

再結晶 Zn 中的位錯蝕斑

李燮均 池佳良 余善寬

(物理系)

§1. 引言

自从J.吉耳曼^[1]与A.H.密列卡^[2]用腐蝕方法观察 Zn 中位錯以来,不少工作者用腐蝕方法对 Zn 中位錯作了观察^[3-8]。这些工作中大部分是寻找一个合适的腐蝕剂来观察 Zn 中位錯,也有一部分是利用直接观察方法研究 Zn 的多边形化問題^[7]。

这些工作者所用方法有些不足之处:有些只能在基面上观察到蚀坑^[5],有些腐蝕剂我們也作了試驗,不易获得滿意的結果^[7],此外,在所有的工作中除了个别工作在基面上观察到具有結晶学特征的蚀坑外形^[5]以外,所有观察到的蚀坑(或小丘(hillock或pip))都显不出結晶学的特征,而蚀坑的結晶学特征对于区别位錯类型,研究位錯运动,区别“新”“旧”位錯,区别是否着色,定向等都有很大的意义^[9,10,11]。

在近一年多来,我們对再結晶状态的純鋅(99.993%)及含少量鋁或鎂或鉛的鋅,用腐蝕方法作了位錯的直接观察。发现略为改变J.吉耳曼^[1]所用的方法的腐蝕剂成分与腐蝕条件及程序能获得相当滿意的結果。它可以使不少結晶面上都显出位錯,蚀斑外形具有明显的結晶学特征,对不同成分的 Zn 只要稍改变一些条件都能适合。

下面我們簡單介紹一下对純 Zn 的一些結果。主要包括:腐蝕条件及程序,蚀斑外形的特征。此外,对于蚀坑分布,即关于再結晶状态 Zn 晶体中亚結構情况的观察結果也略作介紹,关于蚀坑分布工作还在繼續中。

由于我們观察到位錯露头点可以是蚀坑也可以是小丘,因此在下面討論中,凡是所討論的問題既包括蚀坑又包括小丘的我們就通称蚀斑,如果只是指其中之一的话,則用蚀坑或小丘。

§2. 試样的处理

所用 Zn 的純度为 99.993%, 杂质含量, Pb: 0.0057%, Fe: 0.0010%, 有 Cu

及Cd的痕迹。

Zn在500°C澆鑄成 $10 \times 10 \times 60$ 毫米的錠，將錠在350°C退火二小時，然後鋸成 $10 \times 10 \times 10$ 毫米小塊，把鋸面用“000金相砂紙磨平。在壓力机上垂直于鋸面加載，壓縮約20%，然後在350°C再結晶退火二小時，X射綫相檢驗結果再結晶已很完全。晶粒大小約2~3毫米。再結晶後的試樣不再用任何機械拋磨方法拋磨，用50%鹽酸洗去氧化膜，即進行化學拋光與腐蝕。

§3. 拋光與腐蝕條件及程序

拋光劑與腐蝕劑的成分都採用J.吉耳曼^[1]的配方。在室溫下拋光，能獲得良好的效果，但腐蝕時，我們發現在室溫下，有時也能獲得輪廓清晰的蝕斑，然而不穩定。我們比較了由20°C至70°C間不同溫度下腐蝕的結果，發現在較低溫度下不易獲得輪廓清晰的蝕斑，太高溫度時試樣表面形成一層白色的膜，妨礙蝕斑的顯現，在45~55°C之間效果最好，且相當穩定。同時，發現在腐蝕以後，再在拋光劑中浸幾秒鐘，能使背景清晰，但并不改變蝕斑的圖案。

因此，最後選定腐蝕條件與程序如下：

在拋光劑（16g. $\text{CrO}_3 + 2\text{g. Na}_2\text{SO}_4 + 50\text{C.C. 蒸餾水}$ ）中室溫下拋光1分鐘，然後在腐蝕劑（16g. $\text{CrO}_3 + 5\text{g. Na}_2\text{SO}_4 + 50\text{C.C. 蒸餾水}$ ）中，在50°C腐蝕1.5分鐘，在拋光劑與腐蝕劑中都略為搖動試樣。然後在洗液（16g. $\text{CrO}_3 + 50\text{C.C. 蒸餾水}$ ）中洗去表面的黃色膜：再在拋光劑中浸幾秒鐘，若有黃色膜，再在洗液中洗去，在水中沖洗，吹干，即進行觀察。

