

УДК 539.89

© 1992

ВЛИЯНИЕ ОБРАТИМОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ KCl—KBr

С. Н. Балякин, В. Н. Ерофеев, Г. И. Пересада

Изучено влияние обратимого фазового перехода под высоким давлением на микроструктуру и механические характеристики кристаллов твердых растворов KCl—KBr. Показано, что указанная обработка приводит к образованию мартенситной микроструктуры в исходно монокристаллических образцах и к значительному повышению их предела текучести. Последующее старение при комнатной температуре приводит к рекристаллизации мартенситной микроструктуры с образованием поликристалла и к снижению предела текучести.

Исследования кинетики обратимого фазового перехода $V1 \rightleftharpoons V2$ под высоким давлением в кристаллах KCl показали [1], что этот переход протекает по мартенситному механизму. Указанный механизм перехода, а также значительное изменение объема, сопровождающее переход из решетки типа NaCl в решетку типа CsCl и обратно (для KCl эта величина равна 12% [2]), должны приводить к заметному изменению микроструктуры и некоторых физических свойств кристаллов, претерпевших этот переход.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния обратимого фазового перехода под высоким давлением в монокристаллах твердых растворов KCl—KBr на микроструктуру и механические характеристики, а также их эволюцию во времени.

1. Методика эксперимента

Исходным материалом для исследования служили монокристаллы KCl—KBr, выращенные методом Чохральского на воздухе из сырья марки ОСЧ. Для обработки из ростовых буль выкальвались образцы размерами $3 \times 3 \times 8$ и $10 \times 10 \times 25$ мм, первые из которых использовались затем для механических испытаний, а вторые — для исследования микроструктуры. Образцы подвергались обработке давлением в камере, где в качестве передающей давление среды использовался бензин. Согласно различным данным, при комнатной температуре давление начала перехода $V1 \rightarrow V2$ в KCl лежит в интервале 1.93—2.09 ГПа [1, 3, 4], а в KBr эти значения составляют 1.77—1.80 ГПа [4, 5]. В то же время исследование перехода $V1 \rightarrow V2$ на твердых растворах KCl—RbCl [1] показало, что значения давления начала прямого и обратного перехода монотонно зависят от состава твердого раствора. Поэтому мы предполагали, что значения давления начала прямого перехода в монокристаллах KCl—KBr лежат в интервале 1.80—2.05 ГПа. Поскольку на механизм перехода $V1 \rightarrow V2$ влияют различные факторы (структурное состояние образцов, температура, скорость изменения давления [1]), для получения сравнимых результатов все опыты проводились с монокристаллами при комнатной температуре, а скорость подъема и снижения давления

была постоянной. Во всех экспериментах давление поднимали до 2.20 ГПа и выдерживали 10 мин, что позволяло достигать примерно одинаковой степени превращения в образцах.

Механические характеристики обработанных кристаллов определялись по значениям предела текучести σ_T из диаграмм напряжение—деформация при одноосном сжатии образцов со скоростью $2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а также по значениям микротвердости.

Структурные исследования проводились рентгеновскими методами и с помощью избирательного химического травления поверхности образцов.

2. Результаты и обсуждение

Для образцов KCl—KBr с концентрациями менее 20 мол.% KBr и более 85 мол.% KBr, претерпевших превращение $V1 \rightleftharpoons V2$, характерны легкая матовость, наличие микротрещин на поверхности и небольших трещин в объеме. В первые 2—3 дня после обработки образцы можно расколоть по плоскостям спайности (100). Затем это свойство утрачивается. Вместе с тем в образцах разных концентраций наблюдается некоторое различие микроструктур. На рис. 1 показаны картины травления поверхности обработанных кристаллов чистых KCl (а), содержащих 6.5 мол.% KBr (б) и 13.5 мол.% KBr (в). Травление проводилось после споллирования 2 мм поверхностного слоя. Как видно из рис. 1, при увеличении концентрации KBr в твердом растворе получаемая в результате обработки микроструктура близка к мартенситной. Для чистого KCl можно наблюдать только следы мартенситной структуры, которая полностью релаксировала с образованием мелкозеренной структуры с размером зерен 10—40 мкм. Наблюдаемое различие может быть обусловлено большей нестабильностью мартенситной структуры в чистых кристаллах по сравнению с твердыми растворами. Вполне вероятно, что различие может приобретаться в процессе обработки давлением за счет снижения значения давления полного перехода $V1 \rightarrow V2$ с ростом концентрации KBr.

