

Włodzimierz Dudziński

Defekty struktury w węglkach typu M_7C_3

Mag.

Wrocław 1986

A 4128 I



Prace Naukowe Instytutu Materiałoznawstwa
i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej

45

Seria:
Monografie

17

Włodzimierz Dudziński

**Defekty struktury
w węglkach typu M_7C_3**



Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej · Wrocław 1986

PRACE NAUKOWE POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Scientific Papers of the Institute of Materials Science
and Applied Mechanics

No 45 of the Technical University of Wrocław

No 45

Monographs

No 17

1986

Włodzimierz DUDZIŃSKI

Structure defects in the carbides of the type M_7C_3

Redaktor naczelny
Jerzy CIEKOT

Redaktor naukowy
Tadeusz GRZEGORZEWICZ

Recenzenci
Jan ADAMCZYK
Andrzej BARBACKI

Opracowanie redakcyjne
Maria KOPEĆ

Korekta
Maria GALIK

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1986

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

ISSN 0324 – 9565

Nakład 180 + 65 egz. Ark. wyd. 9,75. Ark. druk. 8^{5/8}. Papier offset. kl. III, 70 g, B1.
Oddano do druku w marcu 1986 r. Druk ukończono w maju 1986 r.
Zakład Graficzny Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 2449/86 – I-7 – Cena zł 150,–

badania strukturalne, defekty struktury,
węgliki M_7C_3

Włodzimierz DUDZIŃSKI*

DEFEKTY STRUKTURY W WĘGLIKACH TYPU M_7C_3

Przedstawiono wyniki badań mających na celu wyjaśnienie niektórych problemów związanych z występowaniem defektów struktury w sieciach krystalicznych węglików typu M_7C_3 . Opisano strukturę tych węglików stosując model warstwowy oraz zanalizowano możliwości powstawania płaskich defektów strukturalnych w trzech typach sieci: heksagonalnej, trygonalnej i ortorombowej. Wykazano teoretyczne możliwości identyfikacji tych sieci z zastosowaniem metod transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Podano wyniki badań rentgenograficznych określających typ sieci oraz współrzędne położenia atomów w komórkach elementarnych analizowanych węglików. Scharakteryzowano płaskie defekty strukturalne występujące w węglkach rzeczywistych oraz określono niektóre czynniki mające wpływ na ich powstanie.

Results of investigations aimed at explaining some problems connected with the structural defects appearing in crystal lattices of the M_7C_3 type carbides are presented. The structure of these carbides were described using a layer model. The possibilities of formulation of planar defects in hexagonal, trigonal and orthorombic lattices were analysed. It has been shown that these lattices can be identified theoretically by the methods of transmission electron microscopy. Results of X-ray examinations determining the types of lattices and the coordinates of atom positions in elementary cells are given. Planar structural defects occurring in real carbides are characterized and some factors affecting their formation given.

* Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

a, b, c	- parametry sieci krystalicznej,
$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$	- wektory komórki elementarnej,
d_{hkl}, d	- odległość między płaszczyznami sieciowymi (hkl) w kryształach,
$F(hkl), F$	- czynnik struktury komórki elementarnej dla refleksu (hkl),
$ F(hkl) , F $	- amplituda czynnika struktury dla refleksu (hkl),
$F_w(hkl), F_w$	- czynnik struktury politypu zależny od sposobu ułożenia atomów w warstwie,
$F_p(hkl), F_p$	- czynnik struktury zależny od sposobu ułożenia warstw w komórce elementarnej politypu,
f_i	- amplituda atomowa, indeks oznacza atom i,
\vec{G}	- wektor przesunięcia warstwy N względem warstwy 1 w komórce elementarnej politypu,
g	- współrzędna wektora przesunięcia \vec{G} ,
\vec{g}_{hkl}	- wektor sieci odwrotnej, $ \vec{g}_{hkl} = 1/d_{hkl}$,
(hkl)	- wskaźniki płaszczyzn sieciowych,
I	- intensywność względna refleksu,
I_{obs}, I_{obl}	- intensywność linii dyfrakcyjnej obserwowana i obliczona,
i	- liczba urojona, $i = \sqrt{-1}$,
i, j, m, n	- dowolne liczby całkowite,
K	- współczynnik określający stosunek błędów ułożenia do mikrobliźniaków w kryształach,
L	- efektywna długość kamery w mikroskopie elektronowym,
l	- długość smugi dyfuzyjnej,
m	- symbol płaszczyzny zwierciadlanej,
n, a, b, c, d	- symbole płaszczyzn translacyjnych-zwierciadlanych,
N	- liczba warstw w komórce elementarnej,
n	- liczba atomów w komórce elementarnej,
n_r	- oznaczenia osi śrubowych, w których n i r są liczbami całkowitymi, równymi odpowiednio 2, 3, 4, 6 i 1, ..., (n-1),
n_w	- liczba atomów w warstwie,
P, O, T, H, M	- symbole sieci przestrzennych, prymitywnej (P), ortorombowej (O), trygonalnej (T), heksagonalnej (H) i jednoskośnej (M),
P	- prawdopodobieństwo pojawienia się błędu ułożenia lub mikrobliźniaka w strukturze kryształu,
p	- czynnik krotności płaszczyzn sieciowych,
R	- czynnik rozbieżności,
\vec{R}, \vec{R}_k	- wektor błędu, przesunięcia,
R_n	- promień n-tej strefy Lauego na dyfraktogramie elektronowym,

[uvw]	- wskaźniki kierunków krystalograficznych,
V_k, V	- objętość komórki elementarnej,
X_j, Y_j	- współrzędne wektora przesunięcia \bar{R}_j warstwy j względem warstwy 1,
x	- odcięta funkcji $I = I(x)$, mierzona wzdłuż smugi dyfuzyjnej,
x, y, z lub x_j, y_j, z_j	- współrzędne położenia atomów w komórce elementarnej wyrażone w ułamkach a, b, c ; rozpatrywany atom jest oznaczony indeksem j ,
x_{wi}, y_{wi}, z_{wi}	- współrzędne położenia atomów w warstwie; rozpatrywany atom jest oznaczony indeksem i ,
α, β, γ	- kąty między osiami krystalograficznymi odpowiednio \bar{b} i \bar{c} , \bar{a} i \bar{c} , \bar{a} i \bar{b} ,
$\Delta f', \Delta f''$	- poprawki, składowe rzeczywiste i urojone, uwzględniające rozproszenie anomalne promieniowania rentgenowskiego, w przypadku anomalnego centrum rozpraszającego wartość f jest zastępowana przez $(f + \Delta f') + i\Delta f''$,
θ	- kąt odbłyску wiązki promieni rentgenowskich względem płaszczyzny odbijającej oraz także kąt odchylenia osi pasa cienkiej folii od położenia równoległego do wiązki w mikroskopie elektronowym,
λ	- długość fali promieniowania rentgenowskiego lub elektronowego,
*	- oznaczenie wielkości występujących w przestrzeni odwrotnej.

1. WSTĘP

Fazy węglkowe występujące w wielu technicznych stopach żelaza znacząco wpływają na ich własności mechaniczne. W stopach tych zawierających, jako składnik stopowy chrom oraz odpowiednią zawartość węgla, spotyka się węgliki $(Fe, Cr)_{23}C_6$ i $(Fe, Cr)_7C_3$. Jeśli oprócz chromu w stopach tych występują inne dodatki stopowe węglkotwórcze, to żelazo i chrom mogą w wymienionych węglkach być w ograniczonym stopniu zastąpione atomami tych pierwiastków. Powstałe węgliki są oznaczane ogólnie wzorami $M_{23}C_6$ lub M_7C_3 .

Węgliki te charakteryzuje duża twardość i odporność na ścieranie, co czyni je ważnym składnikiem struktury stali narzędziowych i stopów przeznaczonych na części maszyn podlegające zużyciu ściernemu. Fazy te były więc przedmiotem licznych badań mających na celu określenie ich budowy krystalicznej i własności. Badano także ich powstawanie podczas odpuszczania. Duże znaczenie techniczne stopów żelaza zawierających chrom spowodowało, że węglkowi typu M_7C_3 poświęcono wiele uwagi [1-13].

Badania węglików typu M_7C_3 rozpoczęli Westgren i Phragmen [14] już w 1926 roku, jednak wyniki ich były sprawdzane przede wszystkim pod względem budowy krystalicznej. Doprowadziło to do pewnych różnic poglądów, gdyż prace Westgrena [1], Rouaulta i in. [4] oraz Aronssona [15] wykazały, że węglik M_7C_3 może krystalizować w sieci ortorombowej, trygonalnej lub heksagonalnej. Dokładniejsze badania prowadzone w latach osiemdziesiątych z zastosowaniem metod transmisyjnej mikroskopii elektronowej ujawniły ponadto, że w kryształach tych węglików występują liczne błędy struktury krystalicznej. Dokładna analiza mająca na celu identyfikację tych wad uwypukliła potrzebę jednoznacznego określenia sieci krystalicznej. Opisywane węgliki krystalizują w jednym z wymienionych typów sieci, co powoduje duże trudności w identyfikacji występujących błędów i określeniu mechanizmów ich powstawania.

Jakkolwiek dokładna znajomość budowy i defektów sieci krystalicznej węglika typu M_7C_3 jest zagadnieniem przede wszystkim o charakterze poznawczym, to jednak można uważać, że dane te mogą być użyteczne w opracowaniu stopów o korzystniejszych własnościach użytkowych, np. do regeneracji przez napawanie części maszyn odpornych na ścieranie, stali i żeliw wysokochromowych, stosowanych jako materiały narzędziowe itp. [16-19].

Celem pracy jest analiza wpływu wad na strukturę sieciową węglików typu M_7C_3 . Badania w tym kierunku podjęte zostały w 1977 r. w Laboratoire de Génie Metallurgique w École Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines w Nancy (Francja) pod kierunkiem prof. Michela Gantois i były kontynuowane w Instytucie Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej.

Wyniki tych badań uzupełnione rozważaniami teoretycznymi z kystalografii i teorii dyfrakcji pozwoliły zrealizować to zadanie. Zastosowana procedura identyfikacji defektów sieci występujących w węglkach M_7C_3 ma charakter uniwersalny i może być stosowana w badaniach innych faz o strukturze złożonej.

2. STRUKTURY WĘGLIKÓW TYPU M_7C_3

Badania węglików typu M_7C_3 zapoczątkowali Westgren i Phragmen [14] w 1926 roku. Określili oni metodami rentgenograficznymi strukturę węglików Cr_7C_3 i Mn_7C_3 jako heksagonalną, należącą do grupy przestrzennej $P6_3mc$. Później, tj. w 1935 roku, po przeprowadzeniu dodatkowych badań, strukturę tych węglików zidentyfikowali oni jako trygonalną, należącą do grupy przestrzennej $P31c$ [1].

