

УДК 539.89

© 1992

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ KCl, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

С. Н. Вальковский, В. Н. Ерофеев, Г. И. Персада, Е. Г. Понятовский

Изучено влияние на структуру кристаллов KCl всестороннего гидростатического давления сжатия вплоть до давлений, приводящих к фазовому переходу  $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2$ . Показано, что структура кристалла изменяется как в результате прямого и обратного переходов  $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2$ , так и после их завершения вследствие процессов возврата и рекристаллизации. В соответствии со структурными превращениями изменяются и механические свойства кристалла — в результате фазового перехода происходит резкое упрочнение материала (фазовый наклеп), в процессе рекристаллизации материал разупрочняется.

При нормальных условиях большинство щелочно-галогидных кристаллов (ШГК) имеет решетку типа NaCl (фаза  $\beta_1$ ) и только некоторые галогиды цезия (CsCl, CsBr, CsI) кристаллизуются в структуру CsCl (фаза  $\beta_2$ ). При повышении давления может происходить обратимое полиморфное превращение  $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2$ .<sup>1</sup> Галогиды калия претерпевают переход  $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2$  при давлениях  $p \approx 20 \div 40$  кбар [3-8].

Переход  $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2$  сопровождается объемными изменениями. Эти изменения связаны с отношением ионных радиусов катионов и анионов в элементарной ячейке; для галогенидов калия изменение объема составляет 10—12 % [1, 8]. Можно ожидать, что столь значительные изменения объема должны оказывать сильное влияние на структурное совершенство кристалла и тем самым на его механические свойства. Однако в работах, посвященных исследованию фазового перехода  $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2$  в ШГК, изменения дефектности структуры и механических свойств не рассматривались.

В данной работе такие исследования проведены на кристаллах KCl.

### 1. Методика эксперимента

Образцы для испытаний выкалывались по плоскостям спайности {100} в виде прямоугольных призм из одного кристалла KCl. В исходном состоянии кристалл имел блочную структуру (средний размер блоков  $2 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>) с плотностью отдельных дислокаций внутри блоков  $\rho \approx 10^5$  см<sup>-2</sup>. Содержание примесей соответствовало обычным кристаллам, выращенным из расплава на воздухе из сырья квалификации ОСЧ. Известно [9], что в таких кристаллах присутствуют как основные (в концентрациях  $10^{-2}$ — $10^{-4}$  %) три группы примесей:

<sup>1</sup> В [1] фаза высокого давления NaI идентифицирована как GeS-структура (искаженная модификация NaCl) подобно тому, как это наблюдалось при фазовых переходах в соединениях IV—VI групп [2].

двухвалентные катионы (в основном  $\text{Ca}^{2+}$ ), образующие с катионными вакансиями дипольные комплексы; изоморфные основному веществу ионы щелочных металлов и галогидов (например,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Br}^-$ ); кислородсодержащие примеси и комплексы (прежде всего  $\text{OH}^-$ ). Предел текучести таких кристаллов  $\approx 0.1$  кг/мм<sup>2</sup>.

Обработка давлением всестороннего сжатия осуществлялась при комнатной температуре в барокамере в бензине в качестве передающей среды. Часть образцов подвергалась давлению  $p=18.5\div 19$  кбар ниже фазового перехода, другие образцы подвергались давлению  $p=21\div 21.5$  кбар выше перехода. Фазовое превращение, которое фиксировалось по резкому изменению объема, происходило при  $p=20.3\pm 0.2$  кбар.

Структура образцов, обработанных давлением, определялась с помощью рентгенограмм, полученных методами Лауэ и ШРП, избирательного химического травления (в качестве травителей использовались метиловый спирт с 5%-ной добавкой метанола, насыщенный  $\text{PbCl}_2$ , и 90%-ный водный раствор этиленгликоля).