§4. 結 果

4.1 蝕斑形狀

所得蝕斑，可以是蝕坑（圖一），也可以是小丘（圖二）。

蝕坑形狀有三種，最常見的是三角形（圖三）與稜形（圖一），較少見的是六邊形（圖四）。小丘形狀有二種，較多的是三角形（圖二），其次是稜形（圖五）。

4.2 蝕斑的分布

蝕斑的分布方式很多，大致分三類：雜亂無序的（如圖二右邊），分布構成形狀不規則的亞結構（圖六），分布構成類似於多邊形化以後的亞結構（圖七），在構成這種亞結構的分布時，有時几排蝕斑列在一起中間有些無蝕斑地帶（圖一）。在所有出現蝕斑的晶粒中有80%左右晶粒蝕斑分布是構成亞結構。

4.3 蝕斑密度

無論出現的是蝕坑或者是小丘，在絕大多數晶粒中，蝕斑密度為 $10^5 - 10^6$ 個/厘米²，其中大部分是 10^6 個/厘米²量級。

4.4 热处理的影响

对三种不同热处理的试样进行了比较。这三种热处理是：在 350°C 再結晶后空气中冷却，在 350°C 再結晶后随炉冷却，空气中冷却后在室温时效十天。发现三种不同处理的试样，无论在腐蚀性能，蚀斑形状，或蚀斑密度上都没有明显的差别。

4.5 离表面层不同深度处蚀斑分布的比较

我们用逐次腐蚀方法，观察不同深度处蚀斑的分布。方法是：用 § 3 中所规定的程序抛光腐蚀后，观察纪录。然后又按照这次程序抛光腐蚀与纪录。如此逐层观察。图七与八即为相邻二层所得的结果。

由图中可以看出蚀斑分布方式基本上保持不变，但蚀斑数日常显出有明显的差别。

§5. 討 論

5.1 蚀斑与位錯的对应关系

由于我们选用了多晶体试样，定向较困难，因此不少被其它作者所采用的确定蚀斑与位錯对应关系的方法我们不能采用。我们只能用比较间接的方法来论证这一点，我们采用数蚀斑密度与比较不同深度蚀斑分布来旁证这一点。

我们测得蚀斑密度为 $10^5 \sim 10^6$ 个/厘米² 这与一般退火后金属中位錯密度相一致。与最近 R.C. 布兰特等^[8] 测得结果也相接近。他们测得熔融生长的晶体中位錯密度为 $\sim 10^6$ 个/厘米²。（他们也是数蚀斑，并证明蚀斑与位錯的对应关系。）我们测得的结果总的说来比它少些，这也不奇怪的。一般充分退火金属中的位錯密度总是比熔融生长的金属中低一些^[12]。所以，我们认为从数得蚀斑密度来推断，认为蚀斑与位錯有对应关系是合理的。

其次，从离表面不同深度处蚀斑分布方式不变这一点来看，认为蚀斑与位錯有对应关系也是合理的。至于不同层蚀斑数目不同，可以从两方面来解释。一是在金属中位錯分布较复杂，有些位錯环在上面一层没有被腐蚀出来，可能在下一层可以被腐蚀出来^[10]，因此蚀斑数目显得不同。另一是，在逐次腐蚀中每抛光腐蚀一次，去掉一层的厚度是相当大的，我们没有精确的测量过这个厚度，但直观的看来这厚度是相当大的。刘华份等^[15] 在研究锌中杂质亚结构时，曾测定了每经一次抛光与腐蚀手续，需要去掉十几个微米厚的一层，可以设想去掉那样厚的一层，再加上金属中位錯分布的复杂性，各层间蚀斑数目有较明显的差别就不难理解了。

5.2 小丘是否与位錯对应的問題

J. 吉耳曼^[1] 在锌的孪晶边界上观察到小丘，F. 范維克^[13] 对 Fe 的观察结果，认为小丘是对应位錯的，B.W. 巴特爾曼^[14] 认为 Ge 表面上观察到的小丘不是位錯的露头点，I. 貝尔兰克^[10] 不能断定在 W 表面上小丘是否对应位錯，最近，R.C. 布兰

特等⁽⁸⁾断定 Zn 表面上小丘对应于位錯露头点。对于小丘是否对应于位錯爭論 还正进行中。我們认为我們观察到的小丘是对应位錯的。理由有二：第一，小丘的密度与蚀坑的密度同一量级，都与一般认为的退火晶体中位錯密度相一致；第二，小丘的排列与蚀坑排列，也相仿，特别是大家都构成相同类型的亚结构。

5.3 温度对腐蚀的影响

提高腐蚀温度，可能发生二种影响：一是使化学作用本身加剧，一是可能使晶体內杂质在位錯附近沉淀，从而使位錯露头点化学作用加剧。为了弄清这一点，我們曾进行一个試驗。預先把試样放在与腐蚀液同样温度水中加热 1.5 分钟，然后在室温下腐蚀，发现試样这样加温后，在室温下腐蚀性能沒有改变，因此可以肯定，腐蚀时加温的作用是加剧化学作用本身，并不是由于杂质分布变化而引起的。