Ponawiając badania struktury węgla Mn_7C_3 Bouchaud i in. [20,21] w 1964 roku stwierdzili, że krystalizuje on w sieci ortorombowej, należącej do grupy przestrzennej $Pnma$. Natomiast badania węgla Fe_7C_3 prowadzone w 1964 roku przez Herbsteina i Snymana [22] wykazały, że krystalizuje on w sieci heksagonalnej typu Ru_7B_3 , należącej do grupy przestrzennej $P6_3mc$. Strukturę borku Ru_7B_3 wcześniej, bo w 1959 roku, opisał Aronsson [15].

W opisie wymienionych węglików, oprócz licznych analogii strukturalnych, wykazanych w pracach [5,21-24], występują również znaczne różnice wynikające z przyjętych modeli komórek elementarnych oraz położenia występujących w nich atomów.

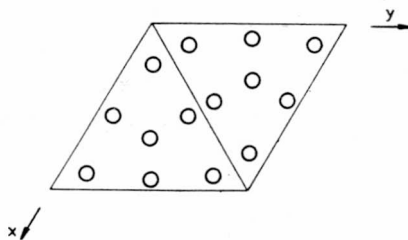
2.1. Struktura trygonalna

Westgren [1] badał metodami rentgenograficznymi monokryształy węglików Cr_7C_3 i Mn_7C_3 otrzymane syntetycznie. Ich sieci krystaliczne określono jako izomorficzne, heksagonalne o parametrach sieciowych wynoszących odpowiednio:

$$\begin{array}{ll} Cr_7C_3: & a = 1,398 \text{ nm}, \quad c = 0,4523 \text{ nm}, \\ Mn_7C_3: & a = 1,387 \text{ nm}, \quad c = 0,453 \text{ nm}. \end{array}$$

Rys.1. Projektcja położenia atomów chromu na płaszczyznę (00.1) węgla Cr_7C_3 wg [1]

Fig.1. The projection of the chromium atoms positions onto the basal plane (00.1) of the carbide Cr_7C_3 [1]



Analiza intensywności linii dyfrakcyjnych oraz wygaszeń systematycznych wykazała, że obraz atomów metalu rzutowanych na płaszczyznę (00.1) można podzielić na cztery identyczne części. Westgren zauważył, że każdą z nich (pokazaną na rys. 1) można przypisać do grupy przestrzennej $P6_3mc$. Czternaście atomów metalu w jednostkowej komórce sieciowej jest rozmieszczonych w sposób następujący:

2 razy na pozycji 6c o współrzędnych

$$\begin{array}{lll} x, x, z; & x, 2x, z; & 2x, x, z, \\ x, x, z + \frac{1}{2}; & x, 2x, z + \frac{1}{2}; & 2x, x, z + \frac{1}{2}, \end{array}$$

w których wartości x wynoszą odpowiednio:

$$x_I = 0,455,$$

$$x_{II} = 0,125.$$

1 raz na pozycji 2b o współrzędnych

$$\frac{1}{3}, \quad \frac{2}{3}, \quad z,$$

$$\frac{2}{3}, \quad \frac{1}{3}, \quad \frac{1}{2} + z.$$

Pozycje atomów węgla w tej sieci nie zostały przez Westgrena określone.

W celu otrzymania kompletnej projekcji atomów chromu w sieci heksagonalnej należało według Westgrena zastosować translacje:

$$\frac{\bar{a}}{2}, \quad \frac{\bar{b}}{2} \quad \text{i} \quad \frac{\bar{a} + \bar{b}}{2}.$$

Otrzymaną w ten sposób projekcję na płaszczyznę (00.1) sieci węgla Cr_7C_3 (zaproponowaną przez Westgrena) pokazano na rysunku 2.

W celu opisanía utworzonej w ten sposób komórki elementarnej Westgren zastosował grupę przestrzenną $P6_3mc$, w której 56 atomów chromu zajmuje:

1 raz pozycję 2b,

5 razy pozycję 6c,

2 razy pozycję 12d.

Różniące się wartości współrzędnych zredukowanych wynoszą odpowiednio:

$$2b : z = \frac{3}{4},$$

$$6c : x_I = 0,06; \quad z_I = 0,5,$$

$$x_{II} = \frac{1}{6}; \quad z_{II} = \frac{3}{4},$$

$$x_{III} = 0,23; \quad z_{III} = \frac{1}{4},$$

$$x_{IV} = 0,27; \quad z_{IV} = \frac{3}{4},$$

$$x_V = 0,56; \quad z_V = 0,$$

$$12d : x_I = 0,27; \quad y_I = 0,04; \quad z_I = \frac{1}{4},$$

$$x_{II} = 0,44; \quad y_{II} = 0,06; \quad z_{II} = \frac{1}{2}.$$

Pozycje 24 atomów węgla określono w sposób następujący:

2 razy zajmują pozycję 6c,

1 raz zajmują pozycję 12d,

o współrzędnych

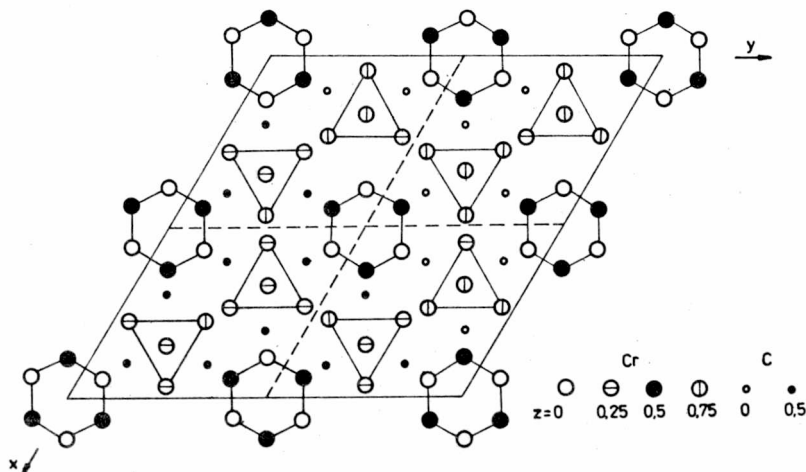
$$x_{c_I} = 0,1;$$

$$z_{c_I} = 0,$$

$$x_{c_{II}} = 0,4;$$

$$z_{c_{II}} = 0,$$

$$x_{c_{III}} = 0,4; \quad y_{c_{III}} = 0,1; \quad z_{c_{III}} = 0,5.$$



Rys.2. Projektcja położenia atomów chromu i węgla na płaszczyznę (00.1) węglika Cr_7C_3 , grupa przestrzenna $P6_3mc$, wg [1]

Fig.2. The projection of the chromium and carbon atoms positions onto the basal plane (00.1) of the carbide Cr_7C_3 , space group $P6_3mc$ [1]

Tak opisana komórka sieciowa ma oś sześciokrotną 6_3 i symetrię heksagonalną.

Zdjęcia rentgenograficzne otrzymane metodą Lauego wykazały jednak, że symetria komórki elementarnej nie jest dokładnie heksagonalna, lecz trygonalna. Wyznaczone współrzędne z niektórych atomów nie odpowiadają również położeniom refleksów na obrazie dyfrakcyjnym Lauego.

W celu wyjaśnienia tych różnic Westgren zaproponował jeszcze inny opis struktury węglika Cr_7C_3 , stosując w tym wypadku grupę przestrzenną $P31c$ (trygonalną). Współrzędne atomów x i y określone dla grupy przestrzennej $P6_3mc$ pozostały nie zmienione, zmodyfikowano jedynie niektóre współrzędne z .

W opisanej komórce elementarnej 56 atomów chromu zajmuje:

9 razy pozycję $6c1$,

1 raz pozycję $2b3$,

a 24 atomy węgla zajmują

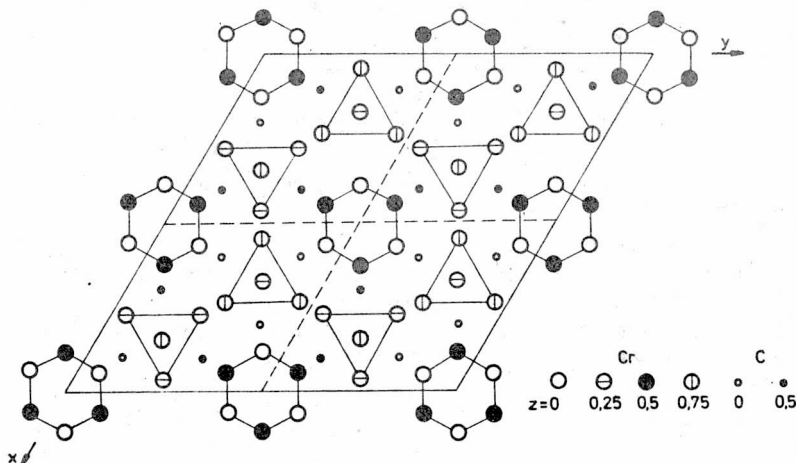
4 razy pozycję $6c1$.

Współrzędne pozycji równoważnych wynoszą odpowiednio:

$$6c1 : \begin{array}{lll} x, y, z; & y, x - y, z; & y - x, x, z, \\ x, y - x, z + \frac{1}{2}; & x - y, y, z + \frac{1}{2}; & y, x, z + \frac{1}{2}. \end{array}$$

$$2b3 : \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \quad \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z + \frac{1}{2}.$$

Do dokładnego opisu położenia atomów w komórce elementarnej jest więc niezbędna znajomość 28 wartości współrzędnych x i y oraz 14 wartości współrzędnych z . Projekcję tych atomów na płaszczyznę (00.1) pokazano na rysunku 3, a ich współrzędne zestawiono w rozdz. 4.6.2, omawiającym badania rentgenograficzne.



Rys.3. Projekcja położenia atomów chromu i węgla na płaszczyznę (00.1) węgla Cr_7C_3 , grupa przestrzenna $P31c$, wg [1]

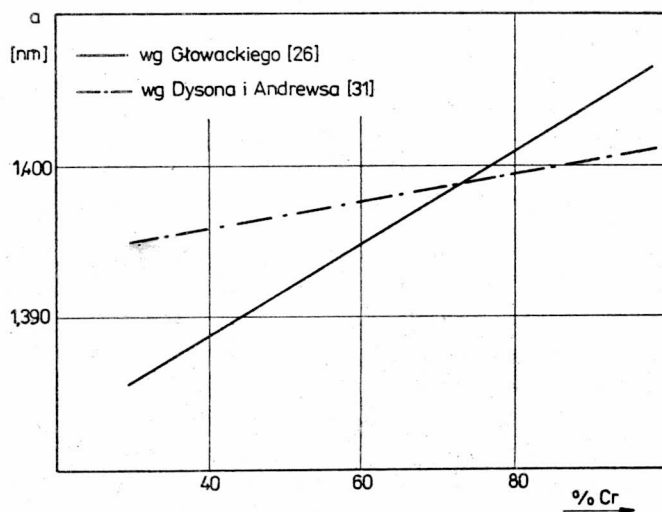
Fig.3. The projection of the chromium and carbon atoms positions onto the basal plane (00.1) of the carbide Cr_7C_3 , space group $P31c$ [1]

Dudziński, Morniroli i Gantois [18] stwierdzili, że w przedstawionym przez Westgrena opisie sieci węgla odległości między atomami węgla i otaczającymi je atomami metalu nie są jednakowe. Przez analogię do innych podobnych struktur, opisanych w pracy [25], zaproponowali skorygowanie współrzędnych położenia atomów.

