

J. CZOCHRAŁSKI i J. SKOWROŃSKA

## Oznaczanie orientacji kryształów metali

*Détermination de l'orientation des cristaux métalliques*

**TREŚĆ:** Wykonano próby oznaczania orientacji pojedynczych kryształów metali z ominięciem metod rentgenograficznych. Posługiwano się trawieniem na refleksję dyslokowaną i figury wytrawione, wyznaczaniem płaszczyzn łupliwości i przebiegu warstw kryształów bliźniaczych powstających na skutek odkształcenia mechanicznego. Próby przeprowadzono na kryształach cynku, miedzi, aluminium i antymonu.

Wynalezienie metod otrzymywania monokrystalicznych próbek oraz zastosowanie promieni Roentgena umożliwiło powstanie nauki o pojedynczych kryształach metali, stanowiącej dziś odrębny i ważny dział metaloznawstwa.

Przedmiotem badań są własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne kryształów w zależności od kierunków krystalograficznych <sup>1)</sup> <sup>2)</sup> <sup>3)</sup> <sup>4)</sup>. Między innymi poddano badaniom przebieg rozciągania <sup>1)</sup>, tworzenia się rys zmęczeniowych <sup>5)</sup> <sup>6)</sup>, powstawania tekstur o określonej orientacji krystalograficznej w materiałach walcowanych, kutyh lub przeciąganych <sup>7)</sup>. Na podstawie tych prac czynione są próby objaśnienia mechanizmu odkształceń w metalu poddanym działaniu sił statycznych i dynamicznych. W swoich rozważaniach autorzy posługują się siatką elementarną danego metalu rozpatrując możliwe płaszczyzny i kierunki poślizgu oraz powstawanie kryształów bliźniaczych podczas odkształcania. Prowadzone są również prace nad obliczaniem własności materiałów polikrystalicznych na podstawie danych dla kryształów pojedynczych. Wyniki osiągnięte na tym polu dają niejednokrotnie zadowalającą zgodność z bezpośrednimi pomiarami, jak to wy-

kazali Boas i Schmid <sup>8)</sup> <sup>9)</sup> <sup>10)</sup> na przykładzie oporności elektrycznej, rozszerzalności, modułu sprężystości i t. d. Przeszkodę w tych obliczeniach stanowi mało poznany wpływ granic ziaren, odgrywający szczególnie poważną rolę podczas korozji lub odkształceń na gorąco <sup>1)</sup>. Fakt ten utrudnia praktyczne wykorzystanie badań nad kryształami pojedynczymi, podnosi natomiast ich znaczenie teoretyczne, dzięki możliwości wyeliminowania tych nieokreślonych bliżej wpływów.

Powyższe dane dostatecznie uzasadniają podjęcie badań w tej dziedzinie.

Jeśli chodzi o pojedyncze kryształy metali, to nie znamy metod ich otrzymywania, które pozwalałyby na swobodne kształtowanie się ścian zgodnie z postacią krystalograficzną dając jednocześnie okazy o pożądanym rozmiarach. Kryształy używane do badań mają kształt narzucony bądź to ścianami naczynia (metoda Bridgman'a), bądź też pierwotną formą próbki (metoda rekrytalizacji); stąd pewna trudność określania ich orientacji.

Bezspornie najdokładniejsze i najbardziej pewne odtworzenie wewnętrznej budowy kryształu uzyskuje się na drodze badań rentgenograficznych, jednak w braku odpowiedniej aparatury można się z powodzeniem posługiwać metodą wytrawiania, a także wykorzystywania kierunków łupliwości i przebiegu płaszczyzn bliźniaczych. Stwierdzenie przydatności praktycznej tych drugorzędnych metod oznaczania orientacji było celem niniejszej pracy.

Przedewszystkiem należało zorientować pojedynczy kryształ cynku w związku z jego diagramem twardości <sup>11)</sup>. Cynk krystalizuje w układzie

<sup>1)</sup> E. Schmid, W. Boas, Kristallplastizität, Berlin (1935).

<sup>2)</sup> J. Czochralski, Moderne Metallkunde, Berlin (1924).