Механические свойства исследовались с помощью измерений предела текучести  $\sigma_T$  по кривым деформации сжатия  $\sigma-\epsilon$  (испытания проводились при комнатной температуре на машине «Instron» при скорости движения пуансонов машины 100 мкм/мин) и микротвердости (на приборе ПМТ-3).

Термообработка осуществлялась на воздухе в печи сопротивления в указанных ниже режимах.

## 2. Структурные изменения

Образцы, подвергнутые гидростатическому давлению  $p=18.5\div 19$  кбар ниже фазового перехода, сохраняли монокристалличность, но плотность дислокаций в них возрастала более чем на порядок величины (до  $\rho \geq 10^6$  см<sup>-2</sup>). Образцы, испытавшие фазовый переход, теряли спайность; в них наблюдались многочисленные структурные изменения: трещины в поверхностном слое, характерный игольчатый поверхностный рельеф, зеренная структура и соседствующие с ней монокристаллические области.

В целом возникающая дефектная структура нестабильна во времени. Игольчатый рельеф, характерный для образцов после снятия нагрузки (рис. 1, а), со временем исчезает. Нередко в образцах обнаруживаются рекристаллизованные области в виде правильных многоугольников размером в 100 мкм и более (рис. 1, б). Игольчатая структура может соседствовать с крупнозеренной структурой (рис. 1, в). Неустойчивая мелкозернистая структура обычно заменяется крупнозеренной (рис. 1, г), которая в конечном счете и представляет собой устойчивую структуру кристалла. Отметим, что главные этапы структурных превращений в кристаллах  $\text{KCl}$ , обусловленных фазовым переходом при высоком давлении, так же как и конкретные примеры зеренных структур, очень похожи на те, что наблюдаются в ЦГК после горячей деформации до больших степеней [10].

На рис. 2 приведены кривые распределения по размерам мелких метастабильных зерен (1) и крупных устойчивых зерен (2);  $n$  — число зерен данного размера,  $N_0 \approx 5 \cdot 10^2$  — полное число измеренных зерен,  $d$  — определенный методом секущих размер мелких  $d_1$  и крупных  $d_2$  зерен.

Таким образом, возникающая в результате фазовых превращений структура в процессе устранения следов наклепа при комнатной температуре проходит ряд стадий. Наиболее характерным (но не единственно возможным, так как имеют значение степень и однородность фазового наклепа) является следующий путь: в течение первых 7—10 суток на инкубационном периоде рекристаллизации в кристалле протекают только незначительные процессы возврата; в дальнейшем скорость первичной рекристаллизации возрастает и, проходя через

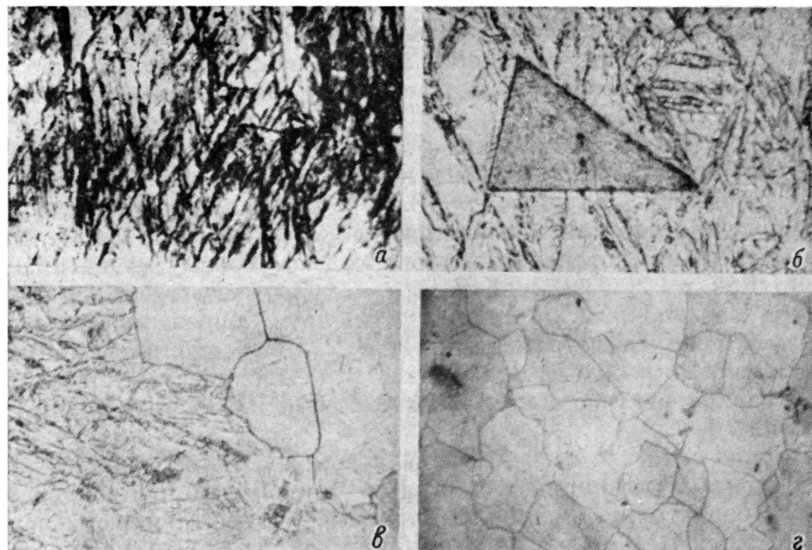


Рис. 1. Микрофотографии поверхности кристаллов КСl после обработки высоким давлением. а — игольчатый рельеф, б — рекристаллизованные области правильной геометрической формы, в — игольчатый рельеф и крупнозеренная структура, г — мелкозеренная и крупнозеренная структуры.