Образцы средних концентраций (20 мол.% $< C_{\text{KBr}} < 85$ мол.%), претерпевшие превращение $V1 \rightarrow V2$, становятся непрозрачными в видимой области спектра, не имеют спайности и содержат микротрещины на поверхности, которые также наблюдались для слабоконцентрированных кристаллов. Рентгеновские исследования показали, что они представляют собой поликристаллы с разориентированными зернами.

Испытания на сжатие обработанных давлением образцов показали, что обратимый переход $V1 \rightarrow V2$ повышает предел текучести кристаллов твердых растворов. На рис. 2 приведена зависимость предела текучести от состава твердого раствора до и после обработки. Измерения микротвердости H образцов, претерпевших обратимый переход, проводились на сколотой или споллированной поверхности. Они показали, что измеренные значения H практически соответствовали значениям исходных монокристаллов.

В процессе хранения обработанных высоким давлением кристаллов происходило существенное изменение полученной мартенситной микроструктуры. Через месяц KCl представляет собой поликристалл с размером зерна от 10—50 мкм вблизи поверхности до 70—700 мкм в объеме образца. Сами зерна в то же время обладают внутренней субструктурой в виде полос с периодом в одном направлении 0.9—1.0 мкм и размером в перпендикулярном направлении до 10—20 мкм (рис. 3, а). В некоторых зернах субструктура представляет собой примерно равноосный рельеф с периодом около 1 мкм. Полученную субструктуру нельзя связать с разной скоростью растворения различных кристаллографических плоскостей при травлении, в результате чего на произвольно ориентированных плоскостях может выявляться огранка. В работе [6] на примере NaCl показано,

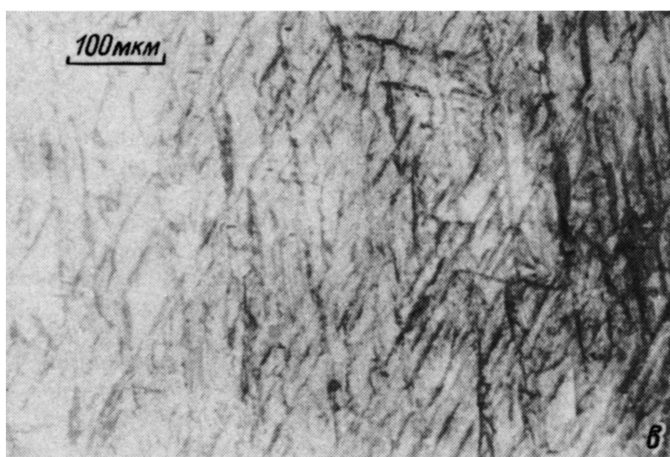
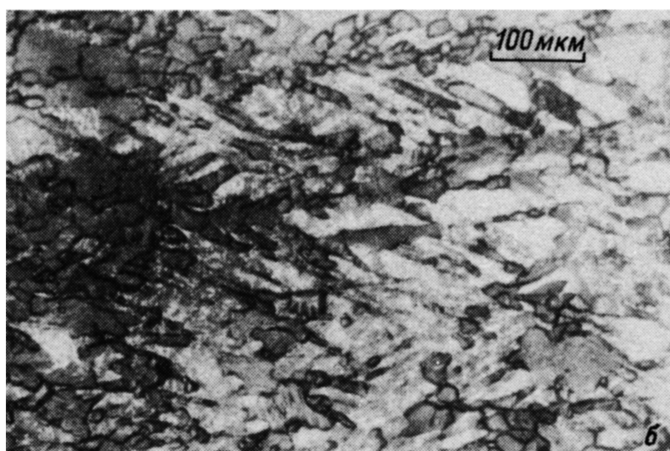


Рис. 1. Поверхности травления кристаллов КСl—КВг, претерпевших обратимый фазовый переход.
а — чистый КСl, б — 6.5 мол.% КВг, в — 13.5 мол.% КВг.