Przedmiotem badań opisanych w pracach [8,12,26,27] były węgliki typu M_7C_3 , powstające w wyniku przemian w stanie stałym, krystalizujące z cieczy lub uzyskiwane metodą syntetyczną. Autorzy wymienionych prac stwierdzili, że węgliki te, zawierające oprócz chromu także inne

pierwiastki węglkotwórcze, krystalizują w sieci trygonalnej zgodnej z opisem Westgrena.

Benz i in. [28] wykazali, że węglík Cr_7C_3 może rozpuszczać również inne pierwiastki węglíkotwórcze. Maratray [29] stwierdził, że węgliki M_7C_3 rozpuszczają do 7% ciężarowych molibdeny. Zawartość chromu w węglíkach $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$, określona w pracy [30], wynosiła od 0 do 75% wag. Zastąpienie atomów chromu atomami żelaza powoduje, zgodnie z prawem Vegarda, zmniejszenie się parametrów sieciowych [26]. Wpływ zawartości żelaza na zmianę parametrów sieciowych węglików $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ określoną w pracach [26,31] przedstawiono na rysunku 4.



Rys.4. Zmiana parametrów sieciowych węglików $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ w zależności od zawartości żelaza

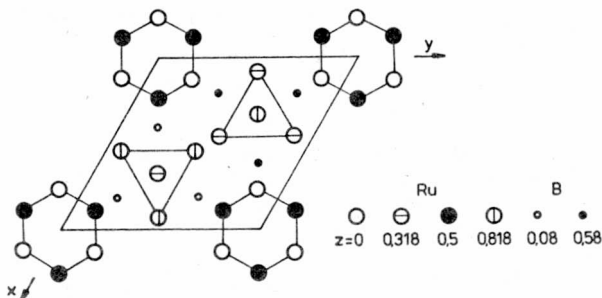
Fig.4. Effect of iron contents on lattice parameters of $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ carbides

2.2. Struktura heksagonalna

Aronsson [15] wskazał na duże podobieństwo strukturalne między węglikiem Cr_7C_3 i borkiem Ru_7B_3 . Na podstawie badań rentgenograficznych monokryształów opisał on strukturę Ru_7B_3 jako heksagonalną, o parametrach: $a = 0,7467$ nm, $c = 0,4713$ nm, należąca do grupy przestrzennej $P6_3mc$ (rys. 5).

W pokazanej na rys. 5 komórce elementarnej borku Ru_7B_3 atomy boru i ruten zajmują pozycje zestawione w rozdz. 4.6.2.

Na podstawie analizy współrzędnych położenia atomów rutenu można stwierdzić, że są one prawie identyczne ze współrzędnymi x, y atomów chromu w komórce węgliku Cr_7C_3 opisaną przez Westgrena [1], (rys. 1),



Rys.5. Projektcja położenia atomów rutenu i boru na płaszczyznę (00.1) borku Ru_7B_3 , wg [15]

Fig.5. The projection of the ruthenium and boron atoms positions onto the basal plane (00.1) of the boride Ru_7B_3 [15]

Atomy chromu i rutenu zajmują te same pozycje z dokładnością $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ nm. Uwzględniając wartości parametrów sieciowych, strukturę węgliku Cr_7C_3 można uważać za "nadstrukturę" borku Ru_7B_3 . W takiej "nadstrukturze" współrzędne x i y atomów chromu i rutenu pozostają identyczne, a zmiana ulegają jedynie współrzędne z .

Opis krystalograficzny komórki elementarnej węgliku Cr_7C_3 zaproponowany przez Aronssona [15], potwierdzony został w 1964 r. w pracy Herbsteina i Snymana [22]. Badając strukturę węgliku Fe_7C_3 określili oni jego sieć jako izomorficzną z siecią węgliku Cr_7C_3 (wg opisu Westgrena [1]). Zaproponowali dla niego strukturę heksagonalną typu Ru_7B_3 o parametrach: $a = 0,6882$ nm, $c = 0,454$ nm, należąca do grupy przestrzennej $P6_3mc$. Przyjęcie takiej komórki elementarnej nie pozwoliło jednak poprawnie interpretować wszystkich refleksów uzyskanych na dyfraktogramach.

Ponowna analiza otrzymanych wyników przeprowadzona przez Bouchauda [21] przy założeniu, że sieć węglików jest ortorombowa doprowadziła do identyfikacji nieokreślonych dotychczas refleksów. W nawiązaniu do wyników pracy Rouaulta i in. [4] można przypuszczać, że badany przez Herbsteina [22] węgiel Fe_7C_3 był odmianą wysokotemperaturową, krystalizującą w sieci ortorombowej, co potwierdzają warunki jego syntezy.

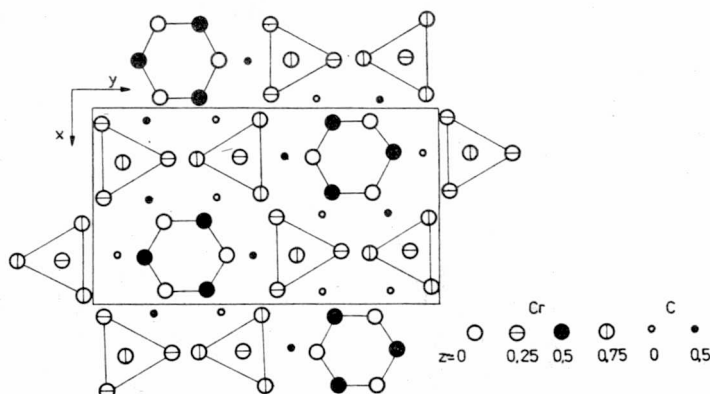
Badania struktur odmiany niskotemperaturowej węglików Cr_7C_3 , Mn_7C_3 i Fe_7C_3 , otrzymanych syntetycznie w temperaturach poniżej 1050°C (1323 K) [4] wykazały, że można je uważać za odmianę nieupo-

rządkowaną, krystalizującą w sieci heksagonalnej typu Ru_7B_3 . Zgodnie z sugestią autorów tej pracy, nieporządek ten jest spowodowany maksymalnym zdefektowaniem sieci ortorombowej, w której prawdopodobieństwo występowania różnie zorientowanych łańcuchów triad (omawianych w rozdz. 4.1) jest identyczne.

Wyniki Rouaulta [4] potwierdzone zostały w pracy Bauer-Grosse i in. [24] podczas badań węglików Fe_7C_3 uzyskiwanych w wyniku krystalizacji stopów amorficznych żelaza z węglem.

2.3. Struktura ortorombowa

Bouchaud [21], Bouchaud i Fruchart [20] oraz Rouault, Herpin i Fruchart [4] badali węgliki Mn_7C_3 i Cr_7C_3 otrzymywane syntetycznie.



Rys.6. Projekcja położeń atomów chromu i węgla na płaszczyznę (001) węglika Cr_7C_3 , wg [4]

Fig.6. The projection of the chromium and carbon atoms positions onto the basal plane (001) of the carbide Cr_7C_3 [4]

Wskazali oni na liczne analogie strukturalne występujące między nimi oraz węglikiem Fe_7C_3 . Autorzy ci badali odmiany wysokotemperaturowe tych węglików pojawiające się wtedy, gdy temperatura ich syntezy przewyższała $1050^{\circ}C$ (1323 K) dla węglika Mn_7C_3 i $1200^{\circ}C$ (1473 K) dla węglika Cr_7C_3 . Zdaniem autorów pracy [32] struktura tej odmiany węglików jest ortorombowa i należy do grupy przestrzennej $Fm\bar{c}n$. Parametry sieciowe wynoszą odpowiednio:

$$\begin{array}{lll} Mn_7C_3 : & a = 0,6959 \text{ nm}, & b = 1,1976 \text{ nm}, & c = 0,4546 \text{ nm}, \\ Cr_7C_3 : & a = 0,701 \text{ nm}, & b = 1,2142 \text{ nm}, & c = 0,4526 \text{ nm}. \end{array}$$

Przemianę odmiany niskotemperaturowej w wysokotemperaturową uznali oni za nieodwracalną.

Współrzędne położenia atomów w ortorombowej komórce elementarnej węglików Cr_7C_3 i Mn_7C_3 zestawiono w rozdz. 4.6.2, a ich projekcję na płaszczyznę (001) pokazano na rysunku 6.

Na podstawie wyników wskazujących, że w badanych węglikach istnieje subziarna wykazujące orientację bliźniaczą, autorzy pracy [4] stwierdzili, że struktura sieciowa zaproponowana przez Westgrena dla węglików Cr_7C_3 jest niewłaściwa. Określili oni sieć odwrotną badanych kryształów jako superpozycję odpowiednio zorientowanych trzech sieci ortorombowych (obróconych względem osi c o kąty 120° i 240°). Przy takiej orientacji subziaren sieć odwrotna kryształów jest identyczna z siecią odwrotną komórki trygonalnej według opisu Westgrena [1].

2.4. Wady struktury w rzeczywistych kryształach węglików M_7C_3

Zaburzenia struktury krystalicznej obserwowane w rzeczywistych kryształach węglików typu M_7C_3 były przedmiotem licznych badań. W pracach Dudzińskiego, Mornirolego i Gantois [18] oraz Beecha, Warringtona [8], Dysona i Andrews [31] zawarte są wyniki badań węglików M_7C_3 z wykorzystaniem przede wszystkim technik transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Autorzy wymienionych prac zauważyli w strukturze węglików występowanie licznych błędów ułożenia, mikrobliźniaków i granic antyfazowych. Opisali również efekty dyfrakcyjne w postaci dodatkowych refleksów i ciągłych smug dyfuzyjnych (streaks), związanych z obecnością błędów ułożenia w płaszczyznach (10.0). Inoue i in. [12] stwierdzili występowanie pojedynczych dyslokacji. Podobne efekty odkształceń struktury węglików pod działaniem obciążeń dynamicznych obserwował Hetmańczyk i in. [33].

Cieślak i in. [34,35] podczas badań przemiany węgla M_{23}C_6 w węglík M_7C_3 stwierdzili występowanie mikrobliźniaków. Nie określili oni jednak płaszczyzny bliźniakowania i wzajemnych orientacji krystalograficznych. Zauważyli, że związane z mikrobliźniakami efekty dyfrakcyjne zanikają po 10 h wyżarzania w temperaturze 850°C (1123 K).

