

Влияние влажности и температуры выдержки в диапазоне от -13 до $+60^\circ\text{C}$ на рекристаллизацию и старение пластически деформированных кристаллов KCl, содержащих стронций

© 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 27 января 2004 г.)

Рассмотрено влияние влажности и температуры в интервале от -13 до $+60^\circ\text{C}$ на процессы рекристаллизации и старения при выдержке после пластической деформации кристаллов KCl, легированных $0.06 \text{ wt}\% \text{ Sr}$, представляющих собой в исходном состоянии пересыщенный твердый раствор. Обнаружено, что присутствие воды увеличивает скорости зарождения и роста зерен двойниковых по отношению к исходному монокристаллу ориентаций. Установлено, что в присутствии паров воды при старении этих кристаллов по границам рекристаллизованных зерен и краям трещин образуется кристаллогидрат хлорида стронция $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, что приводит не только к снижению прироста твердости, приобретенного за счет пластической деформации, но и к разрушению. Обнаружено, что изменение температуры выдержки в интервале от -13 до $+25^\circ\text{C}$ оказывает существенно более слабое влияние на скорость рекристаллизации и поведение при выдержке, чем наличие избыточной влаги. Показано, что наиболее устойчивая в течение всего времени выдержки при температурах в интервале от -13 до $+25^\circ\text{C}$ структура и присущие ей свойства проявляются и после деформации при условии, что при последеформационной выдержке кристаллов в них сохраняется состояние пересыщенного твердого раствора. Обсуждаются возможности создания условий длительного сохранения высокой твердости в деформированных кристаллах за счет дополнительной последеформационной обработки.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку данной работы (грант № 01-02-16476).

В ряде работ [1–7] было обнаружено, что кинетика рекристаллизации и процессы старения в щелочно-галлоидных кристаллах (ЩГК), легированных солями двухвалентных металлов, оказываются существенно различными для разных концентраций и условий легирования, деформации или обработки высоким давлением. Было показано, что повышенную прочность, приобретенную за счет пластической деформации монокристаллов легированного стронцием KCl, можно сохранять более года и эта возможность во многом определяется соотношением скорости старения и скорости миграции границ зерен при рекристаллизации [4,7]. Следует отметить, что обычные времена деградации повышенной твердости ЩГК составляют 2–3 месяца после пластической деформации.

Помимо роста зерен при рекристаллизации, ведущего к снижению прочности, существуют и другие факторы, препятствующие длительному использованию конструкционных изделий из ЩГК в лазерной оптике. Среди них одним из наиболее серьезных является гигроскопичность большинства ЩГК [8].

Адсорбция влаги из окружающей среды приводит к увеличению коэффициента поглощения, измеренного на длине волны ИК-лазера $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ в поверхностном деформированном слое кристаллов KCl [9], за счет вклада, вносимого ионами гидроксила, часто присутствующими в ЩГК в составе комплекса, содержащего OH^- в положении аниона в решетке, катион и вакансии [10]. Контакт с водой может приводить к ухудшению не

только оптических, но и механических характеристик, вплоть до разрушения кристаллов. В данной работе мы рассматриваем ряд вопросов, связанных с тем, каким образом вода из газовой фазы взаимодействует с деформированными ЩГК и можно ли избежать ее пагубного влияния на свойства этих кристаллов или хотя бы уменьшить его.

Кроме того, в настоящей работе исследуется влияние температуры последеформационной выдержки на структуру и свойства деформированных кристаллов, а именно выясняется, как сказывается снижение температуры выдержки в интервале от $+60$ до -13°C на процессах старения и роста зерен и микротвердости кристаллов KCl, содержащих стронций.