5.4 着色作用

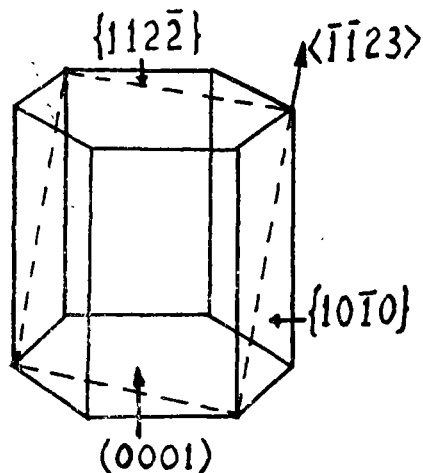
对于蚀斑形成是否要着色，目前尚未定論。看来金属中着色有时会起作用，有时并不一定要着色即能显出位錯。在純 Zn 中在我們腐蚀条件下，我們认为不需着色也能显出位錯，从几种热处理試样腐蚀性能，蚀斑形状，蚀斑密度等都无差别，我們得出这个結論的。

5.5 关于蚀坑外形

由于我們沒有定向，确切的說明蚀坑外形的結晶学特征是不可能的，但是我們企图对蚀坑外形作些猜测性的討論，也許对进一步的工作有些启发。

我們对小丘的結晶学特征还不清楚，因此討論只限于蚀坑。

我們設想六边形蚀坑出现在 $\{0001\}$ 面或者是取向与它相近的面，菱形蚀坑出现在 $\{10\bar{1}0\}$ 面或取向与它相近的面，三角形蚀坑出现在 $\{11\bar{2}2\}$ 面或取向与它相近的面，这些面的位置见图九。这种推测的根据是：第一，这些面的对称性与



图九

蚀坑的对称性一致；第二，这些面是 Zn 中滑移面，一般說滑移而是原子排列較密的面，而 F.W. 楊⁽¹¹⁾指出密排的面才是蚀坑易于形成的面。

其次，我們认为围成蚀坑的面可能只有二組等同面。該兩組面的密勒指数无法推测。其中一組面与 $\{0001\}$ 面的交綫方向为 $\langle 1010 \rangle$ 我們称它 A 面，另一組与 $\{1010\}$ 面交綫的方向为 $\langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$ ，我們称它为 B 面。六边形蚀坑由六个 A 面围成，三角形由一个 A 面二个 B 面围成，菱形由四个 B 面围成。

再說一遍,上述結晶特征純屬推測,是否如此有待進一步驗證。

§6. 結 論

- i) 利用 J. 吉耳曼腐蝕劑, 略為改變一下腐蝕溫度與整個拋光, 腐蝕程序, 對純 Zn 不需着色即能獲得輪廓清晰的蝕斑。
- ii) 蝕斑可以是蝕坑也可以是小丘。
- iii) 蝕坑估計在 (0001) , $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}2\}$ 面或取向與它相近的面上出現, 外形稜邊方向為 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 與 $\langle \bar{1}123 \rangle$ 。
- iv) 再結晶狀態純 Zn 中位錯大部分排列構成亞結構。

參 考 文 獻

- (1) J.J.Gilman: Trans. AIME 206 (1956) 998.
- (2) A.H.Meleka, Phil.Mag. 1 (1956) 803.
- (3) H.S.Rosenbaum et. al. J.Appl. phys. 32 (1961) 1866.
- (4) G.Bassi et.al. J.Inst. Met. 87 (1958—59) 376.
- (5) J.George. Phil.Mag. 1 (1959) 1142.
- (6) В.М.Степанов et.al. Кристаллография 4 (1959) 913.
- (7) P.P.Sinha et. al. J.Appl. phys. 33 (1962) 625.
- (8) R.C.Brandt et. al J.Appl. phys. 34 (1963) 587; 591.
- (9) J.G.Gilman: Solid state physics Vol.13 (1962) 147.
- (10) I.Berlec J.Appl. phys.33 (1962) 197.
- (11) F.W.Young J.Appl. phys 32 (1961) 192.
- (12) P.Hirsch, Prog. in met. phys. Vol. 6 (1956) 236.
- (13) F.Van wijk et.al. act. Met. 4 (1956) 657.
- (14) W.Batterman, J.Appl.phys. 28 (1957) 1236.
- (15) 劉華佗等: 待發表。

Etching Spots at Dislocation in Recrystallization Zinc

Li Shih-chun, Chih Chia-liang, Yü Hsiu-kuan

Abstract

Using modified J. Gilman's etching technique, we have revealed the etching spots on the surface of recrystallization zinc. On some crystallographic faces the etching spots show as pits, and on the others show as pips. Both pits and pips have obvious crystallographic shapes. The relation between the etching spots and the dislocations in crystals is discussed. The crystallographic characters of the shapes of the pits is also discussed.