Występowanie mikrobliźniaków w strukturze węglików ortorombowych opisano w pracy [4]. Metodą obracanego kryształu stwierdzono występowanie płaszczyzn bliźniakowania $\{110\}$. Wykazano występowanie smug dyfuzyjnych na kierunkach prostopadłych do tych płaszczyzn. Przez analogię do wyników pracy [31], Rouault i in. [4] powiązali te efekty z błędami ułożenia w płaszczyznach $\{110\}$ i z wektorem błędu $\bar{R} = \bar{c}/2$. Wniosek ten nie jest zgodny z wynikami pracy Dudzińskiego i Kowalskiego [36], według których wektor błędu $\bar{R} = \bar{b}/2$.

Badania Bauer-Grosse i in. [24] wykazały, że obrazy dyfrakcyjne węglików Fe_7C_3 można interpretować stosując sieć heksagonalną typu Ru_7B_3 . W warstwicach (hkl) dla $l = \text{const}$ i $l \neq 0$, stwierdzono występowanie efektów dyfrakcyjnych w postaci podobnej do plastra miodu, w którym środek każdego heksagonu stanowią refleksy pochodzące od sieci typu Ru_7B_3 , a boki są prostopadłe do płaszczyzn $\{11.0\}$.

W pracy [24] zaproponowano model struktury węglika Fe_7C_3 , zawierający mikroobszary o symetrii ortorombowej i heksagonalnej, przy czym struktura tych węglików maskowana jest efektami dyfrakcyjnymi związanymi z występowaniem mikrobliźniaków w płaszczyznach $\{10.0\}$ i $\{11.0\}$ oraz granic antyfazowych w płaszczyznach $\{11.0\}$ z wektorami przesunięcia \bar{a} , \bar{b} i $\bar{a} + \bar{b}$.

3. PODSUMOWANIE PRZEGLĄDU LITERATURY. CEL I ZAKRES PRACY

Wyniki dotychczasowych badań węglików typu M_7C_3 nie określają jednoznacznie ich struktury i nie wyjaśniają zjawisk związanych z występowaniem w nich płaskich defektów strukturalnych. Autorzy prac zajmujący się badaniem tych węglików przyjęli model struktury trygonalnej zaproponowanej przez Westgrena. Wyniki badań [4,15] sugerujące przyjęcie modelu sieci ortorombowej i heksagonalnej były interesujące, choć niejednoznaczne. W dostępnej literaturze brak jest jednak informacji o czynnikach powodujących, że węgiel M_7C_3 może występować w trzech typach sieci krystalograficznych.

Wyniki badań opisanych w pracach [18,36] pozwalają przypuszczać, że wymienione sieci węglików typu M_7C_3 są następstwem określonego ułożenia warstw wieloatomowych stanowiących podstawowy element ich budowy. Zaburzenia w ułożeniu tych warstw są przyczyną występowania płaskich wad budowy, a ich uporządkowany rozkład determinuje politypię tego węglika.

Uwzględniając istotny aspekt poznawczy i praktyczny rozpatrywanego zagadnienia wykonano badania mające na celu analizę wpływu wad budowy krystalicznej na strukturę sieciową trzech typów węglików oraz wyjaśniono niektóre efekty związane z występowaniem wad płaskich w strukturze węglików rzeczywistych typu M_7C_3 .

Praca obejmuje:

- opis struktury węglików typu M_7C_3 na podstawie modelu warstwowego
- analizę możliwości powstawania płaskich defektów struktury w trzech typach sieci węglików

- teoretyczne możliwości identyfikacji sieci węglików z zastosowaniem metod transmisyjnej mikroskopii elektronowej
- określenie typów sieci oraz współrzędnych położenia atomów w komórkach elementarnych sieci krystalicznej węglików
- zbadanie i scharakteryzowanie płaskich wad struktury występujących w kryształach rzeczywistych węglika M_7C_3 na podstawie wyników analizy modelu teoretycznego oraz określenia niektórych czynników mających wpływ na ich powstanie
- określenie wpływu występujących wad budowy krystalicznej na zmianę struktury sieciowej węglików.

4. BADANIA WŁASNE

4.1. Modele sieci węglików typu M_7C_3

Komórki sieciowe węglików, opisane w rozdz. 2, mają wiele cech wspólnych. Parametry sieciowe a , b , c i objętości (V) komórek elementarnych - trygonalnej (T), heksagonalnej (H) i ortorombowej (O) - związane są następującymi zależnościami:

$$a_T \approx 2a_H \approx 2a_O,$$

$$b_O \approx a_H\sqrt{3} \approx a_T \frac{\sqrt{3}}{2},$$

$$c_T \approx c_H \approx c_O,$$

$$V_T \approx 2V_O \approx 4V_H.$$

Wzajemną konfigurację omawianych komórek elementarnych pokazano na rysunku 7. Podstawowym elementem ich struktury są graniastosłupy foremne o podstawie trójkąta ("pryzmy trygonalne"), pokazane na rysunku 8, w których atomy metalu zajmują naroża, a atomy węgla umieszczone są w pobliżu środków ciężkości tych brył.

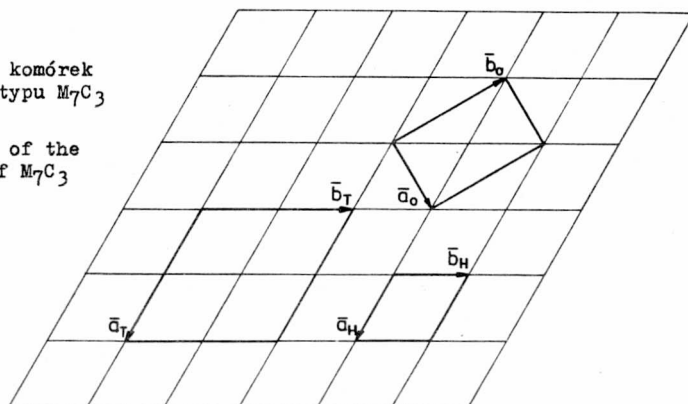
Według opisu zaproponowanego przez Westgrena [1] i Rouaulta [4] każda z pryzm jest mniej lub bardziej nachylona. Jedyne pryzmy występujące w opisie Ru_7B_3 dokonany przez Aronssona [15] są "proste", tzn. ich tworzące są prostopadłe do płaszczyzny podstawy. Atomy boru znajdują się w ich środku ciężkości, a prawie wszystkie odległości między atomami rutenu i boru są identyczne.

Wspomniane pryzmy grupowane są w triady (rys. 9), w których wierzchołki łączących się ze sobą graniastosłupów tworzą oktaedry.

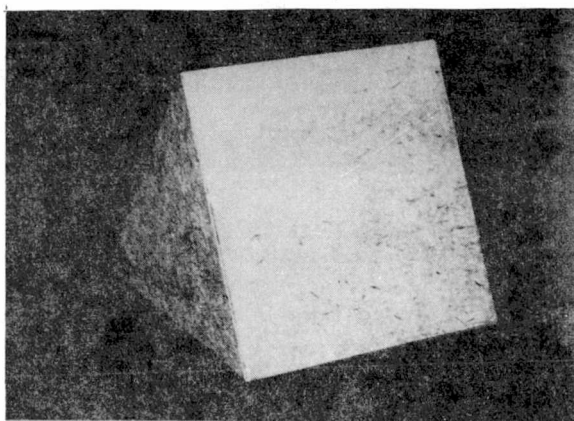
Rys.7.

Konfiguracja parametrów komórek elementarnych węglików typu M_7C_3

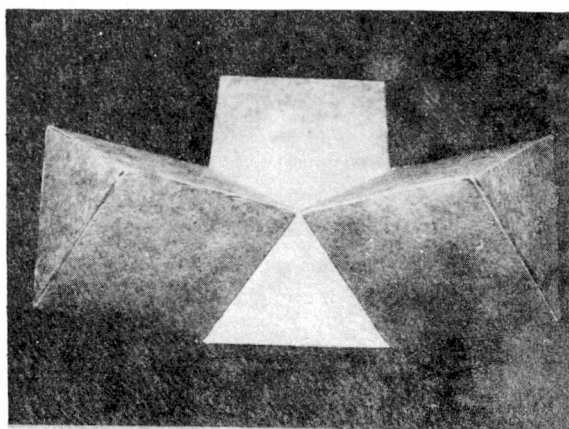
Fig.7. Schematic configuration of the unit cells parameters of M_7C_3 type carbides



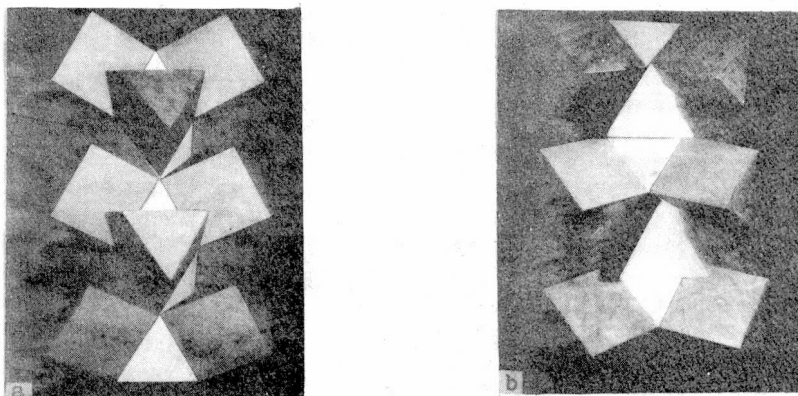
Rys.8. Pryzma trygonalna
Fig.8. The trigonal prism



Rys.9. Trzy pryzmy tworzące triadę
Fig.9. Three trigonal prisms forming the triad



Wierzchołki stykających się ze sobą pryzm, należących do położonych obok siebie triad, tworzą tetraedry o wierzchołkach skierowanych w dół lub w górę. Triady wykazujące potrójną oś symetrii ułożone są zawsze wzdłuż osi c tworząc łańcuchy o graniastosłupach skierowanych w dół (umownie oznaczone symbolem \otimes) lub w górę (oznaczone symbolem \circ) - rysunek 10.



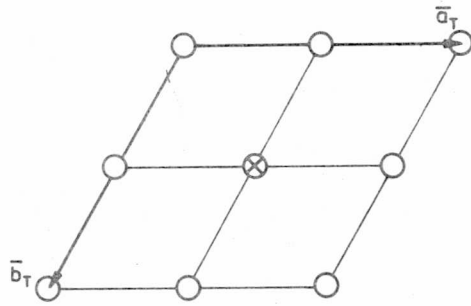
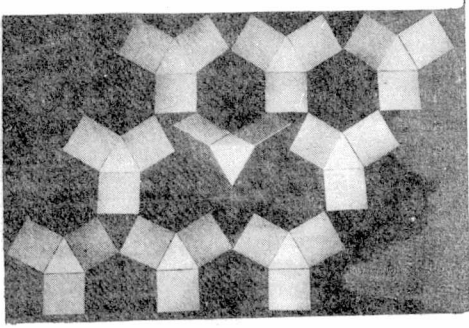
Rys.10. Łańcuchy triad skierowane w górę (a) i w dół (b)
Fig.10. The columns of the triads directed upwards (a) and downwards (b)

W strukturze trygonalnej zaproponowanej przez Westgrena $1/4$ łańcuchów jest skierowana w dół, a $3/4$ w górę lub odwrotnie (rys. 11). W komórce ortorombowej opisaney przez Rouaulta $1/2$ łańcuchów jest skierowana w górę i $1/2$ w dół (rys. 12). Natomiast w komórce heksagonalnej typu Ru_7B_3 opisaney przez Aronssona wszystkie łańcuchy skierowane są identycznie - w górę lub w dół (rys. 13).

