

热锻红外激光窗口材料 KCl 的显微结构

邓珮珍 乔景文 钱振英 陈德敏

(中国科学院上海光机所)

提要: 卤化物,特别是 KCl 被认为是高功率激光窗口最佳候选材料。为了研究热锻 KCl 的显微结构稳定性,用化学浸蚀法显示了晶粒间界并用光学显微镜进行了观测。在 KCl 多晶中发现有重结晶不完全、二次再结晶、不均匀的显微结构及室温下晶粒长大等现象。

Microstructure of hot-forged infrared laser window material KCl

Deng Peizhen, Qiao Jingwen, Qian Zhenying, Chen Demin

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

Abstract: Alkali halide materials, with KCl in particular, have been considered as a promising candidate for high energy laser window.

In order to investigate the stability of the microstructure of hot-forged KCl, the grain boundaries were emerged by chemical etching and observed with a microscope, and incomplete recrystallization, secondary recrystallization, inhomogeneous microstructure and grain growth in polycrystal KCl were found.

一、引言

随着高功率激光的发展,对激光窗口材料的要求越来越高。高功率红外系统要求材料的光吸收系数低,约在 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ 厘米⁻¹ 范围内,比一般光学系统的要求高 2~4 个数量级;要求材料具有高机械强度及高硬度、良好的热性能、化学稳定性、对温度和应力不灵敏等特性。碱金属卤化物晶体在 10.6 微米处透明性能好,易生长成大尺寸的优质单晶,且具有低的光吸收和高的光畸变品质因素。其中 KCl 单晶的吸收系数最低,是 10.6 微

米红外窗口最佳候选材料。但是 KCl 单晶有机械强度很低,容易潮解,需用保护膜等缺点。用辐照、热锻、挤压及有意识地掺杂等方法可以提高卤化物的强度和硬度,理想的锻压可使材料的机械强度提高一个数量级,并达到单晶的光学质量^[2]。但锻压后多晶的显微结构是否稳定是一个极重要的问题,有些多晶块在锻压后并不处于稳定状态,还会发生第二次重结晶、晶粒间界迁移及晶粒长大过程,使已经重结晶的多晶又逐渐回复到单晶状态,这时锻压块不再具有多晶显微结构所提供的高强度等优点。因此测量在不同条

收稿日期:1982年3月29日。

件下得到的锻压块中显微结构及其稳定性,对于获得高质量的红外激光窗口材料来说是极其重要的。我们对现有的热锻纯 KCl 多晶块的观测表明,多晶的转变不完全、晶粒度大小差别很大、存在着二次重结晶及室温下晶粒长大等现象。

二、实验部分

1. 试样来源: KCl 单晶及热锻多晶块均由本所八室 802 组制备。KCl 单晶系用提拉法生长的;热锻多晶 KCl 是将周围匝有铜圈的单晶锭放在热平板间用高压由上向下单向冲击而制成的。热锻温度为 300°C,压力在 20 吨左右,样品减少高度为 60%。

2. 多晶样品晶粒间界的显露:对试样进行较长时间的水磨抛光,力求磨去表面的堆砌层,然后将样品放入浓盐酸中进行化学抛光,时间约 20 分钟。最后放入浸蚀剂(H₂O:HCl=3:1)中浸 2 分钟后取出用滤纸吸干,在光学显微镜下可清晰地看到样品表面的显微结构形貌。

三、观测与讨论

1. 热锻多晶的显微结构

(1) 重结晶与晶粒度

材料中的断裂及形变均由位错控制,抑制位错运动可增高材料的屈服应力以阻止形变,热锻技术的目的是将单晶经过重结晶转变为多晶以抑制位错运动。多晶不仅其屈服应力高于单晶,并具有高的断裂能以控制裂缝的生长及传播。屈服应力一般反比于晶粒度的大小,即晶粒愈小屈服应力愈高。Edwards、Jones 和 Walters^[3]认为在绝大部分晶粒度范围内,屈服应力与晶粒度的倒数成直线关系,而 Petch^[4]则发现屈服应力与晶粒度平方根的倒数成直线关系。

