

氟化钙晶体强化的研究

牛永生 刘守学

摘要: 本文引进晶体热锻技术, 研制出兼备单晶光学性质, 而强度是单晶 2 倍, 腔压是单晶 3 倍的高强度红外激光窗材——高强度 CaF_2 晶体。由 X 射线劳厄背反射图像和扫描电镜照片观察到, 单晶发生塑性形变的物理过程后, 产生亚晶粒结构, 消除解理面, 从理论上阐述了提高晶体强度的原因。

一、序 言

由于高功率激光器的发展, 要求在 $10.6\mu\text{m}$ (CO_2)、 $5.25\mu\text{m}$ (CO)、 $3.8\mu\text{m}$ (DF_2)、 $2.7\mu\text{m}$ (HF) 波段, 吸收系数低, 抗破坏强度高的窗口材料。碱卤晶体和碱土氟化物晶体在红外波段的透过率高、吸收系数低, 而且可以生长出较大单晶。本文所论氟化钙单晶透过波段范围是 $0.12\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$, 透过率高达 94%, 吸收系数为 $5.0 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$ (在 $5.25\mu\text{m}$ 外) 和本征吸收系数 ($1.8 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$) 在同一数量级。因而它成为 CO 激光器和化学激光器 (HF , DF) 最有前途的窗口材料。

然而, 在大连化物所应用单晶 CaF_2 进行化学激光器实验时, 却遇到一个严重的窗口炸裂问题, 激光腔中气体溢出, 实验夭折。为解决这个问题, 可以采用几种方法, 从不同的角度着手, 国外曾有人先从理论方面进行研究^[1]。

本文在查阅大量国外文献的基础上, 对于激光窗损伤机理和国外先进技术进行了全面分析, 结合我们的技术特长, 而引进了晶体热锻技术。从热锻 CaF_2 单晶实验结果表明, 该工艺在不降低晶体光学性质的同时, 能够提高晶体的机械强度。

我们对于 CaF_2 单晶在结晶温度以下作等静锻压, 使 CaF_2 晶体发生稳态变形, 产生亚晶粒结构, 使断裂能增加, 从而减少 CaF_2 晶体在 $\langle 111 \rangle$ 面上发生灾难性解理的趋势, 而导致 CaF_2 晶体强度的提高。

本文通过不同取向的亚晶粒的观察, 亚晶粒一流变应力相互关系, 塑性形变过程中应力—应变关系特性曲线的分析, 产生再结晶的温度, 等一系列问题的研究, 以探求提高 CaF_2 晶体强度的工艺条件, 从而研制出大功率红外化学激光器用高强度窗口材料。这是本工作的主要目的, 但其实际作用却远远不止于此。用该方法可以有效的扩大晶体使用面积, 此设备可以锻压出 $\phi 300\text{mm}$ 高强度 CaF_2 晶体。还可以按照不同的形状要求, 如: 把尖晶石单晶压制成空—空导弹头罩。总之, 它为高强度, 高透过率、低吸收, 大面积窗口材料的研究工作建立了新的工艺方法, 并为“晶体塑性形变物理过程”理论工作, 提供了最新的实验方法。

二、实 验 部 分

热锻工艺理论^[2] (从略)

CaF₂单晶样品加工成圆柱形，在真空热压炉内加热至所需温度，为使样品表面温度均匀，恒温1小时后开始加压，观察位移高度，达到所要求的锻造比时，停止加压，降温取出样品。

为减少摩擦力在样品两端面垫以涂石墨乳的云母片。尽管如此，在样品与压板间仍存在摩擦力，因此，利用下列修正公式计算屈服应力：

$$\sigma_s = \frac{P}{1 + \frac{\mu \cdot D}{3H}}$$

σ_s ：屈服应力， P ：平均压力， μ ：摩擦系数， D ：样品直径， H ：样品高度。

三、实验结果

1. 亚晶粒

尽管实验条件不同，但是所有经过热锻的CaF₂单晶都会产生亚晶粒，亚晶粒的尺寸随着应力的增加而减小。Bowen^[3]工作表明：亚晶粒是小角度的，产生的亚晶界随着温度的降低（ σ 增加）界限增多，边界增宽，同时出现亚晶粒尺寸减小。