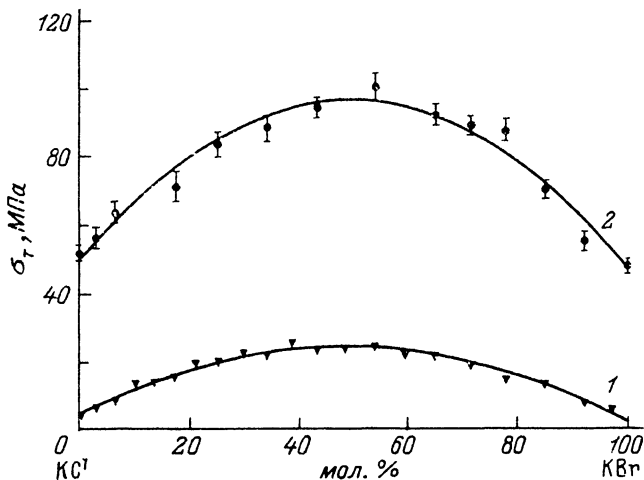


Рис. 2. Зависимость предела текучести кристаллов KCl—KBr от состава.
1 — исходные, 2 — после обратимого фазового перехода.

что скорости растворения в метиловом спирте одинаковы для плоскостей (100), (110) и (111). Более убедительным может выглядеть объяснение, связанное с наличием остаточных внутренних напряжений в зернах. Хорошо известно, что скорость растворения повышается с ростом внутренних напряжений, и на этом эффекте основывается выявление дислокаций с помощью химического травления. В частности, для металлов эта скорость может в несколько раз превышать нормальную при величине внутренних напряжений, близких к пределу пропорциональности [7]. Через 8 месяцев в KCl выявляются зерна с размером 0.2—0.9 мм без внутренней субструктуры.

Для твердых растворов с содержанием 6.5 моль.% KBr через месяц после обработки на поверхности еще могут сохраняться следы мартенситной структуры. Основная часть образца имеет поликристаллическую структуру с размером зерен от 30 мкм вблизи поверхности до 250 мкм в глубине. Как и для чистого KCl, зерна имеют внутреннюю субструктуру с периодом 1—1.5 мкм. Через 8 месяцев после обработки размер зерна возрастает до 50—400 мкм, а в отдельных зернах сохраняется субструктура с периодом 1.5 мкм, но при этом размер в перпендикулярном направлении уменьшается.

В поверхностном слое обработанных давлением кристаллов твердых растворов с 13.5 мол.% KBr через один месяц старения при комнатной температуре может сохраняться мартенситная структура (рис. 3, б). В то же время рекристаллизация приводит к образованию как крупных зерен с размером 400—600 мкм, так и мелких зерен с размером 20—50 мкм. Зерна имеют внутреннюю субструктуру с периодом 1.8—2.2 мкм. После 8 месяцев старения в образцах выявляются зерна с размером > 2 мм и скопления мелких зерен с размерами 10—20 мкм, внутри которых сохраняется внутренняя субструктура с периодом 0.8 мкм.

Одновременно с исследованием микроструктуры проводились измерения механических характеристик кристаллов в процессе их хранения при комнатной температуре. На рис. 4 приведены данные изменения предела текучести обработанных образцов в течение первых 35 суток. Как видно, за первые 5—7 суток происходит заметное снижение предела текучести, после чего скорость снижения предела текучести становится существенно меньше. Величина упрочнения через 10 суток составляла приблизительно 70% от первоначального.

Приведенные результаты позволяют сделать выводы, что обратимый фазовый переход B1→B2 в твердых растворах KCl—KBr, протекающий по мартенситному