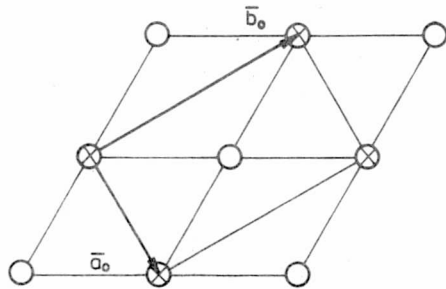
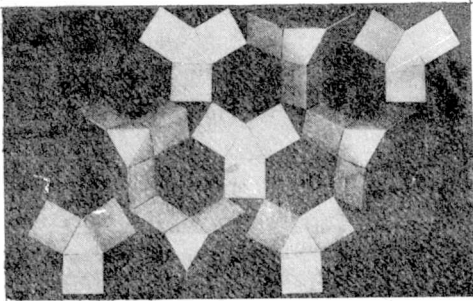
Opisane typy sieci można traktować jako uporządkowane warianty nadstruktury hipotetycznej "średniej" komórki elementarnej zbudowanej z łańcuchów triad skierowanych z jednakowym prawdopodobieństwem w górę lub w dół. Parametry sieciowe takiej komórki są identyczne z parametrami komórki heksagonalnej typu Ru_7B_3 . Jednakowe prawdopodobieństwo występowania triad o różnej orientacji w komórkach elementarnych analizowanych węglików stwarza możliwość powstania defektów sieciowych.

Struktura omawianych węglików M_7C_3 może być rozważana jako złożenie opisanych uprzednio łańcuchów triad w postaci warstw (rys. 14). Ten sposób ułożenia łańcuchów triad w warstwie można przedstawić schematycznie w postaci zapisu:

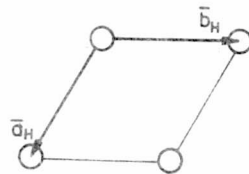
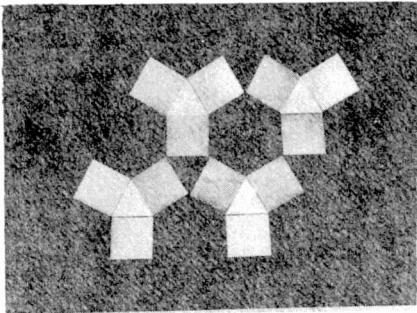




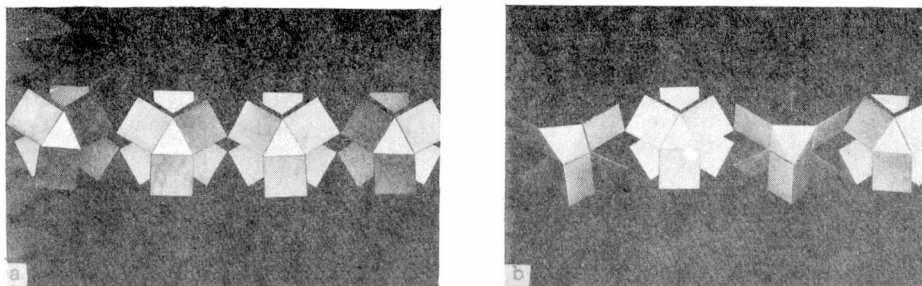
Rys.11. Komórka elementarna sieci trygonalnej
Fig.11. The unit cell of the trigonal lattice



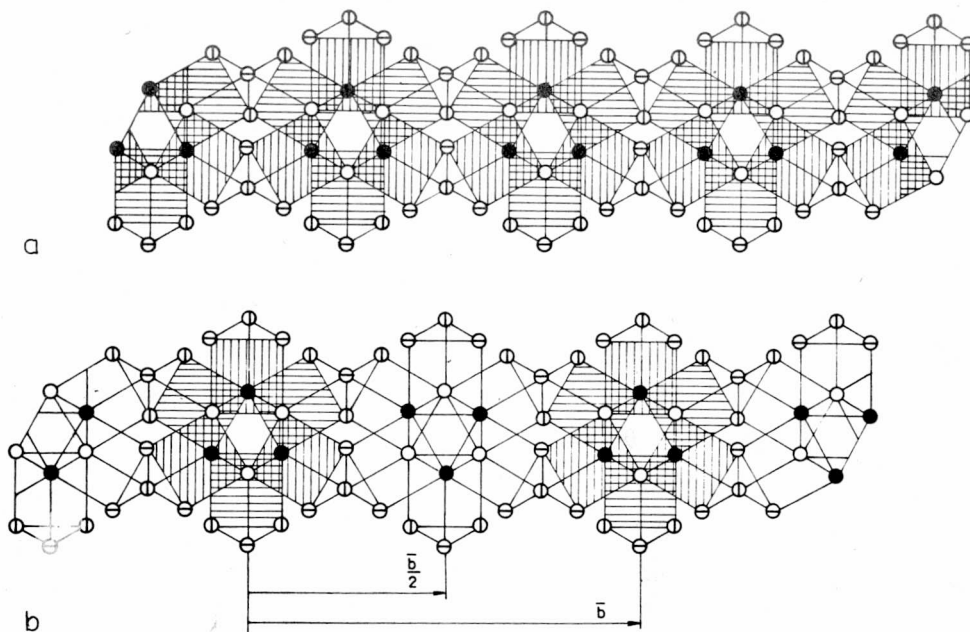
Rys.12. Komórka elementarna sieci ortorombowej
Fig.12. The unit cell of the orthorombic lattice



Rys.13. Komórka elementarna sieci heksagonalnej
Fig.13. The unit cell of the hexagonal lattice



Rys.14. Złożenie łańcuchów triad w warstwy: typ I (a), typ II (b)
 Fig.14. The layers formed by the columns of triads: type I (a), type II (b)



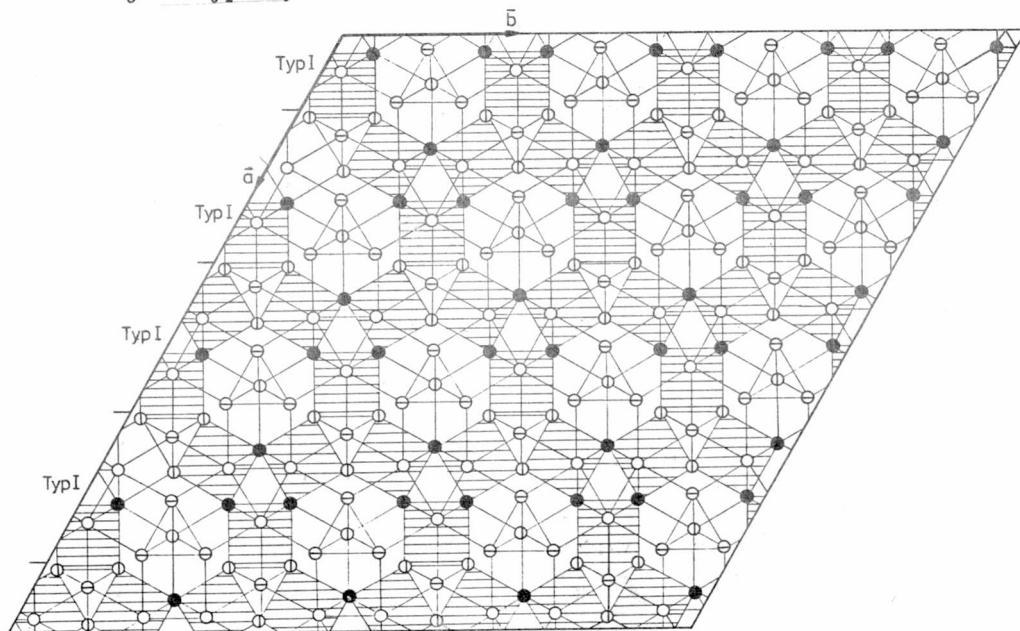
Rys.15. Pozycje atomów w warstwie: typ I (a), typ II (b)
 Fig.15. Positions of the atoms in the layers: type I (a), type II (b)

odpowiadającego ułożeniu pokazanemu na rysunku 14a (oznaczonego umownie jako typ I)

lub



odpowiadającego ułożeniu prezentowanemu na rysunku 14b (oznaczonego umownie jako typ II).



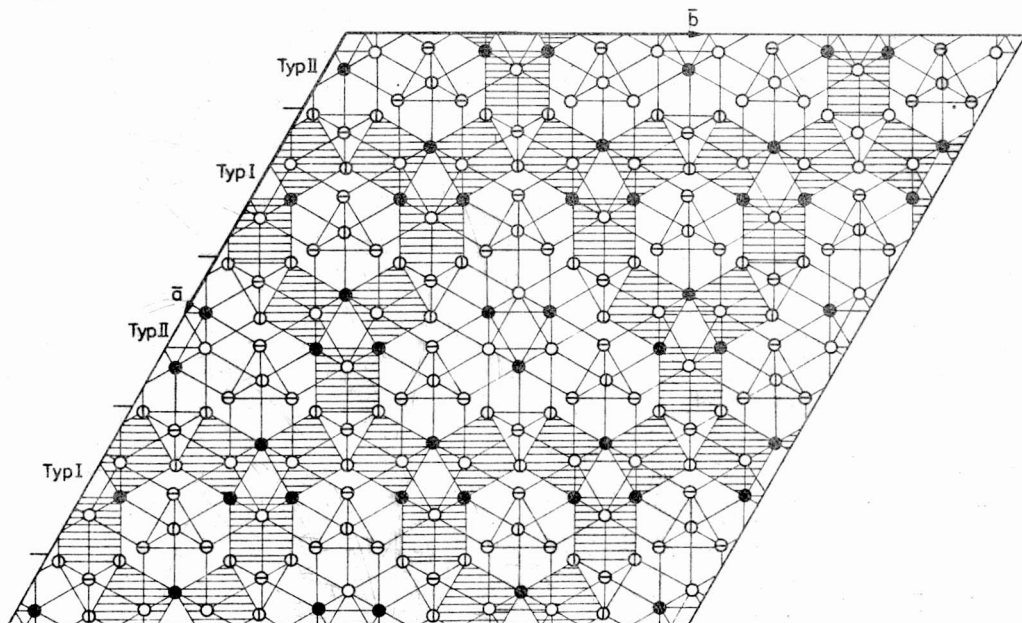
Rys.16. Struktura kryształu węgla heksagonalnego złożonego z warstw typu I
Fig.16. Hexagonal carbide crystal structure composed of the type I layers

Pozycje atomów oraz ich wzajemne konfiguracje występujące w obu typach warstw przedstawiono na rysunku 15. Analiza położeń atomów w warstwie typu I wskazuje, że translacje typu $\vec{R} = \vec{a}/2$, $\vec{b}/2$ i $\vec{a}+\vec{b}/2$ nie zmieniają ich pozycji.