1. Материалы и методика

Исследованы образцы монокристаллов KCl, выращенных из расплава по методу Чохральского. Результаты химического анализа образцов, приведенные в [4], свидетельствуют о том, что уровень каждой из контролируемых примесей в них не превышает $10^{-4} \text{ wt}\%$. Для испытаний использовались образцы размером $3 \times 3 \times 8 \text{ mm}$, выколотые по плоскостям спайности $\{100\}$. Деформация осадкой проводилась на машине Instron со скоростью 0.1 mm/min до степени 70% при температуре 250°C , затем образцы охлаждали, не вынимая из печи, до

комнатной температуры. Текстуальная съемка и съемка картин диффузного рассеяния проводились по методикам, описанным в [3,4]. Съемка прямых полюсных фигур (ПФ) осуществлялась методом Шульца на автоматизированном текстурдифрактометре, максимальный угол наклона составлял 65° . Съемка картин диффузного рассеяния проводилась в условиях, аналогичных съемке ПФ, но с установкой счетчика на угловом расстоянии $1-2^\circ$ от точного положения дифракционного максимума. Дифрактометрическая съемка образцов выполнялась по методике, специально разработанной для проведения фазового анализа слабелегированных монокристаллов, описанной в [7]. Основное отличие данной методики от стандартной состоит в том, что съемка проводится при различных положениях образца по отношению к вектору дифракции (плоскость образца не перпендикулярна вектору дифракции). Фаза идентифицировалась по нескольким линиям, полученным для разных ориентаций образца во время съемки при условии, что положение линии отклоняется от табличного не более чем на 0.4° , а интенсивность линии удовлетворяет критерию $(I_{\max} - I_{\text{back}}) \geq 3(I_{\text{back}})^{1/2}$, где I_{\max} — высота линии в максимуме, а I_{back} — локальный уровень фона. Для выдержки образцов в вакууме проводили откачку форвакуумным насосом, создавая давление в кварцевой ампуле с образцом до 10^{-2} mbar, затем ампулу запаивали. Для создания атмосферы насыщенного водяного пара образцы помещались в плотно закрытый сосуд рядом со стаканом с водой при температуре $+25^\circ\text{C}$ либо в закрытую камеру со льдом при температуре -13°C . Для измерения доли рекристаллизованных зерен и их размеров применялись стандартные металлографические методики (см. [3,4]).

2. Результаты и обсуждение

Прежде чем приступить к анализу зависимости микротвердости от времени при различных условиях последеформационной выдержки, следует отметить, что величина микротвердости выращенных монокристаллов, как и микротвердость кристаллов сразу после деформации, сильно зависит от скорости охлаждения деформированных образцов. Это обстоятельство связано с различием в состоянии примеси в зависимости от условий термообработки [11]. После выращивания и закалки на воздухе твердость KCl:0.06 wt.% Sr составляет 173 МПа, последующая выдержка монокристаллов при комнатной температуре твердости не меняет. Если монокристалл после отжига при 250°C охладить с печью, его твердость уменьшится до 130 МПа. Если затем деформировать и закалить на воздухе кристалл такого химического состава, твердость увеличится до 193 МПа [13]. Если монокристаллы того же состава деформировать и охладить с печью, не вынимая на воздух, твердость будет несколько выше, чем для отожженного при 250°C монокристалла (рис. 1). Все образцы, исследуемые в данной работе,