максимум, снова падает (через 10—15 суток); после этого образованная структура изменяется под действием более медленных процессов собирательной и вторичной рекристаллизации.

Указанные структурные превращения протекают неодинаково в объеме образца. Сразу же после фазового перехода наблюдается отличие между приповерхностным слоем и внутренней частью кристалла, на поверхностный слой имеет более грубый рельеф скола.

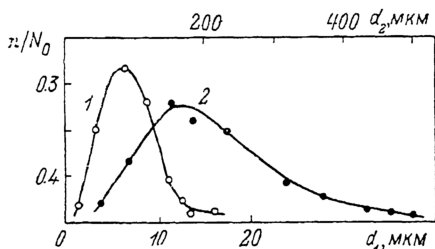


Рис. 2. Распределение зерен по размерам в процессе рекристаллизации.

### 3. Механические свойства

Структурные превращения, проходящие в кристалле КСl в результате фазового перехода и в процессе дальнейшей рекристаллизации, определяют его механические свойства. На рис. 3 приведены временные зависимости предела текучести  $\sigma_T$  для образцов разного размера (штриховой линией отмечен уровень  $\sigma_T = 0.1$  кг/мм<sup>2</sup> в исходном материале). Зависимость  $\sigma_T(t)$  имеет вид кривой сигмаидального типа. Известно [11], что такого типа зависимость характерна для изменения во времени скорости рекристаллизации. Показательно, что предел текучести изменяется во времени точно так же, как и структура кристалла: в течение первых 7—10 суток остается постоянным, далее его значение резко падает, а после 25—30 суток со времени фазового перехода начинается слабое уменьшение  $\sigma_T$ . После 90 суток старения (наибольшее время в наших исследованиях)  $\sigma_T$  остается значительно выше, чем у исходного материала.

Особенно велико остаточное упрочнение в крупных образцах (поперечное сечение  $10 \times 10$  мм, остаточное значение предела текучести  $\sigma_T = 3$  кг/мм<sup>2</sup>; кривая 1). Образцы с поперечным сечением  $6 \times 6$  мм (кривая 2) и  $4 \times 4$  мм (кривая 3) разупрочняются быстрее и имеют значения остаточного предела текучести 1.7 и 0.7 кг/мм<sup>2</sup> соответственно.

Аналогичные результаты демонстрируют измерения микротвердости: обработка давлением ниже фазового перехода не изменяет микротвердость кристаллов KCl; после приложения давления выше фазового перехода микротвердость возрастает вдвое, в дальнейшем ее значение на внешней поверхности образца снижается до исходной величины (примерно через 20 суток), тогда как микротвердость внутренней части образца остается повышенной (на 20—30 %).

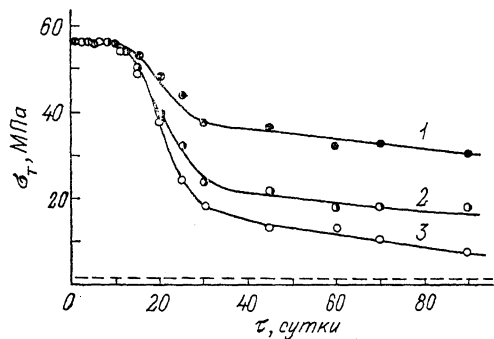


Рис. 3. Зависимость предела текучести кристаллов KCl, прошедших фазовый переход при высоком давлении, от времени с момента перехода.