<sup>3)</sup> Göler, G. Sachs, Z. techn. Physik, **8**, 586 (1927).

<sup>4)</sup> E. Schmid, G. Wassermann, Z. Physik, **46**, 653 (1927).

<sup>5)</sup> E. Schmid, Z. Metallkunde, **20**, 69 (1928).

<sup>6)</sup> W. Fahrenhorst, E. Schmid, Z. Metallkunde, **20**, 323 (1928).

<sup>7)</sup> W. Boas, E. Schmid, Z. techn. Physik, **2**, 71 (1931).

<sup>8)</sup> W. Boas, E. Schmid, Helvetica Physica Acta, **7**, 628 (1934).

<sup>9)</sup> W. Boas, Helvetica Physica Acta, **8**, 674 (1935).

<sup>10)</sup> W. Boas, Schweitzer Archiv, **12**, 1 (1935).

<sup>11)</sup> J. Czochralski i S. Brunne, Wiad. Inst. Met., **3**, 180 (1936).



heksagonalnym, a płaszczyzną najlepszej łupliwości jest ściana (0001). Kierunek osi głównej można więc ustalić przez odłupanie części kryształu, najlepiej w mieszaninie oziębiającej stałego  $\text{CO}_2$  z alkoholem. Jeśli w tak otrzymaną lśniącą i gładką płaszczyznę wbić ostrze, to powstają trzy rodzaje rys tworzących pomiędzy sobą kąty  $60^\circ$  i  $120^\circ$  (fot. 1, Pl. V \*)). Cienkie blaszki kryształu, zdarte równoległe do płaszczyzny doskonałej łupliwości, pękają przy uderzeniu według tych samych kierunków. Odkształcając kryształ w temperaturze pokojowej nie zauważono na płaszczyźnie (0001) pęknięć, tworzących kąty  $90^\circ$  i  $30^\circ$ , zaznacza się tu więc tylko jeden z dwóch możliwych słupów heksagonalnych. Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi, na podstawie siatki elementarnej cynku, powinien to być słup I, którego ściany są gęściej obsadzone atomami niż ściany słupa II, a więc łupliwość w ich kierunku powinna być doskonalsza. To przypuszczenie zgadza się z danymi Schmid'a <sup>5)</sup>, który na płaszczyźnie łupliwości odkształconej monokrystalicznej próbki cynku otrzymał pęknięcia wzdłuż słupa I. Natomiast w pracy Tammann'a i Müller'a <sup>12)</sup> podane jest zdjęcie i rysunek płaszczyzny (0001), na której oprócz zwykłych linii poślizgowych, wyznaczających słup I, występują rysy do nich prostopadłe. Obraz ten został otrzymany podczas wtlaczania igły gramofonowej pod obciążeniem 300 kg.

Wobec możliwości równoczesnego występowania rys wyznaczających słup I i II, a także celem uniknięcia częstokroć niepożądanych odkształceń przy orientowaniu kryształów tą drogą, podjęto próby wytrawiania. Po półgodzinnym działaniu kwasu solnego, rozcieńczonego w stosunku: 1 cm<sup>3</sup> HCl (c. wł. 1,19) na 20 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, otrzymano na ścianie podstawowej (0001) sześciokątne figury wytrawione (fot. 2, Pl. V). Głębsze trawienie kwasem solnym powodowało powstawanie sześciokątnych figur wytrawionych ułożonych warstwowo na wklęsłym tle.

Badane kryształy zostały otrzymane metodą powolnego krzepnięcia z cynku elektrolitycznego o składzie:

Cu	0,001%
Pb	0,013%
Fe	0,004%
As	ślady
Cd	ślady
Ni	znikome ślady.

<sup>12)</sup> G. Tammann, G. Müller, Z. Metallkunde, **18**, 69 (1926).

\*) Wszystkie zdjęcia zostały wykonane bez retuszu.

Wklęsłe wytrawki, jako bardziej regularne, zorientowano według pęknięć na płaszczyźnie łupliwości; układały się one zawsze w ten sposób, że ściany ich były równoległe do rys.