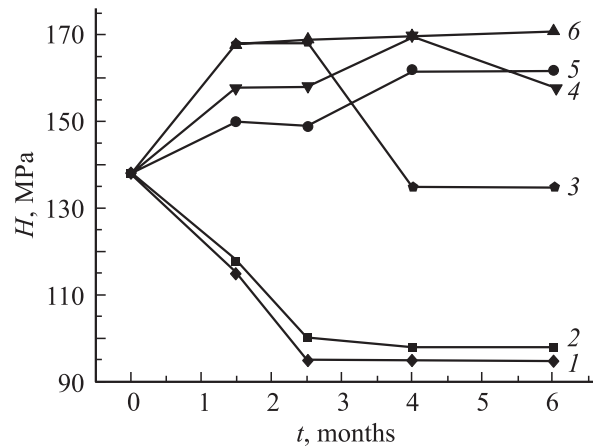


Рис. 1. Зависимость микротвердости от времени выдержки при различных температурах и влажности. 1 — $T = -13^\circ\text{C}$, повышенная влажность; 2 — $T = +20^\circ\text{C}$, повышенная влажность; 3 — $T = +20^\circ\text{C}$, нормальная влажность (относительная влажность воздуха 50%); 4 — после отжига при $T = +60^\circ\text{C}$ в течение 30 min, выдержка при $T = +20^\circ\text{C}$ и нормальной влажности; 5 — $T = -13^\circ\text{C}$, в ампуле при давлении $P = 10^{-2}$ mbar в течение двух месяцев, затем при $T = +20^\circ\text{C}$ и нормальной влажности; 6 — $T = +20^\circ\text{C}$, $P = 10^{-2}$ mbar в течение двух месяцев, затем при $T = +20^\circ\text{C}$ и нормальной влажности.

деформированы при 250°C и затем охлаждены с печью до комнатной температуры.

Рис. 1 демонстрирует изменение микротвердости деформированных образцов при последующей выдержке при разных температурах и влажности. Из этого рисунка видно, что в условиях пониженной влажности (кристалл сразу после деформации был помещен в откачанную ампулу при давлении 10^{-2} mbar) микротвердость образцов растет при последеформационной выдержке. При этом изменение температурного режима от -13 до $+25^\circ\text{C}$ оказывает некоторое влияние на ее абсолютную величину: микротвердость кристаллов, выдержанных при температуре $+25^\circ\text{C}$, оказывается выше примерно на 5%. В кристаллах, отожженных после деформации при $T = +60^\circ\text{C}$ в течение получаса и затем оставленных на воздухе при $+25^\circ\text{C}$, микротвердость также растет со временем выдержки. Для кристаллов, выдержанных без дополнительных обработок при комнатной температуре в условиях воздействия только атмосферной влаги, тенденция микротвердости к росту не столь устойчива: микротвердость растет до значений порядка 170 МПа, а затем начинает снижаться после 2.5 месяцев выдержки и в течение последующих 1.5 месяцев достигает значений, характерных для исходных монокристаллов с данным содержанием стронция. При выдержке кристаллов в условиях повышенной влажности воздуха в интервале температур от $+25$ до -13°C микротвердость начинала заметно уменьшаться уже в первые дни последеформационной выдержки и за 4 месяца снижалась до значений, характерных для чистого монокристалла KCl. Следует отметить, что микротвердость контрольных

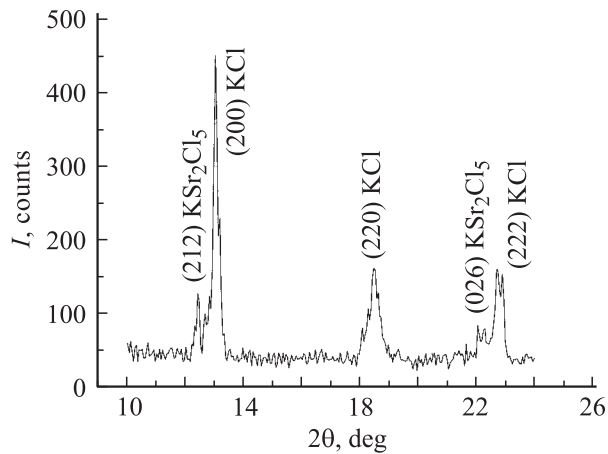


Рис. 2. Дифрактограмма $\text{KCl}:0.06 \text{ wt.}\% \text{ Sr}$ после пластической деформации до 70% при $T = 250^\circ\text{C}$ и выдержки при $T = +3^\circ\text{C}$ в течение шести месяцев.

