

J. CZOCHRALSKI i O. LUBINKOWSKI

Wykres rekrytalizacji cynku

Diagramme de la récrystallisation du zinc

TREŚĆ: Badano rekrytalizację cynku Mercka przetłoczonego w temperaturze ok. 150° i odkształconego na zimno. Otrzymany przestrzenny wykres rekrytalizacji (rys. 1), odbiega swym charakterem od wykresów innych metali. W niższych temperaturach ziarno odkształconego cynku wzrasta bardzo powoli lecz systematycznie, począwszy zaś od pewnej wartości temperatury, zależnej od stopnia zgniotu, następuje gwałtowny wzrost ziaren. Zjawisko to jest prawdopodobnie związane z t. zw. „zdrowieniem kryształów”.

Wstęp.

Pierwszych spostrzeżeń nad rekrytalizacją cynku dokonali: *Kalischer*¹⁾, *Novak*²⁾, *Meyer*³⁾, *Campbell*⁴⁾, a następnie: *Robin*⁵⁾, *Fraenkel*⁶⁾, *Tammann*⁷⁾, *Mathewson*, *Trewin* i *Finkeldey*⁸⁾ oraz wielu innych autorów. Zauważone anomalie przypisywano początkowo rzekomej egzystencji 3 postaci alotropowych cynku, jednak badania rentgenograficzne wykazały brak przemian sieci przestrzennej tego metalu. Szczegółowe studia nad rozrostem ziaren cynku po zgnioście przeprowadził *Masing*⁹⁾ dochodząc do wniosku,

że ogólny schemat rekrytalizacji, podany przez *Czochralskiego*¹⁰⁾, w przypadku cynku zawodzi. Ze względu na ważność tego zagadnienia dla technologii mechanicznej cynku oraz na jego znaczenie teoretyczne, wydawało się sprawą palącą wykonanie systematycznych badań w kierunku ostatecznego wyjaśnienia zachodzących zjawisk.

Sposób przeprowadzenia doświadczeń.

Jako materiał do badań służył cynk „chemicznie czysty do analizy” wyrobu firmy Merck. Czystość tego metalu, jak stwierdzono na drodze spektrograficznej¹¹⁾, nie jest bardzo wysoka; główne zanieczyszczenia stanowią: kadm i ołów, ponadto zaś obecne są w śladach: Ag, Cu, Fe, Sn.

Celem otrzymania jednorodnej, drobnokryształicznej struktury przetłoczono odlane próbki o średnicy 32 mm na pręty o grubości 8 mm. Przetłaczanie odbywało się w temperaturze około 150° przy użyciu 50-tonnowej prasy hydraulicznej. Matryca wraz z ogrzewaczem i tłocznikiem przedstawiona jest na fot. 1. (Pl. XXIX).

Do przecięnięcia próbki w temperaturze 150° potrzebna była siła całkowita około 46 tonn. Próbki wykazały po przetłoczeniu wytrzymałość na rozciąganie 12 do 13 kg/mm², wydłużenie 40 do 50%.

¹⁾ S. Kalischer, Ber., 14, 2747 (1881); Phys. Z., 4, 855 (1903).

²⁾ F. Novak, Z. anorg. allgem. Chem., 47, 421 (1905).

³⁾ O. Meyer, Metallurgie, 3, 53 (1906).

⁴⁾ W. Campbell, Metallurgie, 4, 825 (1907).

⁵⁾ F. Robin, Compt. rend., 155, 585, 718 (1912).

⁶⁾ W. Fraenkel, Z. Elektrochem., 23, 833 (1917).

⁷⁾ G. Tammann, Nachr. Gött. Ges., 1918, 1.

⁸⁾ C. H. Mathewson, C. S. Trewin a. W. H. Finkeldey, Bl. Min. Eng., 1919, 2775.

⁹⁾ G. Masing, Z. Metallkunde, 12, 457 (1920); 13, 425 (1921).

¹⁰⁾ J. Czochralski, Z. Metallographie, 8, 1 (1916).

¹¹⁾ Analizę spektrograficzną wykonał P. Inż. A. T. Liliental.

Do właściwych badań wycięto z przetłoczonych prętów próbki o średnicy 8, wysokości 15 mm. Część ich (grupa B) znormalizowano przez wyżarzenie w ciągu 1 godziny w temperaturze 200°, pozostałe zaś (grupa A) badano w stanie znormalizowanym. Przeciętne linjowe wymiary wyjściowego ziarna wynosiły: w próbkach grupy A 0,0245 mm, w próbkach zaś grupy B 0,0324 mm. W bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni walców ziarno było większe niż w pozostałych częściach przekroju poprzecznego.