W warstwach typu II rozmieszczenie atomów jest nieco odmienne. Translacja o wektor $\vec{R} = \vec{b}/2$ zmienia współrzędne z atomów metalu znajdujących się w narożach oktaedrów oraz atomów węgla w środku graniastosłupów prostych. Współrzędne te podlegają translacji wzdłuż osi c o wartość $\vec{c}/2$. Cechą charakterystyczną tej translacji jest to, że nie zmienia ona współrzędnych atomów metalu rozmieszczonych na granicy stykających się ze sobą warstw (w narożach tetraedrów).

Strukturę idealnych kryształów węglików M_7C_3 można więc przedstawić jako odpowiednie złożenie warstw typu I lub II z określoną sekwencją przesunięcia wzdłuż osi b.

W strukturze Ru_7B_3 występują wyłącznie warstwy typu I ułożone równoległe do płaszczyzn $\{01.0\}$ w taki sposób, że każda następna jest przemieszczona względem poprzedniej o wektor przesunięcia $\bar{R} = \bar{b}/2$. Komórka jednostkowa ma symetrię heksagonalną, a układ atomów charakterystyczny dla warstwy typu I jest identyczny w kierunkach $\langle 10.0 \rangle$. Schemat ułożenia warstw w tak opisaney strukturze pokazano na rysunku 16.



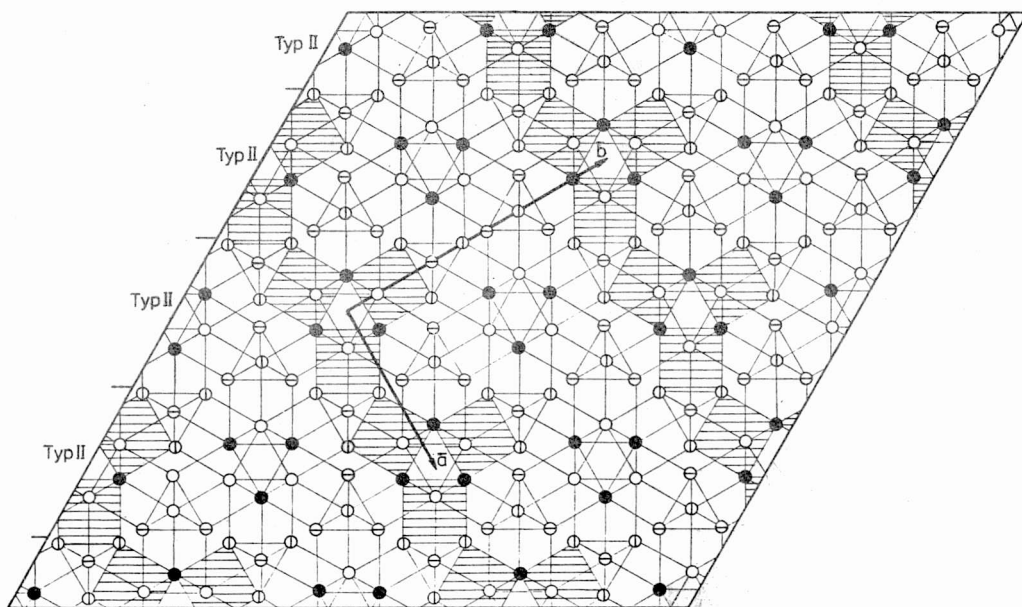
Rys.17. Struktura kryształu węgla trygonalnego złożonego z warstw typu I i II
Fig.17. Trigonal carbide crystal structure composed of the type I and II layers

W strukturze trygonalnej istnieje naprzemienne ułożenie warstw typu I i II, równoległe do płaszczyzn $\{01.0\}$. Położenie warstw typu I nie ulega zmianie, natomiast warstwy typu II przesuwają się kolejno o wektor $\bar{R} = \bar{b}/4$ i $\bar{R} = -\bar{b}/4$. Ułożenie atomów w komórce elementarnej, charakterystyczne dla warstw typu I i II, jest identyczne w kierunkach $\langle 10.0 \rangle$. Schematyczne ułożenie warstw w tak opisaney strukturze pokazano na rysunku 17.

Strukturę węgla ortorombowego można przedstawić jako odpowiednie złożenie warstw wyłącznie typu II, równoległych do płaszczyzn $\{110\}$. Warstwy układane są w taki sposób, że każda następna jest przesunięta względem poprzedniej o wektor przesunięcia $\bar{R} = (\bar{a} + \bar{b})/4$.

Komórka elementarna wykazuje symetrię ortorombową, w której ułożenie atomów charakterystyczne dla warstwy typu I jest identyczne w

kierunku $\langle 100 \rangle$, a dla warstwy typu II - identyczne w kierunkach $\langle 110 \rangle$. Schematyczny model struktury tak opisanego węgliku pokazano na rysunku 18.



Rys.18. Struktura kryształu węgliku ortorombowego złożonego z warstw typu II
Fig.18. Orthorombic carbide crystal structure composed of the type II layers

4.2. Analiza możliwości powstawania płaskich wad struktury w trzech typach sieci węglików M_7C_3

Opisany warstwowy model budowy komórek elementarnych węglików typu M_7C_3 pozwala prześledzić możliwości tworzenia się w nich błędów struktury.

4.2.1. Struktura heksagonalna

Z opisu struktury węgliku heksagonalnego wynika, że translacja warstw typu I o wektory \bar{a}_H lub \bar{b}_H albo $\bar{a}_H + \bar{b}_H$ nie powoduje zmian położenia atomów w komórce elementarnej. Orientacja triad może ulec zmianie jedynie przez translację pojedynczych łańcuchów triad lub całych warstw wzdłuż osi c o wektor $1/2 \bar{c}_H$. Zastosowanie takiej translacji powoduje zmianę współrzędnych z położenia atomów węgla oraz atomów metalu tworzących oktaedry. Współrzędne atomów zajmujących naroża stykają-

cych się ze sobą graniastosłupów nie ulegają zmianie.

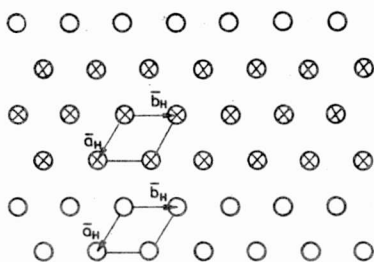
W kryształach zbudowanym z warstw typu I oznaczonych następująco:



translacja kilku warstw o wektor $(1/2)\bar{c}_H$ powoduje utworzenie obszaru wykazującego również strukturę heksagonalną typu Ru_7B_3 , lecz o zmienionej orientacji triad oznaczonych następująco:

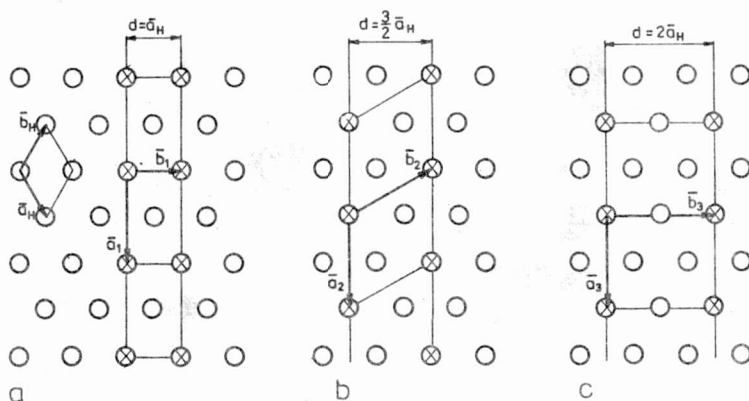


Strukturę taką dla przykładu pokazano na rysunku 19.



Rys.19.
Struktura kryształu węgla heksagonalnego ze zmienioną orientacją triad

Fig.19.
Modified orientation of triads in the hexagonal carbide crystal structure



Rys.20. Schemat struktury kryształu węgla heksagonalnego zawierającego obszary płytkowe o zmienionej symetrii i grubościach: a - \bar{a}_H , b - $3/2 \bar{a}_H$, c - $2\bar{a}_H$

Fig.20. Schematic structure of the hexagonal carbide crystal containing plate regions of the modified symmetry. Thicknesses of these plates are: a - \bar{a}_H , b - $3/2 \bar{a}_H$, c - $2\bar{a}_H$

Gdy opisanej translacji poddane zostaną w sposób uporządkowany pojedyncze łańcuchy triad, mogą utworzyć się (w zależności od sposobu uporządkowania) struktury o symetrii trygonalnej lub ortorombowej.

Uporządkowane przesunięcie o wektor $(1/2)\bar{c}_H$ warstw złożonych z triad, wykazujących identyczną orientację w płaszczyznach $\{11.0\}$, powoduje powstanie obszarów o zmienionej symetrii (rys. 20).

Przemieszczenie triad, np. w co drugiej, trzeciej, czwartej i kolejnych warstwach, prowadzi do powstania domen płytkowych grubości $(n+1/2)\bar{a}_H$, przy czym n określa liczbę warstw w płaszczyznach $\{11.0\}$ pozostających bez zmiany.

Płytki grubości \bar{a}_H krystalizują w sieci ortorombowej o parametrach:

$$\bar{a}_1 = \bar{a}_H\sqrt{3}; \quad \bar{b}_1 = \bar{a}_H; \quad \bar{c}_1 = \bar{c}_H.$$

Płytki grubości $(3/2)\bar{a}_H$ krystalizują w sieci heksagonalnej o parametrach:

$$\bar{a}_2 = \bar{b}_2 = \bar{a}_H\sqrt{3}; \quad \bar{c}_2 = \bar{c}_H.$$

Płytki grubości $2\bar{a}_H$ krystalizują w sieci ortorombowej o parametrach:

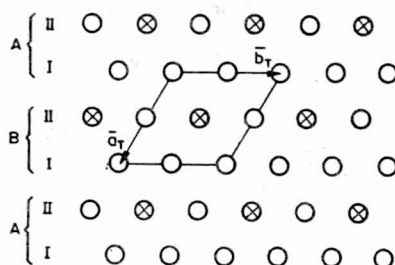
$$\bar{a}_3 = \bar{a}_H\sqrt{3}; \quad \bar{b}_3 = 2\bar{a}_H; \quad \bar{c}_3 = \bar{c}_H.$$

Orientacje opisanych domen płytkowych mogą różnić się o kąt 120° , zgodnie z równoważnymi orientacjami płaszczyzn $\{11.0\}$ w sieci heksagonalnej.