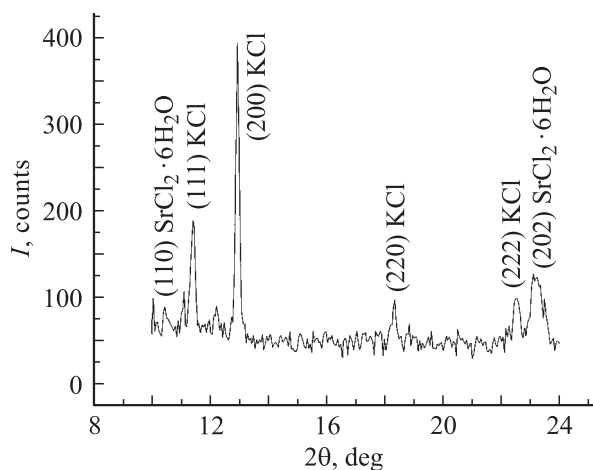


Рис. 3. Дифрактограмма $\text{KCl}:0.06 \text{ wt.}\% \text{ Sr}$ после пластической деформации до 70% при $T = 250^\circ\text{C}$ и выдержки при $T = -13^\circ\text{C}$ в течение трех месяцев, повышенная влажность.

недеформированных монокристаллических образцов с тем же содержанием стронция не менялась в указанном интервале температур ни при выдержке на воздухе, ни в вакууме, ни при повышенной влажности. Таким образом, экспериментальные данные указывают на то, что присутствие влаги оказывает более существенное влияние на микротвердость деформированных монокристаллов хлорида калия, содержащего стронций, чем температура в широком интервале (от -13 до $+60^\circ\text{C}$). Чем меньше влажность, тем выше твердость и тем дольше удастся сохранить ее повышенный уровень, на 30% превышающий уровень твердости кристаллов сразу после деформации (рис. 1). В предыдущих работах нам удалось с помощью специальной методики дифрактометрической съемки [7] проследить за изменением фазового состава образцов после полиморфного превращения под давлением или после пластической деформации и определить, что при выдержке при комнатной температуре

в пластически деформированных при 250°C образцах хлорида калия, содержащих стронций $0.02\text{--}0.06 \text{ wt.}\%$, выделяются частицы фазы KSr_2Cl_5 [4]. В настоящей работе нам удалось, применив ту же методику съемки, выяснить как влияют температурный режим выдержки в интервале от -13 до $+25^\circ\text{C}$ режим влажности на старение образцов состава $\text{KCl}:0.06 \text{ wt.}\% \text{ Sr}$ после пластической деформации при 250°C и медленного охлаждения с печью. Оказалось, что в процессе выдержки образцов при разных температурах в интервале от $+3$ до $+25^\circ\text{C}$ и нормальной влажности в них формируются частицы сложного хлорида калия-стронция, линии которого появляются на дифрактограммах этих образцов после 2.5–3 месяцев выдержки (рис. 2). В то же время на шлифе, параллельном (100), становятся видны в поляризованном свете частицы размером $2\text{--}3 \mu\text{m}$ по границам рекристаллизованных зерен. В кристаллах, выдержанных в условиях повышенной влажности при температурах -13 или $+25^\circ\text{C}$, при старении выделяются частицы, отражения от которых на дифрактограммах дают линии, принадлежащие с наибольшей вероятностью кристаллогидрату хлорида стронция $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3). Межплоскостные расстояния были вычислены на основании данных [12] о структуре и параметрах решетки этого кристаллогидрата. Объемная доля этой фазы, оцененная при условии, что количество стронция в ней не превышает его количества, введенного в образец в виде SrCl_2 , составляет $\approx 0.25\%$. Эта величина хорошо согласуется с измеренным значением объемной доли частиц на шлифе, наблюдаемых с помощью микроскопа в поляризованном свете ($\approx 0.22\%$). Согласно данным [13,14], в системе $\text{SrCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ присутствие кристаллогидрата в интервале температур от -18 до $+60^\circ\text{C}$ возможно в форме $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а при температурах от $+64$ до $+114^\circ\text{C}$ кристаллогидрат хлорида стронция имеет формулу $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На дифрактограммах образцов, выдержанных при -13 и $+25^\circ\text{C}$ в условиях насыщенных паров воды, мы наблюдали линии, принадлежащие $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3). Однако при выдержке в таких условиях линии кристаллогидрата исчезают, когда время выдержки превышает 12 месяцев. По всей вероятности, водный конденсат, количество которого увеличивается со временем выдержки, растворяет расположенные по границам зерен и пор тонкие частицы кристаллогидрата. Вследствие этого при разных температурах образуются жидкий слой солевого раствора либо слой, состоящий из льда и солевого раствора. Последний слой существует, согласно [14], в псевдобинарных системах $\text{KCl--H}_2\text{O}$ и KCl--SrCl_2 при отсутствии растворимости в твердом состоянии вплоть до температур $T \approx -10.6$ и $\approx -18.7^\circ\text{C}$ соответственно. При этом есть все основания полагать, что точка тройной эвтектики находится при еще более низких температурах. На дифрактограммах кристаллов, помещенных сразу после деформации в вакуум (откачанная запаянная ампула при давлении 10^{-2} mbar и температурах -13 или $+25^\circ\text{C}$), при обеих температурах не наблюдалось никаких линий, кроме принадлежащих