Bowen^[4]等对于一定取向晶体的研究工作表明：晶体微观结构的稳定性、亚晶粒形状的发展和晶体取向有直接关系。我们选取了〈100〉和〈111〉方向CaF₂单晶进行热锻，观察在不同温度条件下，亚晶粒与晶向的关系。

取〈100〉方向的晶体，在500℃~900℃条件下热锻，700℃，800℃，900℃下热锻的CaF₂样品表明：在此温度范围的条件下总会使晶粒变小，而且每一种温度条件下晶粒大小和晶粒间距几乎是同样的。图1，其中在900℃条件下会产生再结晶现象，并且观察到亚晶粒

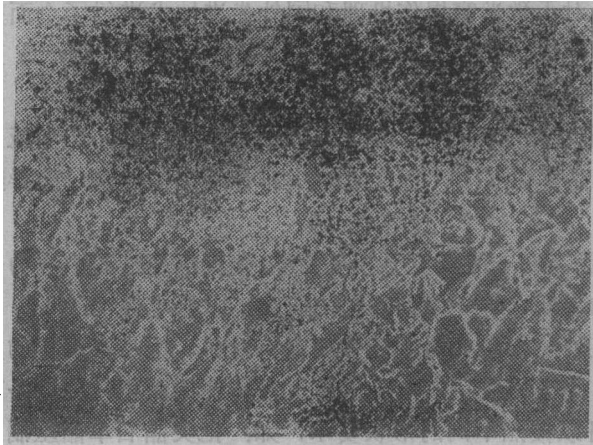


图1 氟化钙·放大倍数 300×



图2 放大倍数 350×

尺寸比低温下大几倍。500℃，600℃条件下热锻的样品，应力较集中，并且在这个区域内出现的亚晶粒接近于长方形，在带与带之间有亚晶粒空隙区域的平行亚晶粒。少数具有亚晶粒空隙的样品其数量也随温度的降低而增加。

取〈111〉方向的CaF₂单晶体，在600℃，700℃，800℃进行热锻时，所有热锻样品其微结构都是不均匀的。从图2中可以看到，具有相同尺寸的亚晶粒，都被限制在一个区域

内，而且这个区域内，存在着晶粒被拉长的趋势。大部分被热锻的样品微结构的特征不明显。但是温度越低晶粒趋向于伸长，并且产生不良亚晶粒的趋势是显著增加。

2. 亚晶粒—流变应力相互关系

在文献中金属晶体的显微观察，得出比较一致的结论认为亚晶粒尺寸与 σ 成反比。而在热锻 CaF_2 晶体显微观察中发现也存在着和金属相类似的关系。

我们想在大量照片中寻求在塑性形变过程中产生的亚晶粒尺寸和应力之间的关系。因此，希望照片的显微结构是均匀的。然而，在实际中和我们预想的恰恰相反， $\langle 111 \rangle$ 方向晶体的微结构却是不均匀的。但是在观察 $\langle 100 \rangle$ 方向晶体时，却使我们非常高兴，所出现的显微结构是比较均匀的。腐蚀坑大部分是分布在亚晶粒内。