Petch 方程式:

$$\sigma_y = \sigma_0 + KG^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

其中 σ_y 为多晶的屈服应力; σ_0 为与单晶屈服应力有关的常数; K 为常数; G 为晶粒尺寸。

图 1 为 P. F. Becher^[5] 根据 Petch 方程计算 KCl 多晶的屈服应力与晶粒尺寸的关系。Edwards 等和 Petch 所得实验结果虽有所差别,但在屈服应力随晶粒度减小而增高这个结论上是相同的。因此要求寻找合适的工艺条件以便得到有精细晶粒的显微结构,还要求重结晶过程十分充分,晶粒度的尺寸均匀。

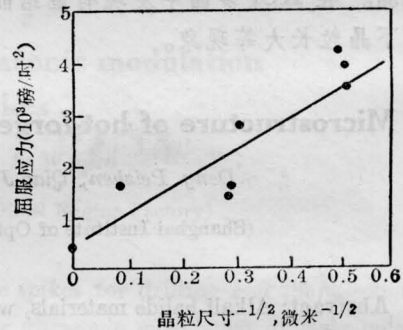


图 1 锻压 KCl 多晶的屈服应力与晶粒尺寸的关系

在我们所观测的 KCl 热锻块中看到其显微结构不够理想,重结晶不完全,且晶粒度大小很不均匀,大多数样品中存在以下几个区域:

1) 具有精细晶粒结构的多晶区:在此区域内重结晶程度较好,见图 2 所示。晶粒度大小在 1.5~15 微米范围内。2) 存在着残余带状结构的不完全重结晶区,见图 3 所示。在此区域内虽有精细的晶粒,其晶粒尺寸在 10 微米左右,但存在明显的带状结构。3) 粗晶粒区:在此区域内主要存在着粗大的晶粒,其晶粒尺寸约数十到数百微米不等,其中还嵌有一些细小的晶粒,见图 4 所示。4) 高度形变区:在此区域内虽有由于高度形变所形成的滑移带,但还未纽结成可以辨认的晶粒间界和形成亚晶粒,见图 5 所示。5) 二次重

结晶：一般易在退火过程中出现，即在退火时，若干晶粒开始吞并它邻近的晶粒而显著地长大，最后达到的晶粒大小比原来平均的晶粒度大许多，这就是二次重结晶或称之为晶粒粗化。热锻样品要求在热锻后迅速从高

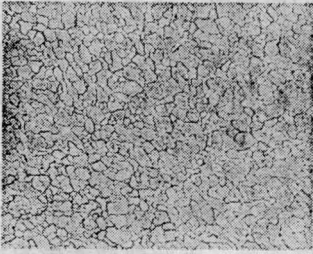


图2 具有精细晶粒的显微结构
(放大 300 倍)
(晶粒尺寸在 1.5~15 微米范围内)

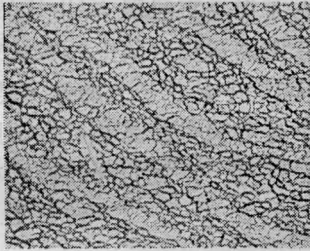
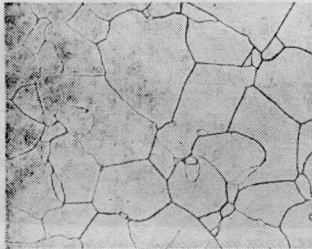


图3 具有残余带状结构的不完全重结晶区(放大 300 倍)



晶粒尺寸从数十到数百微米不等
(放大 500 倍)



在大晶粒中还嵌有很小的晶粒
(放大 50 倍)

图4 热锻 KCl 多晶样品中的粗晶粒区

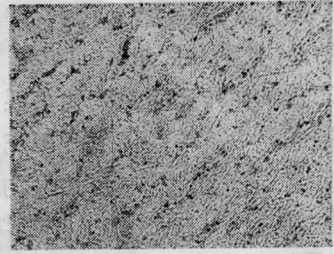
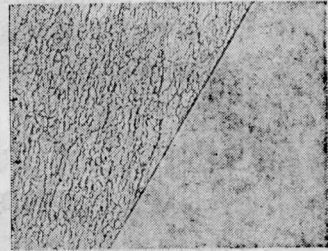
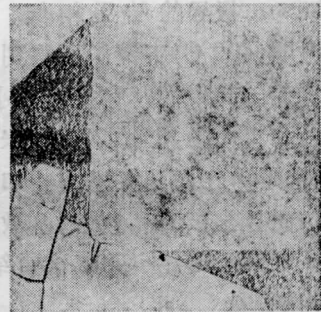