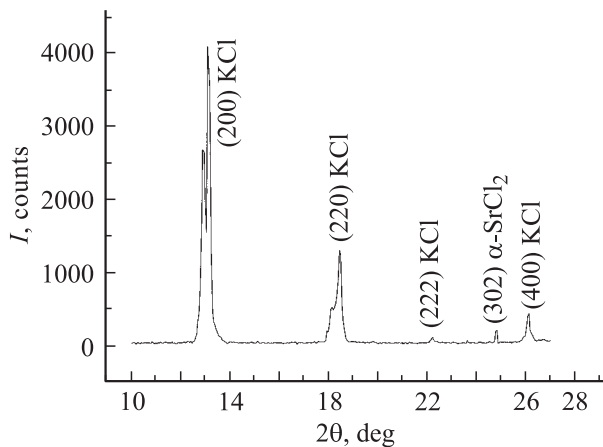


Рис. 4. Дифрактограмма KCl:0.06 wt.% Sr после пластической деформации до 70% при $T = 250^\circ\text{C}$, отжига при $T = +60^\circ\text{C}$ в течение 30 min и выдержки при $T = +20^\circ\text{C}$ и нормальной влажности в течение восьми месяцев.

KCl. В кристаллах, прошедших последеформационный отжиг в течение 30–60 min при температуре 60°C , при последующей выдержке при комнатной температуре на дифрактограммах не фиксировалось никаких дополнительных линий в течение 12 месяцев выдержки; лишь при более длительной выдержке наблюдаются слабые линии, принадлежащие, скорее всего, $\alpha\text{-SrCl}_2$ (рис. 4). Появлению указанных линий предшествует уменьшение микротвердости в этих образцах на 5–6% (рис. 1). Данные рентгеновского дифрактометрического анализа свидетельствуют о том, что присутствие воды оказывает решающее влияние на скорость старения и фазовый состав деформированных монокристаллов KCl:0.06 wt.% Sr. Известно [15], что присутствие паров воды может приводить к распаду твердого раствора (например, в системе непрерывных твердых растворов KCl–KBr, а также в системе NaCl–NaBr). При этом в кристаллах KCl–KBr при выдержке при комнатной температуре в течение года образуются кристаллогидраты нестехиометрического состава (по данным электронной микродифракции), а в системе NaCl–NaBr — стехиометрического состава (что подтверждается рентгеновской дифрактометрической съемкой). В монокристаллах процессы распада твердого раствора с образованием солей калия или натрия и кристаллогидрата происходят в приповерхностном слое толщиной не более $0.04\ \mu\text{m}$, содержащем сорбированную воду [15]. В случае же выдержки деформированных монокристаллов, исследуемых в данной работе, наличие границ субзерен и рекристаллизованных зерен приводит к проникновению воды вглубь с поверхности и ее химическому взаимодействию с кристаллом KCl, содержащим стронций, по всему образцу. Таким образом, если в монокристалле разрушение идет только с поверхности путем растворения кристалла щелочного металла в воде, то в деформированный монокристалл вода проникает по границам и субграницам в