4.2.2. Struktura trygonalna

Idealny kryształ węgla M_7C_3 o symetrii trygonalnej można przedstawić jako odpowiednie złożenie par warstw typu I i II (rys. 21).

Rys.21.
Schemat struktury kryształu idealnego węgla trygonalnego
Fig.21.
Schematic description of the structure of the non-faulted trigonal carbide crystal



Ponieważ translacja $\bar{b}_T/2$ warstwy typu I nie zmienia współrzędnych położenia atomów, dla uproszczenia rozważań przyjęto, że para warstw I i II tworzy warstwę "podwójną", oznaczoną następująco:

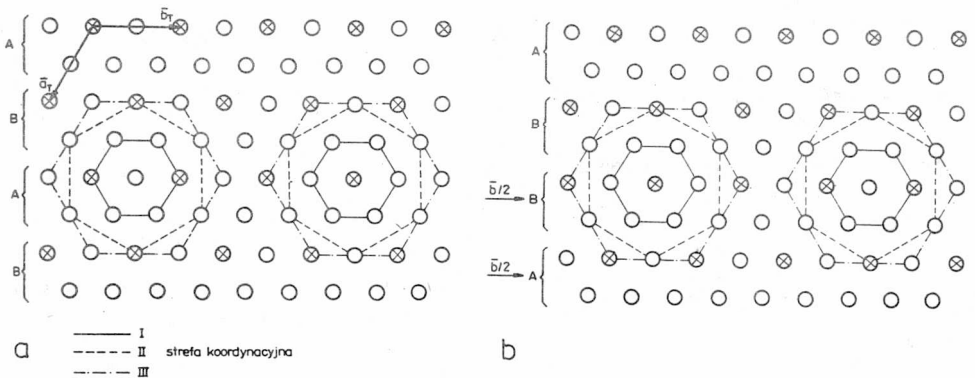


Kryształ węgla trygonalnego jest zbudowany więc z warstw "podwójnych" ułożonych równoległe do płaszczyzn $\{10.0\}$. Każda taka warstwa "podwójna" jest przesunięta względem poprzedniej o wektor przesunięcia

$$\bar{R} = \frac{\bar{b}_T}{2} \quad \text{lub} \quad \bar{R} = -\frac{\bar{b}_T}{2},$$

albo równoważnie

$$\bar{R} = \pm \frac{\bar{a}_T}{2} \quad \text{lub} \quad \bar{R} = \pm \frac{\bar{a}_T + \bar{b}_T}{2}.$$



Rys.22. Ułożenie triad wewnątrz stref koordynacyjnych
 a - w kryształ węgla trygonalnego M_7C_3 o budowie idealnej
 b - w kryształ zdefektowanym wskutek przemieszczenia dwóch warstw podwójnych o wektor $\bar{R} = \bar{b}/2$

Fig.22. Positions of the triads inside co-ordination zones
 a - in non-faulted trigonal carbide crystal M_7C_3
 b - in crystal faulted by translation of two "double" layers with the vector $\bar{R} = \bar{b}/2$

Sekwencja ułożenia tych warstw według schematu przedstawionego na rysunku 21 ma postać

ABABAB...

Każda rozbieżność od przedstawionego ułożenia warstw "podwójnych" powoduje wprowadzenie płaskich defektów struktury. W omawianej strukturze można przewidzieć utworzenie tych defektów przez przemieszczenie części kryształu lub poszczególnych jego warstw.

Rozważmy przypadek, gdy jedna część kryształu doznaje względem drugiej translacji o wektor $\bar{R} = \bar{b}_T/2$ (rys. 22). W wyniku takiego przemieszczenia części kryształu nowo utworzona sekwencja ułożenia warstw "podwójnych" będzie miała postać

ABABBABAB...

lub równoważnie

ABABABABAB... .

W strukturze węglika pojawia się wskutek tego błędy ułożenia (oznaczone symbolem \perp), leżące w płaszczyznach $\{10.0\}$.

Z analizy ułożenia warstw "podwójnych" oraz położenia atomów w tych warstwach (rys. 15a,b) wynika, że opisana translacja nie powoduje zmian współrzędnych położenia atomów znajdujących się na granicy przesuniętych warstw. Nie powoduje ona również zmian konfiguracji triad i oktaedrow w płaszczyźnie błędu. Zmianie ulegają jedynie współrzędne położenia atomów tworzących oktaedry w warstwie typu II.

W obszarach kryształów o budowie idealnej oraz zdefektowanej można wyróżnić strefy koordynacyjne pokazane na rysunku 22a,b. Każda z tych stref zawiera triady typu \bigcirc lub \otimes (stanowiące otoczenie triady centralnej \bigcirc lub \otimes), rozmieszczone w jednakowej odległości.

Do rozważań przyjęto trzy strefy koordynacyjne. W pierwszej z nich odległość między środkami symetrii triad wynosi $l_I = \frac{a}{2} \approx 0,7$ nm, w drugiej $l_{II} = 2 \cdot a \cdot \sin 60^\circ \approx 1,2$ nm a w trzeciej $l_{III} = a \approx 1,4$ nm.

Odpowiednie średnice (d) tych stref, w których nie występują zmiany pozycji atomów w obszarach triad, wynoszą:

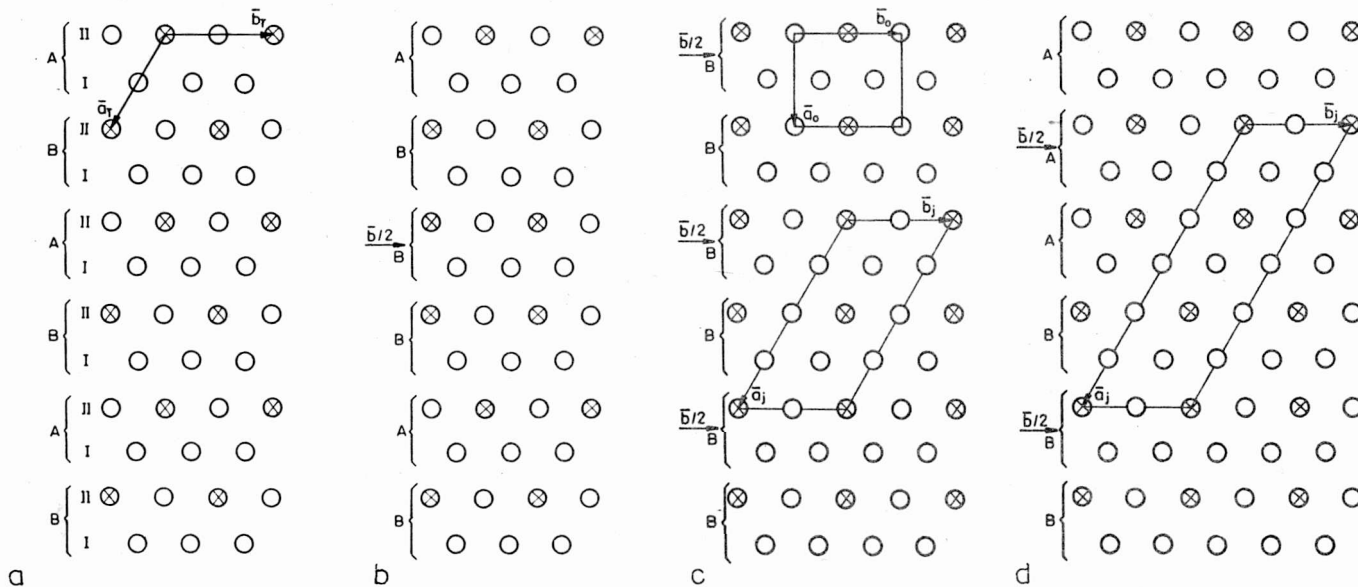
$$d_I \approx 2,1 \text{ nm,}$$

$$d_{II} \approx 3,0 \text{ nm,}$$

$$d_{III} \approx 3,5 \text{ nm.}$$

Analizując rozmieszczenie triad w obszarach pierwszej strefy koordynacyjnej można zauważyć, że translacja o wektor $\bar{R} = \bar{b}_T/2$ nie powoduje żadnych zmian w otoczeniu triad typu \bigcirc i \otimes . W drugiej strefie koordynacyjnej następuje zamiana pozycji tylko jednej triady, a w strefie trzeciej - dwóch triad, w porównaniu z rozmieszczeniem charakterystycznym dla struktury bez defektów. Na podstawie analizy cech strukturalnych trygonalnego węglika typu M_7C_3 i faktu, że średnia odległość między atomami metalu tworzącymi omawianą strukturę wynosi ok. 0,265 nm, energię potrzebną do utworzenia tego typu defektów można uznać za bardzo małą.

Defekty płaskie w kryształach powstają również po przesunięciu jednej, dwóch lub więcej warstw "podwójnych". W wyniku takiej translacji (np. o wektor $\bar{R} = \bar{b}_T/2$) zmieni się sekwencja ułożenia płaszczyzn. Dla sytuacji pokazanej na rysunku 23b, gdy translacji ulega tylko jed-



Rys.23. Schemat struktury kryształu węglika trygonalnego M_7C_3 : a - o budowie idealnej, b - zdefektowanego wskutek przemieszczenia jednej warstwy "podwójnej" o wektor $R=b/2$, c - zdefektowanego wskutek translacji typu 1/1, d - zdefektowanego wskutek translacji typu 1/2

Fig.23. Schematic description of the structure of M_7C_3 type trigonal carbide crystal: a - non-faulted crystal, b - crystal faulted by translation of one "double" layer with the vector $R=b/2$, c - crystal faulted by translation of 1/1 type, d - crystal faulted by translation of 1/2 type

na warstwa "podwójna" (np. A), nowa sekwencja będzie typu:

ABABABBABAB

z błędem ułożenia leżącym w płaszczyźnie (01.0). Gdy translacji ulegnie warstwa "podwójna" B, sekwencja płaszczyzn będzie następująca:

ABABAAABAB.

Zmiany w konfiguracji triad w obszarach trzech stref koordynacyjnych, analizowane podobnie jak na rysunku 22, będą również niewielkie.

Frank i Kasper [37,38] oraz Schmitt [39] zaproponowali dla tego typu zaburzenia struktury nazwę "błąd sekwencji". W odróżnieniu od błędów ułożenia spotykanych w układach regularnym i heksagonalnym, tak utworzone błędy płaskie struktury nie mogą powstać wskutek wstawienia lub usunięcia jednej płaszczyzny (lub warstwy atomów), znanych w literaturze [40-42] jako wewnętrzne lub zewnętrzne błędy ułożenia (intrinsic lub extrinsic).