Po dziesięciodniowym trawieniu 3% HCl płaszczyzna (0001) pokryła się lśniącymi trójkątami (fot. 3, Pl. V). Ułożenie tych trójkątów przemawia za tym, że są one częściami rozpadowymi dwóch rodzajów sześciokątów o bokach równoległych do ścian słupów I i II, a więc że nie są przydatne do orientowania kryształów.

Szczególnie dogodną formą kryształu do trawienia, celem otrzymania refleksów, jest kula. Własność tę wykorzystali w swych badaniach Gross <sup>13)</sup> oraz Hausser i Scholz <sup>14)</sup>. Ci ostatni autorzy otrzymali w przypadku miedzi szereg kombinacji postaci krystalograficznych zależnie od warunków trawienia.

Otrzymywanie refleksów na kuli z pojedynczego kryształu cynku opisano w pracach poprzednich <sup>11)</sup> <sup>15)</sup>. Obecnie poddano taką kulę cynku Merck'a, otrzymaną na drodze rekryształizacji \*), głębokiemu działaniu kwasu solnego o stężeniu: 100 cm<sup>3</sup> HCl (c. wł. 1.19) na 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O. Stopniowo tworzyły się na kuli dwa spłaszczenia o lśniącej powierzchni odpowiadające ścianom podstawowym. Na obwodzie wielkiego koła, równoległego do spłaszczeń, zaznaczyły się ściany obydwu słupów heksagonalnych.

Celem sprawdzenia orientacji otrzymanych poprzednio pęknięć, refleksów i figur wytrawionych zbadano pasma bliźniacze powstałe wskutek mechanicznych odkształceń. Symbolem płaszczyzny bliźniaczej cynku jest (10 $\bar{1}2$ ), a stosunek osiowy  $\frac{c}{a} = 1,86$  <sup>18)</sup>. Z tych danych wyliczono kąt nachylenia płaszczyzny bliźniaczej względem dwuścianu podstawowego i otrzymano wartość około  $47^\circ$ . Wyliczono również kąty, jakie tworzą ślady płaszczyzny bliźniaczej ze śladami podstawy (0001) na ścianach słupa I i II. W pierwszym przypadku kąty te wynoszą  $A = 43^\circ$  i  $B = 0^\circ$ , w drugim  $C = 28^\circ$  oraz  $D = 47^\circ$ . Podobne wyliczenia wykonał Ichihara <sup>17)</sup> otrzymując te same wartości.

<sup>13)</sup> R. Gross, Z. Metallkunde, **16**, 344 (1924).

<sup>14)</sup> K. Hausser, P. Scholz, Wissenschaftliche Veröffentlichungen Siemens-Konzern, **5**, 144 (1927).

<sup>15)</sup> M. Śmiałowski, Wiad. Inst. Met., **3**, 184 (1936).

<sup>16)</sup> J. Czochralski i O. Lubinkowski, Wiad. Inst. Met., **3**, 177 (1936).

<sup>17)</sup> M. Ichihara, J. Inst. Metals, **43**, 422 (1930).

\*) Monokryształy o przekroju 15 mm otrzymywano z cynku Merck'a po przetłoczeniu w  $150^\circ$  i następnym zgniocie do 5% <sup>16)</sup>. Próbki wyżarzano w ciągu 3 dni przez powolne podwyższanie temperatury do  $405^\circ$ .



Następnie wykonano „syntetyczny” kryształ cynku wycinając ściany słupa I zgodnie z założeniem, że rysy na płaszczyźnie (0001) przebiegają równolegle do jego ścian. Celem sprawdzenia dokładności wykonania kryształ poddano trawieniu. Po zmyciu ścian słupa kwasem azotowym i krótkim trawieniu stężonym kwasem solnym otrzymano wytrawki o charakterze asymetrycznym (fot. 4, Pl. V). Ponieważ cynk zalicza się do holodrii układu heksagonalnego, więc przyczyny powstania takich wytrawek należałoby się doszukiwać w niedokładnym wykonaniu ścian. Na kryształ wyciętym powtórnie otrzymano analogiczne figury wytrawione, lecz skierowane na przeciw siebie po dwu stronach ściany. Oglądane pod mikroskopem ściany te okazały się wypukłe wskutek długotrwałego szlifowania. Uważając to zniekształcenie za przyczynę asymetryczności poddano kryształ starannemu szlifowaniu po zatopieniu w pierścieniu z szelakiem. Na tak wykonanej płaszczyźnie otrzymano wreszcie względnie symetryczne, prostokątne figury wytrawione (fot. 5, Pl. V) po zastosowaniu 15-minutowego trawienia w następującym odczynniku: 1 cm<sup>3</sup> HCl na 160 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O z małym dodatkiem kwasu chromowego do jasno żółtego zabarwienia.