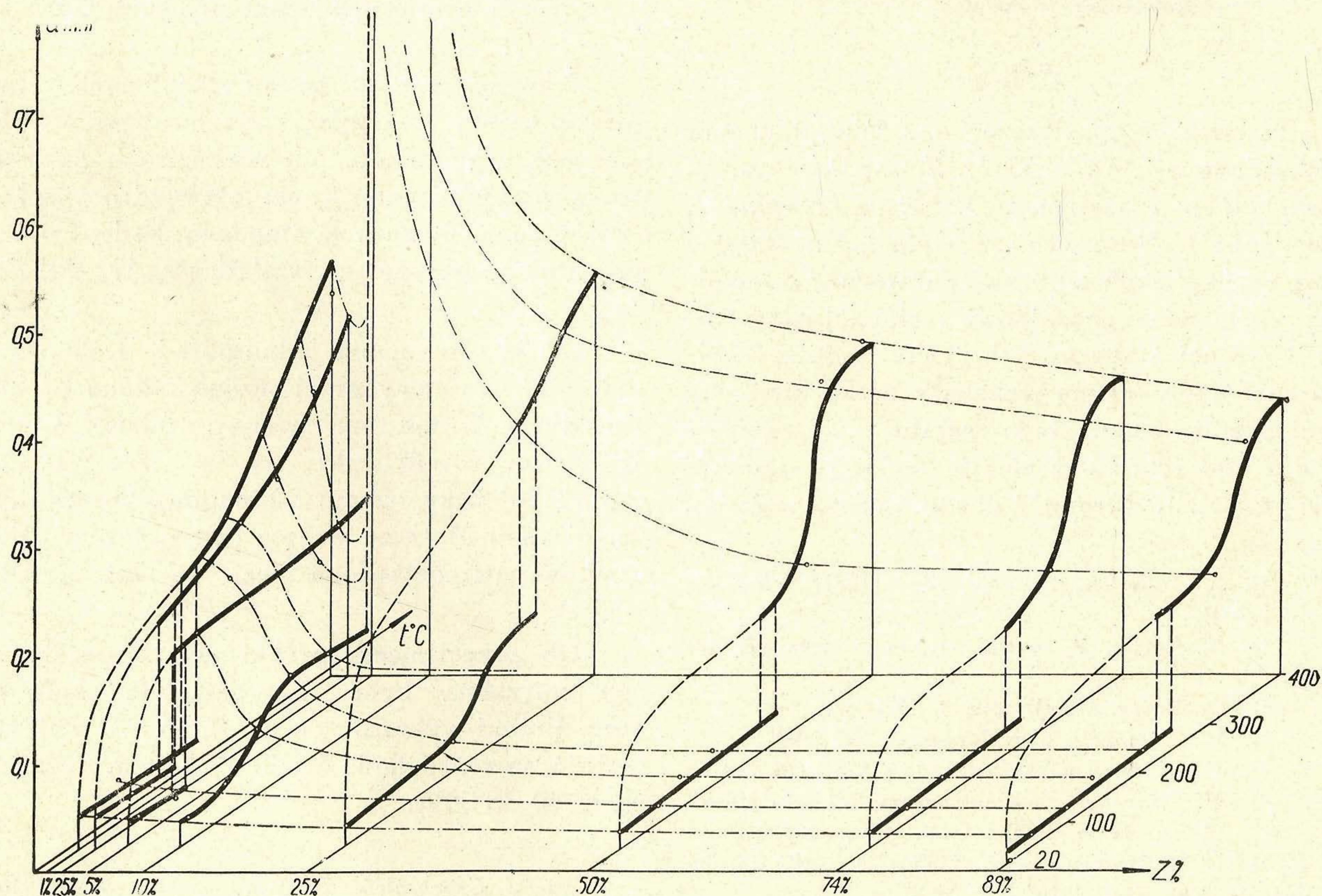
Po odkształceniu poszczególnych próbek w temperaturze pokojowej (zmniejszenie wysokości od 1 do 90%) wyżarzano je w ciągu ½ godziny w rozmaitych temperaturach, następnie przecinano wzdłuż osi walca, polerowano i trawiono. Jako środki do trawienia służyły: a) stężony kwas azotowy i stężony kwas solny (kolejno); b) odczynnik *Peirce'a*¹²⁾ o składzie 20 g bezwodnika kwasu chromowego, 15 g bezwodnego siarczanu sodowego, 100 cm³ wody. Pierwszy odczynnik powoduje wystąpienie t. zw. refleksji

¹²⁾ W. M. Peirce, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 68, 767 (1923).

dyslokowanej, podczas gdy drugi, przy działaniu w ciągu 1-2 minut, atakuje głównie granice ziaren.