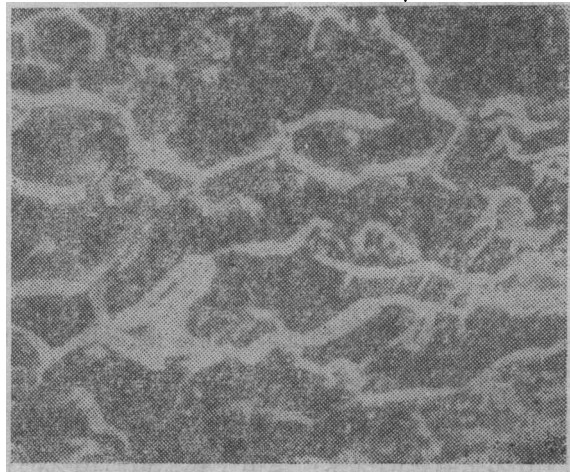


图3 放大倍数 300×

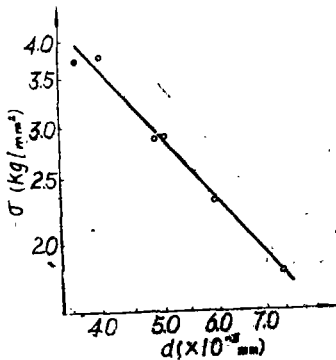


图4

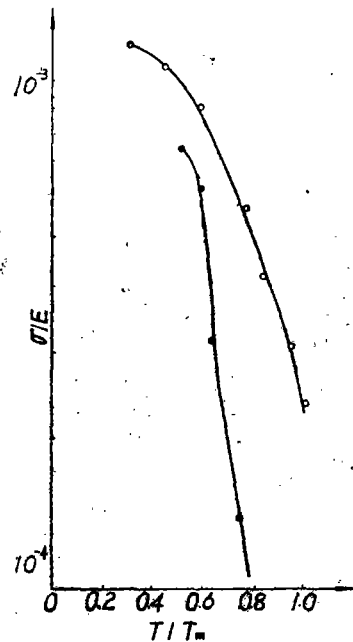


图5

虽然在一些样品表面上出现的腐蚀坑的排列是无序的，然而，有时也会遇到不太完整的网络结构。如图3一般把许许多多腐蚀坑连接在一起而形成的边界称为亚晶界，由亚晶界分割的部分称为亚晶粒。亚晶粒的尺寸 d 与屈服应力 σ 成反比。即 $\sigma = 4.378Gbd^{-1.14}$ 此关系在willian.M. 工作中，已得到证实图4。

3. 应力—应变状态

一般来讲，每一种样品都可以划出应力—应变关系的特性曲线，可以分析变化趋势。开始，当应变达到一定数值时，应力随温度的变化和晶体取向的不同而在一定范围内变化，逐渐趋向于一个常数（稳定态）。当达到稳定态时，尽管应变数值一定了，但是应力值却随温度的增加而减小。当温度接近550℃时，为达到恒定的应力条件，必须有40%的应变。而当温度提高到1000℃时，20%的应变就足够了。

当温度是800℃时，稳态形变应力的变化，是由于应力方向性小到可以忽略的原因。一般情况下，在高于800℃时，晶体的形变应力，可用一简单的曲线来描述，如图5。

当温度低于800℃时，稳态形变应力是有方向性的，这种状态，晶体的应力与方向性密切相关：

$$\sigma_{100} > \sigma_{110} > \sigma_{111}$$

4. 再 结 晶

在CaF₂晶体热锻实验中，当热锻温度超过850℃时，随温度的升高再结晶逐渐增加，而当温度接近或低于850℃时，再结晶逐渐减小。

通常所观察到再结晶的晶粒比一般亚晶粒平均值大，其边界取向角也要大些，如图6。

所观察到的大晶粒内出现亚晶粒的现象，是由于在热锻时出现的再结晶而造成的，在温度高于850℃时，形成比较理想的亚晶粒区域越来越少，这些亚晶粒区仅仅出现在样品的边缘，如图7。