W kryształ cynku wycięto następnie ściany słupa II. Po wytrawieniu kwasem solnym okazało się, że mimo zachowanych ostrożności obróbka na strugarce spowodowała powstanie wyraźnych pasm bliźniaczych. Z rozpatrzenia tego kryształu wynika, że smugi tworzące się na płaszczyźnie (0001) przy wbijaniu ostrza są śladami warstw bliźniaczych. Świadczą o tym również wytrawki otrzymane na tych pasmach. Są to regularne prostokąty (fot. 6, Pl. V) na tle sześciokątnych figur na płaszczyźnie (0001) (fot. 7, Pl. VI). Takie figury wytrawione powinny świadczyć o ułożeniu ściany słupa (10 $\bar{1}$ 0) bliźniaka równolegle do dwuścianu podstawowego kryształu zasadniczego. Ponieważ istnieje tu odchylenie około 4°, wynikające z położenia płaszczyzny bliźniaczej, należy przyjąć, że kąt tej wielkości nie zakłóca symetrycznego kształtu wytrawek. Powyższe spostrzeżenia są zgodne z danymi Schmid'a i Wassermann'a<sup>18)</sup>, którzy podają kąt płaszczyzny bliźniaczej ze ścianą (0001) jako równy 47°21/2' i przytaczają schemat bliźniaków cynku według Mathewson'a i Philips'a<sup>19)</sup>

Upewniwszy się w ten sposób, że utworzone na kryształ pasma są kryształami bliźniaczymi, wymierzono kąty między śladami płaszczyzn bliźniaczych a śladem podstawy (0001) na ścianach (10 $\bar{1}$ 0) i (11 $\bar{2}$ 0). Otrzymano zadowalającą zgodność z obliczeniami teoretycznymi (fot. 9 i 10, Pl. VI).

Fot. 8 (Pl. VI) przedstawia ścianę słupa heksagonalnego II-go wraz z warstwami bliźniaków uwidoczniionych za pomocą figur wytrawionych, które otrzymano pod działaniem kwasu azotowego. Jest to przypadek, gdy ślad płaszczyzny bliźniaczej na ścianie (11 $\bar{2}$ 0) tworzy kąt 47° ze ścianą (0001). Powierzchnia warstwy bliźniaczej jest wtedy zarazem ścianą słupa heksagonalnego II-go i różni się od kryształu zasadniczego tylko położeniem osi sześciokrotnej, na co wskazuje obrót figur wytrawionych.

Zgodność pomiarów odpowiednich kątów i tutaj jest zachowana. Fakt ten pozwolił ustalić, że kryształ został wycięty prawidłowo, czyli że przy zachowaniu podanych metod postępowania;

- 1) zarówno pęknięcia jak i pasma na płaszczyźnie (0001) przebiegają równolegle do ścian słupa I.
- 2) figury wytrawione na płaszczyźnie (0001) układają się w ten sposób, że krawędzie sześciokątów są równoległe do ścian słupa I.
- 3) refleksy na powierzchni kryształu cynku, powstałe na skutek trawienia na przemian stężonym kwasem azotowym i solnym, odpowiadają ścianom dwuścianu podstawowego i słupa heksagonalnego I-go.

Wykonano poza tym kilka prób orientowania kryształów innych metali, a więc trawiono monokrystaliczne kule aluminium i miedzi oraz płaszczyzną łupliwości antymonu.