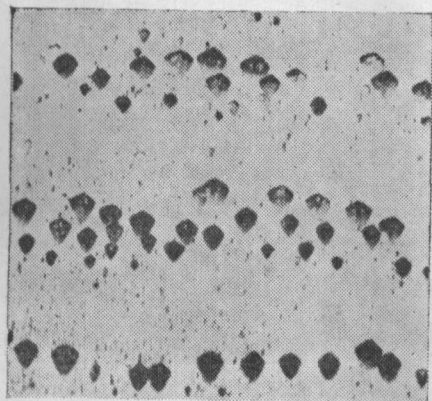


图 1 $\times 250$

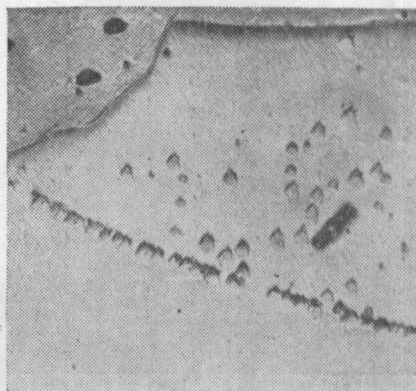


图 2 $\times 250$

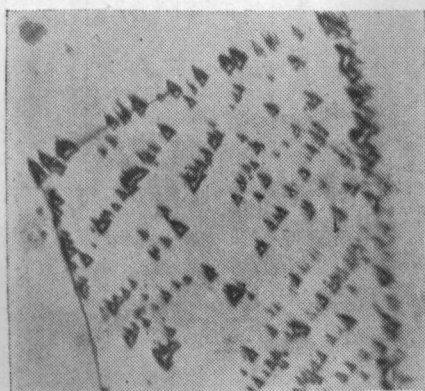


图 3 $\times 250$

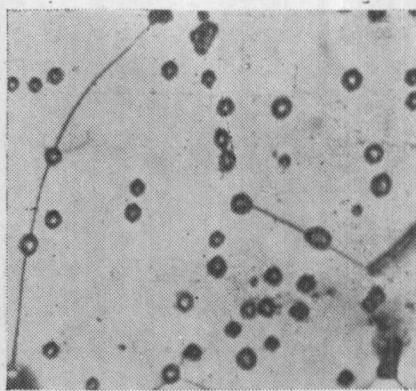


图 4 $\times 250$

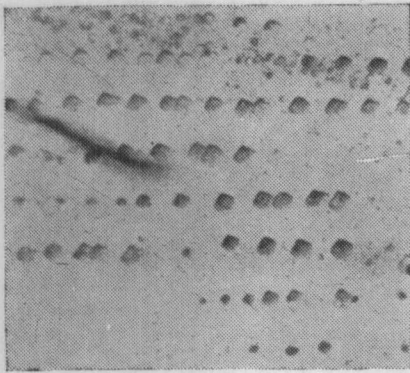


图 5 $\times 250$



图 6 $\times 100$

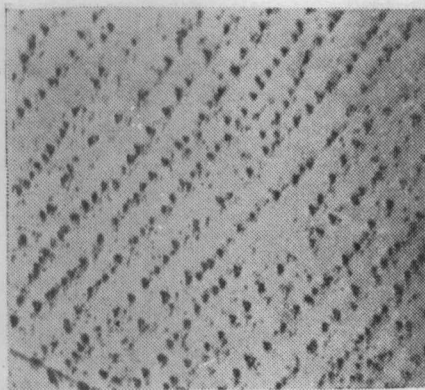


图 7 $\times 250$

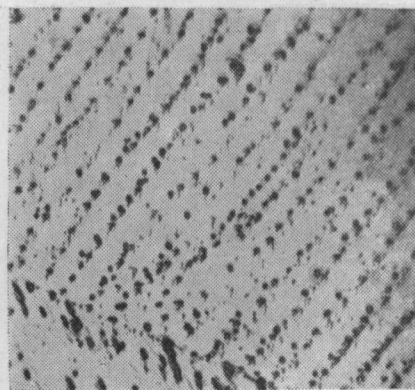


图 8 $\times 250$