составе кристаллогидрата либо жидкого слоя соляного раствора, приводя к нарушению сплошности кристалла и его разрушению. Очень важно избежать контакта с водой, в особенности на начальном этапе выдержки. Отжиг при сравнительно низких температурах (от $+60$ до $+120^\circ\text{C}$) сразу после пластической деформации, когда не происходит перестройки границ за сравнительно короткие времена отжига [1] и не наблюдается заметного ухудшения механических свойств, вызванных изменением состояния двухвалентных добавок с ростом температуры [11], позволяет зафиксировать структуру деформации и состояние пересыщенного твердого раствора, в том числе за счет осушения кристаллов при отжиге. При выдержке в условиях атмосферной влаги в процессе старения выделяются частицы сложного хлорида калия-стронция, а при повышенной влажности выделяются частицы кристаллогидрата хлорида стронция. Легко заметить, что одновременно с выделением содержащих воду фаз при старении, фиксируемом с помощью рентгеновской дифрактометрии, происходит значительное уменьшение микротвердости деформированных монокристаллов хлорида калия, содержащего стронций.

Очевидно, что изменение свойств деформированных кристаллов при последеформационной выдержке обусловлено как процессами старения, так и процессами возврата и рекристаллизации, которые протекают с различной скоростью, влияя друг на друга при разных температурных режимах и влажности. Так, наибольшая среди исследованных кристаллов скорость роста зерен наблюдалась в кристаллах, выдержанных в условиях повышенной влажности при температуре -13°C . В этом случае в течение первого месяца выдержки происходил быстрый рост зерен двойниковых ориентаций, достигавших в поперечнике $1000\ \mu\text{m}$, затем следовала более медленная стадия миграции большеугловых границ общего типа. Происходящие изменения в зеренной структуре отражаются на ПФ. С течением времени на ПФ {220} появляются максимумы интенсивности, отличные от {110}, отражающие появление новых зерен, но ориентация кристалла остается по-прежнему {100}{001}, т.е. характерной для деформированных монокристаллов [3]. Размеры зерен двойниковых ориентаций в кристаллах, находящихся в условиях повышенной влажности при комнатной температуре, достигали тех же значений, но за 2 месяца, т.е. скорость миграции границ на стадии роста двойников была в 2–2.5 раза меньше. Процессы роста рекристаллизованных зерен при нормальной влажности проходили с близкими скоростями при температурах $+3$ и $+25^\circ\text{C}$. Из рис. 5 видно, что процесс роста зерен замедляется после 2.5 месяцев выдержки, т.е. как раз тогда, когда появляющиеся при старении частицы сложного хлорида калия-стронция (по данным рентгеновской дифрактометрии) выделяются по границам растущих зерен и начинают сдерживать процесс роста этих зерен. Средний размер зерен к этому времени составляет около $50\ \mu\text{m}$. Из того же рисунка видно,