5. 劳厄法观察

我们采用X—射线劳厄背反射照像法，对于热锻CaF₂晶体，未经热锻的CaF₂单晶和

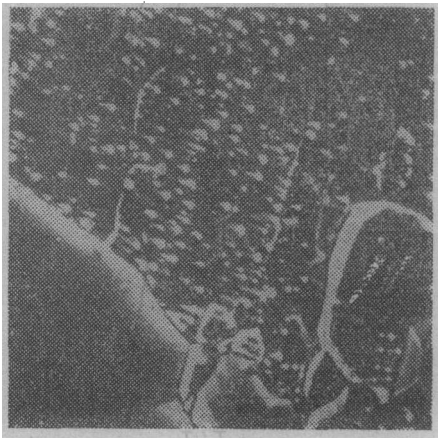


图6 放大倍数 350×

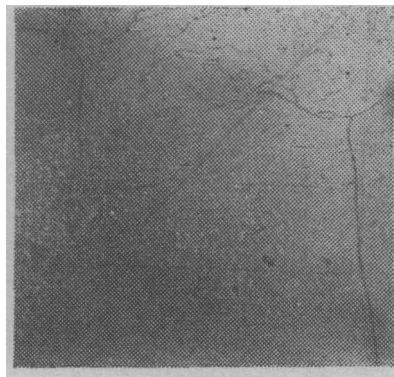


图7

CaF₂多晶进行了观察：发现三者的劳厄背反射花样有显著区别，图 8 是单晶劳厄照片，是很集中的几个劳厄斑点；图 9 是多晶劳厄照片，由细微的斑点构成劳厄环；图 10 是热镀 CaF₂晶体照片，是间断的衍射环，即不同于单晶，又不同于多晶，具有亚晶粒结构的劳厄图。



图 8

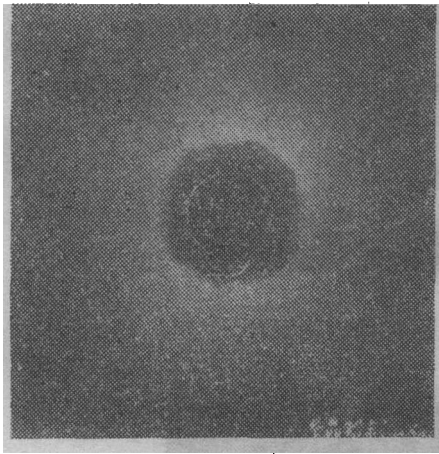


图 9

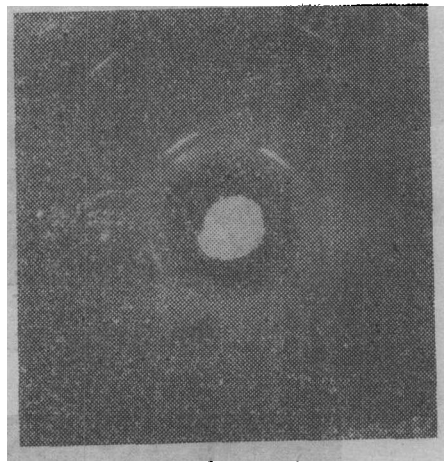


图 10

6. 机械性能与光学性能的测试结果

1. 强度测试结果 (三点弯曲试验)