Kulisty kryształ aluminium po silnym wytrawieniu do 2/3 pierwotnej objętości w kwasie fluorowodorowym o stężeniu około 7% przybiera kształt ośmiościanu (fot. 12, Pl. VII). W przypadku użycia bardziej rozcieńczonego fluorowodoru (1,5% do 2% H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) na kryształ aluminium powstają matowe ściany sześcianu (fot. 13, Pl. VII); osie trzykrotne zaznaczają się lśniącymi krawędziami. Zmiana stężenia fluorowodoru powoduje zacieranie się tych form, prawdopodobnie wskutek powstawania innych kombinacji postaci holodrii układu regularnego. Z tego powodu podczas trawienia dużej kuli aluminiowej, (d=50 mm) starano się utrzymywać stałe stężenie przez ciągłe wkraplanie H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> i równoczesną kontrolę szybkości trawienia ilością wydzielające-

<sup>18)</sup> E. Schmid, G. Wassermann, Z. Physik., 48, 371 (1928).

<sup>19)</sup> C. H. Mathewson, A. J. Phillips, Proc. Inst. Met. Div., Am. Inst. Min. Met. Eng., 304 (1927).



go się wodoru zbieranego w cylindrze miarowym nad wodą.

Na kuli miedzi, trawionej kwasem azotowym (fot. 14, 15, Pl. VII) lub nadsiarczanem amonu, zjawiają się małe, lśniące płaszczyzny sześciangu skombinowanego z ośmiościanem o ścianach utlenionych do barwy brunatnej.

Antymon, krystalizujący w klasie skalenoedru dytrygonalnego układu romboedrycznego, tworzy na płaszczyźnie łupliwości figury wytrawione w kształcie piramid z osią trzykrotną i trzema płaszczyznami symetrii. Jest to więc ściana łupliwości głównej (0001) (fot. 11, Pl. VI). Powierzchnię tę trawiono w ciągu 26 godz. następującym odczynnikiem:

10 cm<sup>3</sup> HCl (c. wł. 1,19)

10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O

3 krople stężonego HNO<sub>3</sub>.

### Wnioski

Doskonałość formy geometrycznej szeregu przytoczonych figur, a także możliwość otrzymania wąskich i ostrych refleksów przez odpowiednie dobranie odczynnika wskazuje na to, że metody te, zapożyczone z mineralogii <sup>20)</sup>, mogą oddać cenne usługi na gruncie badań metali. Przy ich pomocy orientowano monokrystaliczne próbki metali z wystarczającą dla wielu doświadczeń dokładnością.

Warszawa, 1937,

*Dział Metalurgiczny  
Chemicznego Instytutu Badawczego.*

<sup>20)</sup> H. Baumhauer, Die Resultate der Aetzmethode in der kristallographischen Forschung, Lipsk (1894).

### Bestimmung der Lage von Kristallachsen in Metalleinkristallen

von J. CZOCHRAŁSKI und J. SKOWROŃSKA

#### Zusammenfassung

Es wurden Versuche zur Bestimmung der Lage von Kristallachsen in Zink-, Aluminium-, Kupfer- und Antimon-Einkristallen mit Ausschluss der röntgenographischen Methode durchgeführt. Um zu gewünschten Ergebnissen zu gelangen, hat man die Wirkung des Aetzens auf dislozierte Reflexion und Aetzfiguren geprüft, sowie die Spaltflächen- und Zwillings-Bildung von Kristallen beobachtet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind auf Photos 1 bis 15 (Pl. V—VII) dargestellt (Aetzfiguren auf Zinkkristallen: Phot. 2 bis 8, auf Antimon: Phot. 11, Reflexen auf Aluminiumeinkristallkugeln: Phot.

12 und 13, auf Kupfereinkristallkugel: Phot. 14 und 15).

Die geometrische Volkommenheit der erhaltenen Figuren zeigt, dass die dem Gebiete der Mineralogie entlehnten Methoden <sup>20)</sup> auch für die Metallkunde von gewisser Bedeutung sind, da durch diese Versuchsart die Lage der Kristallachsen in Metall-Einkristallproben mit einer Genauigkeit, die in vielen Fällen als ausreichend angesehen werden kann, bestimmt werden konnte.

Warszawa, 1937,

*Metallurgische Abteilung des Chemischen  
Forschungs-Institutes.*