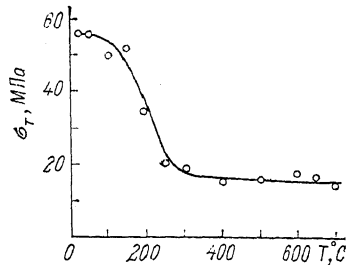


Рис. 4. Зависимость предела текучести кристаллов KCl, прошедших фазовый переход при высоком давлении, от температуры отжига.

При повышении температуры процессы структурных превращений и изменения пластических свойств резко ускоряются. На рис. 4 представлены данные зависимости предела текучести от температуры отжига (продолжительностью 1 ч). Видно, что в интервале температур 150—300 °C величина  $\sigma_T$  резко падает. Этот излом на кривой  $\sigma_T(t)$  можно приписать отжигу точечных дефектов [11—13]. В частности, характер зависимости  $\sigma_T(t)$ , полученный в [12] на облученных кристаллах LiF с радиационными дефектами и в [13] на кристаллах KCl, обработанных ультразвуком, качественно совпадает с данными рис. 4.

Полученные экспериментальные данные показывают, что фазовый переход в кристалле KCl при высоком давлении протекает по мартенситному механизму, что согласуется с выводом работы [6]. Изменение объема, появление рельефа на поверхности, повышение прочности — все эти черты мартенситных превращений в металлах и сплавах присущи и полиморфному превращению в KCl.

Структура кристалла изменяется как в результате прямого  $\beta_1 \rightarrow \beta_2$  и обратного  $\beta_2 \rightarrow \beta_1$  переходов, так и после их завершения вследствие процессов возврата и рекристаллизации.

На всех этапах структурных превращений дефекты, возникающие при фазовом наклепе, определяют механические свойства кристалла. Результаты исследований свидетельствуют, что наибольший вклад в упрочнение вносят точечные дефекты.

#### Список литературы

- [1] Yagi T., Suzuki J., Akimoto S. // J. Phys. Chem. Solids. 1983. V. 44. N 2. P. 135—140.
- [2] Кабарина С. С., Серебряная Н. Р., Верещагин Л. Ф. // ФТТ, 1968. Т. 10. № 3. С. 733—739.

- [3] Adams L. H., Davis B. L. // Proc. Nat. Ac. Sci. USA. 1962. V. 48. N 6. P. 982—989.
- [4] Kennedy G. C., La Mory P. N. // J. Geophys Res. 1962. V. 67. P. 85.
- [5] Bassett W. A., Takahashi J., Mao H. K., Weaver J. S. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. N 1. P. 319—325.
- [6] Лившиц Л. Д., Рябинин Ю. Н., Ларионов Л. В., Зверев А. С. // ЖЭТФ. 1968. Т. 55. № 4 (10). С. 1173—1185.
- [7] Vaidya S. N., Kennedy G. C. // J. Phys. Chem. Solids. 1971. V. 32. N 5. P. 951—964.
- [8] Demarest H. H. (Jr.), Cassell C. R., Jamieson J. C. // J. Phys. Chem. Solids. 1978. V. 39. N 11. P. 1211—1215.
- [9] Воска Р., Ерофеев В. Н. // Конспект лекций 4-й Международной школы специалистов по росту кристаллов. Ч. 2. Суздаль, 1980. 271 с.
- [10] Вальковский С. Н., Горбунов А. В., Ерофеев В. Н. // Препринт ИФТТ АН СССР. Черноголовка, 1983. 33 с.
- [11] Горелик С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1978. 568 с.
- [12] Pratt P. L., Harrison R. P., Newey C. W. // Diss. Farad. Soc. 1964. V. 38. P. 211.
- [13] Борисенко Е. Б., Ерофеев В. Н., Кистерев Э. В. // Препринт ИФТТ АН СССР. Черноголовка, 1989. 16 с.

Институт физики твердого тела РАН  
Черноголовка  
Московская обл.

Поступило в Редакцию  
4 марта 1991 г.