编 号	5	6	7
单 晶 强 度 值	1.1011	2.0354	0.8960

计算公式：

$$R = \frac{3Pl}{2a^2b}$$

P ：载荷， R ：强度， l ：二支点间距， a ：样品宽度， b ：样品厚度。

编号	11	12	13	14
热锻CaF ₂ 强度值	4.7107	7.0440	4.3660	6.0300

2. 化学激光器 (HF) 窗口应用实验

把CaF₂单晶与热锻CaF₂晶体都加工成φ100×12mm。两端面抛光，再固定在化学激光腔窗口上，进行腔压对比试验，如图11，测得结果：

CaF₂单晶，最高压力400Torr破裂；

热锻CaF，800Torr, 1000Torr, 1315Torr, 已达到HF激光腔极限压力值，仍未见破裂。

3. 光学性质

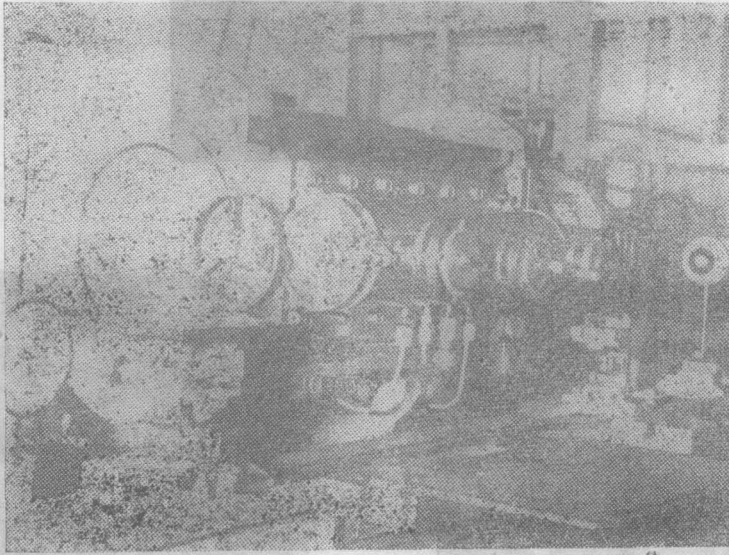


图11 中国科学院大连化物所703组H/F激光器

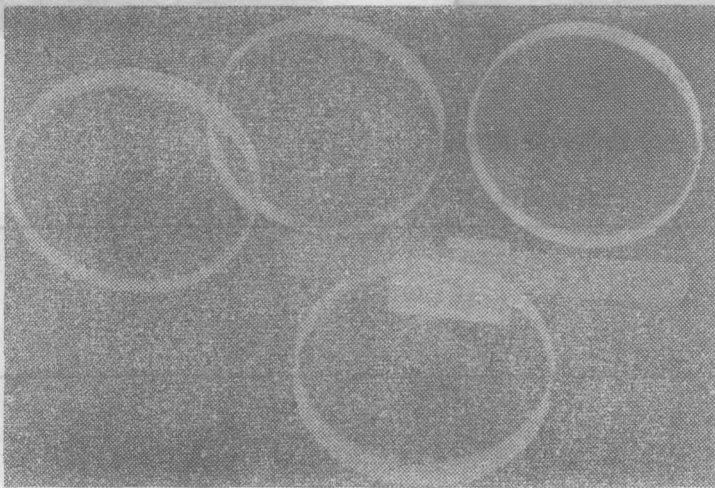


图12 热锻CaF₂单晶与CaF₂单晶的对比试验结果

- (1) 透过率: 单晶CaF₂透过率为94%,
热锻CaF₂透过率为94%,
(2) 折射率的温度系数 (dn/dT):

	单晶CaF ₂	热锻CaF ₂
α	19.6×10^{-6}	20.2×10^{-6}
dn/dT	-8.9×10^{-6}	-9.8×10^{-6}

$$x = \frac{dn}{dT} + (1 + \gamma)\alpha(n-1) + \frac{n^3}{2} \alpha E < \pi >$$

上式中 dn/dT 的负值越大越有利。

热锻CaF₂晶体与单晶CaF₂性能比较表

	强 度 kg/cm ²	腔 压 Torr (HF激光器)	硬 度 (K) kg/cm ²	光 学 性 质 透 过 率	散 射
单晶CaF ₂	2.0354	400	157.0	94%	无
热锻CaF ₂	4.3660	800~1315	213.5	94%	无
比 较	2.14 (倍)	2~3 (倍)	1.34 (倍)		
性能变化	提 高	提 高	提 高	无	无

四、结 语

本工作研制出红外透过范围较宽的(0.12~12μm)高强度窗口材料——热锻CaF₂晶体。可用作大功率红外激光器窗口材料。用三点弯曲试验测强度值,热锻晶体强度是单晶强度的2倍。进行HF激光器窗口试验,测量腔压为800~1315Torr,未发现破裂(单晶为400Torr),超过苏联列别捷夫实验室1978年同类成果水平。

热锻CaF₂的光学性质可以和单晶的光学性质相媲美。测得的透过率曲线表明:热锻CaF₂与单晶CaF₂透过率完全一致。

因此,可以得出结论:晶体热锻技术是使光学晶体兼备单晶的光学性质,同时提高晶体机械强度和增加晶体使用面积行之有效的方法。

由X射线劳埃背反射图像和扫描电镜照片观察CaF₂单晶发生塑性形变后,产生细微的亚晶粒结构(亚晶粒尺寸与屈服应力成反比)消除了解理面,而导致晶体强度明显提高。

光学家王大珩同志对本文给予热心指导;付研究员崔凤柱同志对本工作提出重要建议;马天驰、王笑琴、鲍今是同志共同完成X射线劳厄照相和电镜照相,作者谨致谢忱。参加本工作还有张俊、康儒、于淑珍等同志。