Stwierdzono, że nawet ostrożne polerowanie rekrytalizowanych próbek cynku pociąga za sobą odkształcenie ziaren znajdujących się w pobliżu powierzchni. Na fot. 3 (Pl. XXIX) wskazana jest typowa mikrografia próbki trawionej odczynnikiem *Peirce'a* (próbka nieco przetrwiona celem lepszego uwidocznienia linii bliźniaczych). Po rozpuszczeniu zewnętrznej warstwy w stężonym kwasie azotowym, bardzo lekkim wypolerowaniu i wytrawieniu w ciągu 2 minut odczynnikiem *Peirce'a*, otrzymano na powierzchni tej samej próbki obraz całkowicie pozbawiony bliźniaków (Fot. 4, Pl. XXIX; zdjęcie nieostre z powodu nierówności powierzchni).

Wyniki pomiarów wielkości ziaren w zależności od stopnia zgniotu i temperatury wyżarzania próbek z grupy A podane są w postaci wykresu przestrzennego (rys. 1). Analogicznego wykresu dla próbek grupy B (normalizowanych) nie podajemy, gdyż — abstrahując od drobnych różnic liczbowych — kształt jego jest zupełnie zbliżony do przedstawionego na rys. 1.



Rys. 1. Wykres rekrytalizacji cynku (próbki przetłoczone w temperaturze ok. 150°, cynk „chem. czysty do analizy” firmy Merck). Z — zmniejszenie wysokości (zgniot) w procentach; t — temperatura wyżarzania; d — średnie linjowe wymiary ziaren w mm.

Wnioski.

Wykres rekrytalizacji cynku, przedstawiony na rys. 1, odbiega swych charakterem od typowych diagramów metali takich jak cyna, aluminium, miedź, żelazo, magnez, kadm, antymon itd. Składa się on mianowicie jak gdyby z 2, a w niektórych częściach nawet z 3 pięter. W niskich temperaturach (począwszy od 50°, a dla wysokich zgniotów od 20°) ziarno odkształconego cynku przy stałym czasie wyżarzania, wynoszącym ½ godziny, wzrasta bardzo nieznacznie. Próbkę odkształconą o 1%, 2,5% i 5% wykazują następnie, w temperaturach powyżej 150°, gwałtowny skok wielkości ziaren, poczem zachodzi dalszy silny ich wzrost stopniowy. Po zgniocie 5 do 10% i w temperaturze wyżarzania ponad 350° cała próbka rekrytalizuje zazwyczaj w pojedynczy kryształ lub w kilka ziaren. Odkształce-

nia 25 do 90% powodują równomierny, nieznaczny wzrost ziaren w temperaturach do ok. 250°, poczem następuje raptowny skok i dalsze, już prawidłowe narastanie kryształów.

Anormalne zachowanie się cynku jest prawdopodobnie związane ze zjawiskiem t. zw. zdrowienia kryształów. Nasuwający się wniosek o ewentualnym wpływie zanieczyszczeń, na które cynk jest szczególnie wrażliwy, musi być odrzucony, gdyż, jak wykazały dotychczasowe doświadczenia nad spektroskopowo czystym cynkiem z New-Jersey, metal o czystości rzędu 99,999% Zn pod względem anormalnego wzrostu ziaren po zgniocie zachowuje się podobnie jak cynk Mercka.

Warszawa, 1936,

Zakład Metalurgji i Metaloznawstwa
Politechniki Warszawskiej.

Diagram of the recrystallisation of zinc

by J. CZOCHRAŁSKI and O. LUBINKOWSKI

S u m m a r y

Cast samples of Merck's zinc were extruded at 150°C into rods of 8 mm diameter and these cut into 15 mm long cylinders. These cylinders were cold-worked, the length decreasing 1, 2.5, 5, 10, 25, 50 and 90 per cent and subsequently heated during half an hour at 20, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 and 400°C. The samples were cut along the axis, polished, etched and the size of the grain measured.

The results (d in mm) are given in the diagram in fig. 1, showing the influence of the deformation (Z — in per cent) and of the temperature (t — in °C). This diagram differs from typical diagrams for other metals as Sn, Al, Cu, Fe, Ag, Mg, Cd, Sb etc. It is composed out of two and in some parts of three regions. At low temperatures (beginning at 50°C; for high degree of cold-working at 20°C) with a fixed heating of 30 minutes, the grain of the deformed zinc grows slowly. Samples deformed 1, 2.5, and 5 per cent show at temperatures higher than 150°C an ab-

rupt change of the size of the grain. The rate of growth increases rapidly also. After a 5 to 10 per cent cold-working and at a temperature above 350°C the whole sample recrystallises usually in one single crystal or in a few grains. Deformations of 25 to 90 per cent cause up till about 250°C a steady slow growth of the grains, then there occurs an abrupt change and a regular growth of the crystals begins.

This abnormal behaviour of zinc is probably connected with the effect of the so-called „recovery of crystals“. The possibility of an influence of impurities, to which zinc is so sensitive, must be rejected as a result of experiments with spectroscopically pure New-Jersey zinc. This metal of a purity of 99.999 per cent Zn, shows properties similar to those described here in the case of Merck's zinc.

Warszawa, 1936,

Politechnical Institute
for Metallurgy and Metallography.