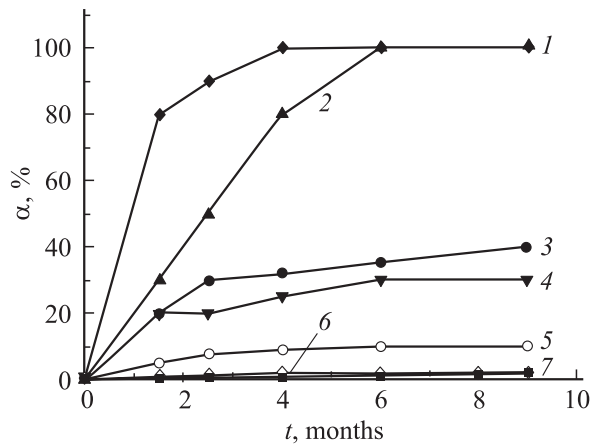


Рис. 5. Зависимость объемной доли рекристаллизованного материала от времени выдержки. 1 — $T = -13^\circ\text{C}$, повышенная влажность; 2 — $T = +20^\circ\text{C}$, повышенная влажность; 3 — $T = +20^\circ\text{C}$, нормальная влажность (относительная влажность воздуха 50%); 4 — $T = +3^\circ\text{C}$, нормальная влажность; 5 — $T = -13^\circ\text{C}$, в ампуле при давлении $P = 10^{-2}$ mbar в течение двух месяцев, затем при $T = +20^\circ\text{C}$ и нормальной влажности; 6 — $T = +20^\circ\text{C}$, нормальная влажность (до начала измерений отжиг при $T = +60^\circ\text{C}$ в течение 30 min); 7 — $T = +20^\circ\text{C}$, нормальная влажность (до начала измерений образец выдержан при $+20^\circ\text{C}$ и $P = 10^{-2}$ mbar в течение двух месяцев).

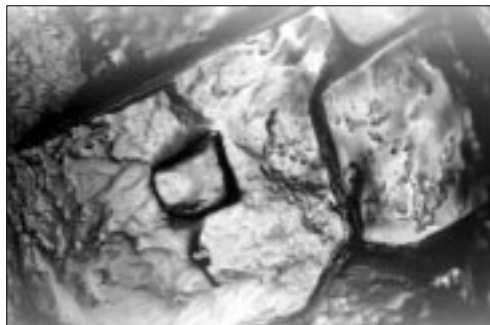


Рис. 6. Микроструктура кристалла $\text{KCl}:0.06 \text{ wt.}\% \text{Sr}$ после пластической деформации до 70% при $T = 250^\circ\text{C}$ и выдержки при $T = +20^\circ\text{C}$ в течение трех месяцев, повышенная влажность ($\times 50$).

что в кристаллах, находящихся в условиях пониженной влажности, рекристаллизация еще более замедлена, чем при нормальной, а тем более при повышенной влажности. На ПФ кристаллов, выдержанных в условиях пониженной влажности, ориентация $\{100\}\langle 001\rangle$ остается устойчивой в течение всего времени выдержки и количество отражений от зерен других ориентаций оказывается существенно меньшим, чем в случае кристаллов, находящихся в условиях повышенной влажности при температурах -13 или $+25^\circ\text{C}$. Сопоставляя эти данные с результатами фазового анализа, легко заметить, что самая низкая скорость рекристаллизации наблюдается в образцах, представляющих собой пересыщенный твер-

дый раствор. Из рис. 1, 5 и данных фазового анализа следует также, что рост микротвердости и сохранение ее на высоком уровне в течение длительного времени после деформации обеспечивается в кристаллах, которые находятся в состоянии твердого раствора. В этом случае, когда скорости рекристаллизации и выделения фаз при старении близки, как в случае кристаллов, выдержанных при комнатной температуре и нормальной влажности, выпавшие частицы сложного хлорида калия-стронция сдерживают рост зерен, позволяя микротвердости оставаться на сравнительно высоком уровне, но ниже, чем для деформированных кристаллов в состоянии твердого раствора. В деформированных кристаллах, находящихся при повышенной влажности во всем исследованном интервале температур (от -13 до $+25^\circ\text{C}$), процессы роста зерен заметно опережают процессы старения, и микротвердость уменьшается с самого начала выдержки, снижаясь до значений, характерных для чистого монокристалла KCl. Кроме того, выделение кристаллогидратов, а затем образование жидкого слоя на границах может приводить к разрушению образцов по границам рекристаллизованных зерен (рис. 6). Следует отметить, что сохранившиеся при выдержке прямые границы двойниковых зерен растравливаются жидкой фазой существенно меньше, чем большеугловые границы общего типа.