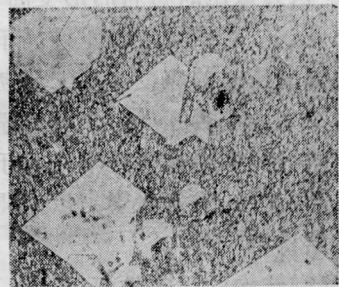
图5 热锻 KCl 中的高度形变区所形成的滑移带(放大 50 倍)



放大 100 倍



放大 10 倍



放大 10 倍

图6 热锻 KCl 多晶样品中的二次重结晶

温冷却下来以保持其显微结构，我所目前制备样品时，虽然亦在热锻后立即断电企图使其迅速冷却，但由于其锻压装置保温较好，使

样品相当于经历了退火过程,因此,普遍存在着二次重结晶,见图 6 所示。

(2) 工艺条件与显微结构的关系

在热锻过程中,单晶能否经历充分的重结晶过程而全部转变成具有精细而均匀晶粒的显微结构,与所采用的工艺条件密切相关。

1) 与锻压应力有关:锻压应力与晶粒度成反比关系,锻压应力愈大则晶粒度愈小。

2) 与锻压温度有关:当热锻温度高于材料的延性-脆性转变温度时,可使材料充分重结晶或多边化。R. H. Anderson^[6]报导了CaF₂晶体在550~1000°C范围内热锻所得的结果。指出温度较低时锻压可以得到细晶粒的显微结构,但易出现裂纹;在较高的温度(900°C)下锻压可得到无裂缝但晶粒尺寸很大的多晶。F. Becher^[5]所做关于KCl的实验与Anderson报导的结果相似。当KCl在较高的温度(400°C)下锻压所得到的显微结构很不均匀,其中同时存在着很小的晶粒(约数微米)和粗大的晶粒(200微米);在较低的温度(150°C)下锻压并迅速冷却可以得到比较均匀而且很细的晶粒(约5微米)。在低于130°C时锻压可减少第二次重结晶,但碰到破裂问题。

3) 与形变高度的减少程度有关: B. G. Koopke^[7]认为锻压时材料的形变高度应减少至70~80%,否则可能使重结晶不完全。

其他如锻压时的应变速率、最初晶体的定向、样品表面有否经过严格的光学加工等都对锻压块的显微结构有影响,对于这些工艺条件都需作进一步的探索,以期得到较理想的显微结构。

2. 显微结构的稳定性

单晶经过热锻工艺可转变为多晶而提高材料的强度和硬度。但如果多晶的显微结构不稳定,则可能经历第二次重结晶、晶界迁移及晶粒长大过程回复到单晶状态而使锻压块质量变坏,因此研究多晶显微结构的稳定性也是非常重要的。

麦克林^[8]指出:在二维空间中,相应于平衡状态的晶粒形状其平均边数为六,即相邻两边夹角为120°,当晶粒间接合角度未达平衡数字时,则通过晶粒长大来实现。晶粒长大是通过晶界迁移实现的,晶粒间界一般是向着它曲率中心的方向迁移,而大晶粒表面为了与邻近晶粒的面交于平衡角度,因此在外法线上呈凹陷状,所以在晶粒长大过程中,小晶粒往往被大晶粒吞并。所测的热锻KCl中晶粒形状都很不规则,其晶界能高而不稳定,加上内部残余应力的释放也为晶界迁移提供能量,因此即使在室温下为达到能量最低,也发生晶界的迁移及晶粒长大,退火过程中的晶粒长大即二次重结晶。

我们有意识地将热锻KCl样品在室温下放置一段时间以观察其中晶粒长大。实验证明热锻KCl中晶粒长大的速度是很快的,有些情况下这些长大的晶粒可吞并原精细晶粒基体的大部分。常见的大晶粒具有直的并

(下转第41页)



(a) 孤立晶粒的长大(放大10倍)



(b) 几颗孤立晶粒的长大情况(每颗晶粒中间明显的轮廓表明原晶粒的大小,周围出现的较淡轮廓是放置11天后长大的部分)