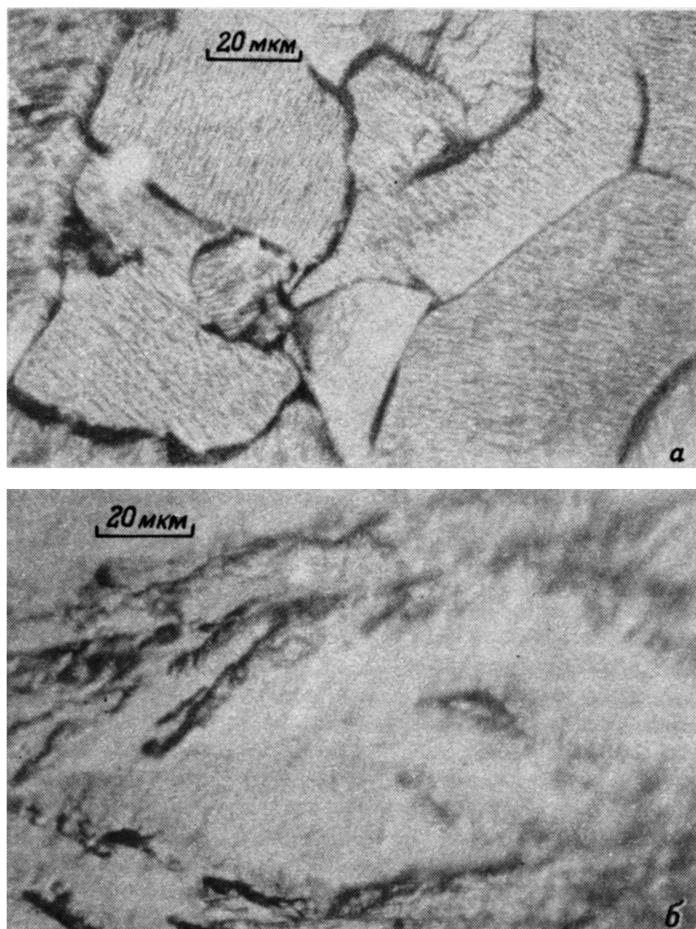


Рис. 3. Поверхности травления образцов KCl (а) и KCl—13.5 мол.% KBr (б), претерпевших обратимый фазовый переход, через один месяц старения при комнатной температуре.

механизму, приводит к образованию мартенситной микроструктуры в исходно монокристаллических образцах и к значительному повышению их прочности. На характер получаемой структуры значительно влияют состав твердого раствора и условия обработки высоким давлением. Аналогично тому, как это наблюдается в сталях, мартенситная микроструктура резко повышает прочность материала за счет ее сопротивления пластической деформации. Рентгеновские исследова-

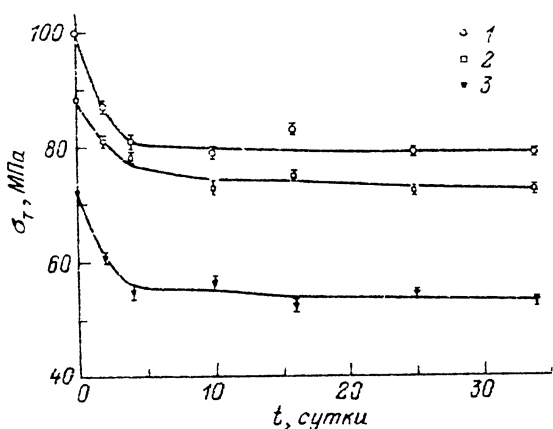


Рис. 4. Зависимость предела текучести кристаллов KCl—KBr, претерпевших обратимый фазовый переход, от времени старения при комнатной температуре.

KBr (мол.%): 1 — 54.0, 2 — 34.0, 3 — 13.5.

дования показали отсутствие расслоения твердых растворов после обработки высоким давлением и, следовательно, отсутствие вклада дисперсионного твердения в увеличение прочности. Получаемая структура является нестабильной при комнатной температуре. Процесс распада мартенсита начинается сразу после обработки и заключается в зарождении и росте зерен при заметном снижении предела текучести. Кинетика старения при комнатной температуре, отражаемая кривыми зависимости предела текучести от времени, имеет вид, характерный для процессов рекристаллизации мартенсита в сталях. Исследования микроструктуры и механических характеристик после трех лет хранения обработанных образцов показали, что на определенной стадии поликристаллическая структура стабилизируется, а предел текучести остается более высоким по сравнению с исходными кристаллами и для средних концентраций составляет 40—50% от максимального упрочнения.

Список литературы

- [1] Лившиц Л. Д., Рябинин Ю. Н., Ларионов Л. В., Зверев А. С. // ЖЭТФ, 1968. Т. 55. № 4 (10). С. 1173—1185.
- [2] Kennedy G. C., La Mori P. N. // J. Geophys. Res. 1962. V. 67. P. 851—859.
- [3] Weir C. E., Piermarini G. J. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1964. V. 68A. P. 105—111.
- [4] Vidya S. N., Kennedy G. C. // J. Phys. Chem. Solids. 1971. V. 32. N 2. P. 951—964.
- [5] Pistorius C. W. F. T. // J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 26. N 6. P. 1003—1011.
- [6] Баранова Г. К., Надгорный Э. М. // Кристаллография. 1972. Т. 17. № 4. С. 875—879.
- [7] Акимов Г. В. Теория и методы исследования коррозии металлов. М.; Л.: Изд. АН СССР, 1945.

Институт физики твердого тела
РАН
Черноголовка
Московская обл.

Поступило в Редакцию
21 ноября 1991 г.
В окончательной редакции
13 января 1992 г.