Известно, что щелочно-галоидные материалы очень гигроскопичны [8,9]. При выращивании кристаллов из расплава взаимодействие с водой ведет к загрязнению расплава ионами гидроксила, а также соединениями, образуемыми при взаимодействии воды с материалом тигля, например платины [9]. С помощью вакуумной сушилки удается свести содержание сорбированной воды в KCl до уровня $10^{-6}\%$ [9], а обработка расплава потоком газа — галоида HCl — позволяет снизить концентрацию ионов OH^- . Эти меры дают возможность вырастить кристаллы с меньшим содержанием примесей, в том числе окислов, образующихся в результате взаимодействия с водой. Однако, как показывают наши эксперименты, при использовании пластической деформации как способа повышения механической прочности ШГК вода вступает во взаимодействие с деформированным кристаллом, оказывая негативное влияние на его свойства. Она адсорбируется на поверхности и при наличии границ субзерен и зерен проникает в глубь кристалла. Кроме того, как видно из результатов нашего эксперимента, вода способствует ускоренному росту рекристаллизованных зерен (в особенности на начальном этапе роста зерен двойниковых ориентаций по отношению к исходному монокристаллу). Одновременно с этим происходит химическое взаимодействие воды из паровой фазы с легирующими компонентами, в результате чего по границам рекристаллизованных зерен образуются частицы кристаллогидратов, а затем жидкий слой соляного раствора, что ведет к разрушению этих границ. Понижение содержания влаги на начальном этапе выдержки деформированных кристаллов каким-либо способом (на-

пример, за счет их последеформационного отжига при температуре в диапазоне от $+60$ до $+120^{\circ}\text{C}$ или за счет создания условий вакуума в течение 2–3 месяцев после деформации) позволяет сохранить структуру деформации и состояние пересыщенного твердого раствора в деформированных легированных монокристаллах. Таким образом, в течение длительного времени удастся сохранить высокий уровень микротвердости, достигнутый за счет деформации монокристаллов и их последеформационной выдержки. Снижение температуры от $+25$ до -13°C не оказывает заметного сдерживающего влияния ни на скорость миграции границ, ни на диффузию легирующего компонента.

Список литературы

- [1] Е.Б. Борисенко, Б.А. Гнесин, О.О. Лиханова, И.Б. Савченко. ФТТ **37**, 7, 2029 (1995).
- [2] E.V. Borisenko, V.A. Gnesin. *Textur. Microstruct.* **26–27**, 369 (1996).
- [3] Е.Б. Борисенко, Б.А. Гнесин. ФТТ **41**, 2, 259 (1999).
- [4] Е.Б. Борисенко, Б.А. Гнесин. ФТТ **42**, 7, 1261 (2000).
- [5] E.V. Borisenko, V.A. Gnesin. *Proc. of the 1st Joint Int. Conf. on Recrystallization and Grain Growth.* / Ed. G. Gottstein, D.A. Molodov. Springer-Verlag (2001). P. 1391.
- [6] E.V. Borisenko, V.A. Gnesin. *Scripta Mater.* **44**, 923 (2001).
- [7] Е.Б. Борисенко, Б.А. Гнесин. ФТТ **45**, 5, 826 (2003).
- [8] Ю.Р. Закис. Изв. АН СССР. Сер. физ. **29**, 2, 441 (1965).
- [9] С.В. Вальковский, А.В. Горбунов, В.Н. Ерофеев. Влияние примесей на свойства ЩГК, используемых в конструкционной оптике ИК-диапазона. Препринт. Черноголовка (1983). 32 с.
- [10] T.G. Stoebe. *J. Phys. Chem. Sol.* **31**, 6, 1291 (1970).
- [11] P.L. Pratt, R.P. Harrison, C.W.A. Newey. *Disc. Farad. Soc.* **38**, 211 (1964).
- [12] P.A. Agron, W.R. Busing. *Acta Cryst. C* **42**, 141 (1986).
- [13] А.Б. Здановский, Е.Ф. Соловьева, Л.Л. Эзрохи. Справочник по растворимости солевых систем. Т. IV. Госхимиздат, Л. (1963).
- [14] А.И. Киргинцев, Л.Н. Трушникова, В.Г. Лаврентьев. Растворимость неорганических веществ в воде. Химия, Л. (1972). 240 с.
- [15] Л.Д. Григорьева. ДАН **362**, 3, 327 (1998).