图 7

衰减比。结果是：加入或未加入畸变板的探测光信号能量分别为 0.293 毫焦耳和 2.56 毫焦耳，衰减比为 8.7 倍。共轭回波情况下，分别为 22 微焦耳和 28 微焦耳，衰减 21%。

由前面的实验表明，我们在 SF₆ 介质和 CO₂ 增益介质中观察到多纵模位相复共轭波。

位相复共轭波反射率的测量，我们采用如下定义：

$$\text{共轭波反射率} = \frac{\text{共轭波的能量}}{\text{信号光的能量}}$$

测量结果见下表。

介质种类及光路布局	共轭波反射率	
	无畸变板	有畸变板
SF ₆ 介质(多模)		4%
CO ₂ 增益介质(多模, 双程)	42%	30%
CO ₂ 增益介质(多模, 三程)	120~130%	120%
CO ₂ 增益介质(单模, 三程)	130%	
CO ₂ 增益介质(单模, 三程)*	250%	

* 文献[5]的实验结果，其中 TEA CO₂ 激光器增益介质长度 90 厘米。

由共轭波反射率测定结果表明，在 SF₆

(上接第 48 页)

有确定方向的晶界，用劳厄背反射照相确定直的晶界为{100}。

将样品在室温下放置 11 天后测量其中孤立的大晶粒长大速度为 5~20 微米/小时。图 7 明显显示出晶粒长大的情况。图 7(a) 为热锻后显微结构中一颗孤立的大晶粒。(b) 为放置 11 天后在此晶粒周围长大的情况。

B. G. Koepke^[7] 对热锻压 KCl 多晶中晶粒在室温下的长大作了研究，得到室温下绝大多数晶界的迁移速率为 0.1~1.0 微米/每分钟，说明室温下 KCl 热锻块中的晶粒长大的速度是很惊人的。大量的定性实验均说明若在纯的材料中加入少量杂质可以阻碍晶粒间界的迁移。H. Posen^[2] 作了双掺 KCl

谐振增强吸收介质中以及 CO₂ 增益介质中，多纵模 CO₂ 激光的反射率与单模接近。这是由于多模谱为线谱，在我们实验条件下，纵模数不多。另外，各模间二次、三次谐波以及和频、差频分量都要比基频小得多，所以非线性极化率大大下降，因此，各模间相互作用较小。四波混频总效果几乎等于各模单独作用效果之和。

作者对王润文同志的指导表示感谢。对李成富、黄关龙和林康春等同志在实验工作中的帮助表示谢意。

参 考 文 献

- [1] B. Ya. Zel'dovich *et al.*; *Sov. Phys. JETP*, 1972, **15**, 109.
- [2] R. W. Hellwarth; *JOSA*, 1977, **67**, 1.
- [3] R. L. Abrams, R. C. Lind; *Opt. Lett.*, 1978, **2**, 94.
- [4] R. C. Lind *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1979, **39**, 457.
- [5] R. A. Fisher, B. J. Feldman; *Opt. Lett.*, 1979, **4**, 140.
- [6] 邹海兴, 陈兰英等; 《激光》, 1982, **9**, No. 6, 394.
- [7] A. Gondhalekar, E. Holzhaner; *Phys. Lett.*, 1973, **46A**, 229.

热锻多晶中显微结构稳定性的研究，认为在 KCl 中掺入 1.75 克分子 % RbCl+10 ppm SrCl₂ 时可得到有精细晶粒(小于 10 微米)，且具有高强度及低吸收的热锻块。

参 考 文 献

- [1] 杨昭宝; 《电子通讯》, 1977, No. 1~2, 29~63.
- [2] H. Posen; *Laser Induced Damage In Optical Materials*, 1976, 82~86.
- [3] C. A. Edwards; *J. Iron Steel Inst.*, 1939, 341.
- [4] N. J. Petch; *J. Iron Steel Inst.*, 1953, **174**, 25.
- [5] P. F. Becher; AD-744998, 1972.
- [6] R. H. Anderson; *Laser Induced Damage In Optical Materials*, 1976, 87~91.
- [7] B. G. Koepke; *J. Appl. Phys.*, 1974, **45**, No. 2, 967~968.
- [8] D. 麦克林; 《金属中的晶粒间界》, 科学出版社出版, 1965, 77~81.