Rozpatrywane warstwy "podwójne" w kryształach trygonalnego węgliku M_7C_3 mogą podlegać translacjom w sposób przypadkowy albo uporządkowany. Przesunięciu o wektor $\bar{b}_T/2$ (lub równoważnie o $\bar{a}_T/2$ lub $(\bar{a}_T + \bar{b}_T)/2$) może ulegać każda co druga, trzecia i kolejna warstwa, z pozostawieniem w pozycji nie zmienionej również 1, 2, 3 lub większej liczby warstw. Podstawowe przykłady uporządkowanych translacji warstw pokazano na rysunku 23c,d. Na przykład translacja warstw typu 1/1 (jedna warstwa "podwójna" przesunięta i jedna nie zmieniona) prowadzi do utworzenia w kryształach obszarów, w których sekwencja ułożenia warstw jest typu AAAAA... lub BBBBB... . Nowo utworzoną strukturę można opisać za pomocą komórki jednoskośnej związanej z podstawową komórką trygonalną relacjami:

$$\bar{a}_j = 2\bar{a}_T,$$

$$\bar{b}_j = \bar{b}_T,$$

$$\bar{c}_j = \bar{c}_T,$$

$$\gamma = 120^\circ.$$

Struktura ta może być również opisana za pomocą komórki ortorombowej (rys. 23c) o parametrach:

$$\bar{a}_o = \frac{\sqrt{3}}{2} \bar{a}_T,$$

$$\bar{b}_o = \bar{b}_T,$$

$$\bar{c}_o = \bar{c}_T.$$

Zastosowanie komórki jednoskośnej jest jednak wygodniejsze, ponieważ dla dowolnej sekwencji przesuwania płaszczyzn (np. 1/2, rys. 23d) parametry sieciowe opisane za jej pomocą będą następujące:

$$\begin{aligned}\bar{a}_j &= N \bar{a}_T, \\ \bar{b}_j &= \bar{b}_T, \\ \bar{c}_j &= \bar{c}_T, \\ \gamma &= 120^\circ,\end{aligned}$$

przy czym $N = 2, 3, 4, \dots$ jest sumą liczby warstw "podwójnych", przesuniętych i pozostawionych w pozycji nie zmienionej.

Sposób ułożenia warstw atomów w komórkach elementarnych można również opisać za pomocą symboliki zaproponowanej przez Hägga [43]. Według jej zasad kryształ węgla trygonalnego typu M_7C_3 , będący złożeniem warstw "podwójnych" przesuniętych względem siebie o wektor $\bar{R}_p = (1/2)\bar{b}_T$, można przedstawić w postaci ciągu wartości wektora przesunięcia

$$+ \frac{1}{2} \bar{b}_T, \quad + \frac{1}{2} \bar{b}_T, \quad + \frac{1}{2} \bar{b}_T, \quad + \frac{1}{2} \bar{b}_T, \quad \dots$$

Używając tylko symboli związanych ze znakiem wektora \bar{R}_p , kryształ trygonalny o strukturze idealnej można zapisać jako ciąg znaków

+ + + + + ...

Brak przemieszczenia względem warstwy poprzedniej ($\bar{R}_p = 0$), określony jest znakiem o. Tak więc zapis typu:

+ + + + + 0 + + + + +

opisuje sekwencję ułożenia warstw (rys. 22b), zawierającą błąd ułożenia. Podobnie, sekwencję warstw pokazaną na rysunku 23b można opisać symbolicznie w postaci

+ + + + + 0 0 + + + + + .

Uporządkowaną sekwencję warstw przesuniętych, np. 1/2 (jedna warstwa "podwójna" przesunięta i dwie nie zmienione - rys. 23d) można zapisać za pomocą symboliki Hägga

+ 0 0 (+ 0 0) + 0 0 ... ,

gdzie w nawiasie wyróżniono powtarzającą się sekwencję warstw w nowej komórce elementarnej.

W wyniku analizy warstwowego modelu struktury trygonalnego węglika M_7C_3 oraz uogólnionych wzorów określających parametry sieciowe możliwych do uzyskania komórek elementarnych należy stwierdzić, że używany w tym celu we wcześniejszych pracach własnych autora [18,23] termin "nadstruktura" był niewłaściwy.

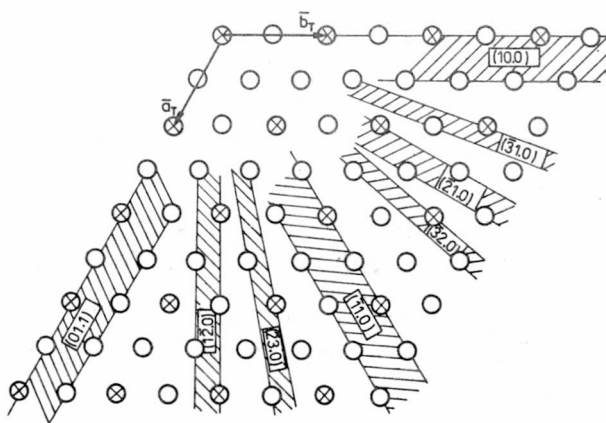
Późniejsze badania autora, zmierzające do określenia struktury ortorombowego węglika M_7C_3 , pozwoliły inaczej scharakteryzować powstające typy struktur. Utworzone w wyniku uporządkowanych translacji komórki elementarne mają identyczne parametry sieciowe w płaszczyźnie równoległej do warstw "podwójnych", a różnią się jedynie parametrem a i konfiguracją warstw w komórce elementarnej. Zgodnie z definicją zawartą w pracy [44] są to politypy trygonalnego węglika M_7C_3 o strukturze jednoskośnej lub ortorombowej.

Rys.24•

Płaszczyzny błędów w sieci trygonalnego węglika M_7C_3

Fig.24.

Fault planes in the lattice of trigonal carbide M_7C_3



Wprowadzone w pracach [18,23] pojęcie granicy antyfazowej z tych samych powodów jest również niewłaściwe. W przyjętym modelu struktury węglika jest to błąd ułożenia (lub błąd sekwencji według definicji Franka i Kaspera [37,38]) w strukturze opisaną komórką jednoskośną lub ortorombową.

W sieci krystalicznej trygonalnego węglika M_7C_3 , oprócz opisanej możliwości powstawania płaskich błędów struktury (w płaszczyznach $\{10.0\}$ z wektorem błędu $\bar{a}_T/2$, $\bar{b}_T/2$ lub $(\bar{a}_T + \bar{b}_T)/2$), można zauważyć dodatkowe płaszczyzny krystalograficzne, w których takie defekty struktury mogą również wystąpić. W płaszczyznach tych, zgodnie z rysunkiem 24, będzie występować ułożenie charakterystyczne dla warstwy "podwójnej", lecz ze zmienioną odległością między środkami symetrii triad.

W rozważanym typie sieci warstwy takie występują równoległe do płaszczyzn: $\{11.0\}$, $\{12.0\}$, $\{13.0\}$ oraz innych. Schemat tworzenia się

płaskich błędów struktury w tych płaszczyznach jest identyczny z zaproponowanym dla płaszczyzn $\{10.0\}$.

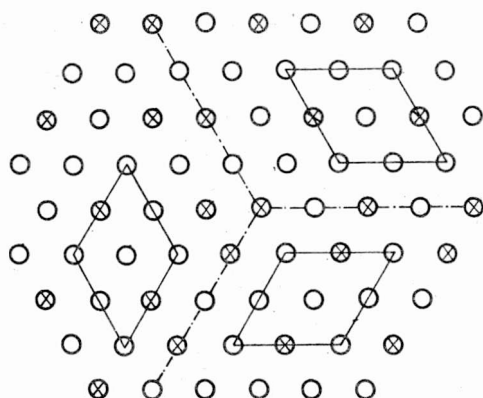
Wielkości wektora translacji leżącego w wymienionych płaszczyznach wynoszą odpowiednio:

$$\bar{R}_{\{11.0\}} = \frac{\bar{a}_T}{2} \cdot \sqrt{3},$$

$$\bar{R}_{\{12.0\}} = \frac{\bar{a}_T}{2} \cdot \sqrt{7},$$

$$\bar{R}_{\{13.0\}} = \frac{\bar{a}_T}{2} \cdot \sqrt{13}.$$

Prawdopodobieństwo powstania płaskiego błędu struktury maleje w miarę wzrostu wielkości wektora błędu \bar{R} .



Rys.25.
Schemat struktury kryształu
węglika trygonalnego M_7C_3
złożonego z trzech subziarn

Fig.25.
Schematic description of the structure
of trigonal M_7C_3 type carbide crystal
containing three sub-grains

Przedstawione możliwości istnienia dodatkowych płaszczyzn, w których mogą występować płaskie błędy struktury, nie wyczerpują wszystkich dopuszczalnych przypadków. Przeanalizowano je przede wszystkim w celu interpretacji wyników badań mikroskopowych. Z analizy zmian położenia warstw w strukturze węglika trygonalnego dodatkowo wynika stwierdzenie możliwości takiego ich ułożenia, które prowadzi do utworzenia kryształu złożonego z trzech subziarn, wykazującego trzy typy płaszczyzn błędów zorientowanych pod kątem 120° (rys. 25). W każdym z tych subziarn mogą równoważnie wystąpić omówione błędy struktury. Z przeprowadzonej analizy wynika również, że jest wykluczone takie ułożenie warstw, które prowadzi do powstania granicy bliźniaczej.

4.2.3. Struktura ortorombowa

Strukturę idealnego kryształu ortorombowego węgla M_7C_3 można przedstawić jako złożenie warstw wyłącznie typu II (rys. 26a). Warstwy te są ułożone równolegle do płaszczyzn $(\bar{1}10)$ w komórce ortorombowej opisanej parametrami \bar{a}_0 , \bar{b}_0 , \bar{c}_0 . Grubość warstwy \bar{a}_w , określona odległością między płaszczyznami równoległymi do płaszczyzn $(\bar{1}10)$ położonymi w połowie odległości między środkami symetrii triad, wynosi

$$\bar{a}_w = \frac{\bar{a}_0 - \bar{b}_0}{2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \bar{a}_0.$$

Odległość \bar{b}_w między środkami symetrii identycznych triad w warstwie wynosi

$$\bar{b}_w = \bar{a}_0 + \bar{b}_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \bar{b}_0,$$

natomiast parametry \bar{c}_w i \bar{c}_0 są identyczne. Analiza elementów symetrii występujących w komórce elementarnej opisanej wektorami \bar{a}_w , \bar{b}_w i \bar{c}_w wykazuje, że należy ona do grupy przestrzennej P_{cm} układu ortorombowego. Warstwy ułożone są w ten sposób, że każda następna jest przesunięta względem poprzedniej o wektor przesunięcia

$$\bar{R}_p = + \frac{\bar{a}_0 + \bar{b}_0}{4} = + \frac{\bar{b}_w}{4}$$

lub

$$\bar{R}_p = - \frac{\bar{a}_0 + \bar{b}_0}{4} = - \frac{\bar{b}_w}{4}.$$

W kryształach idealnych znak wektora \bar{R}_p jest stały - dodatni lub ujemny.

Sekwencję ułożenia warstw według schematu przedstawionego na rysunku 26a można więc określić następująco:

ABCDABCD

lub

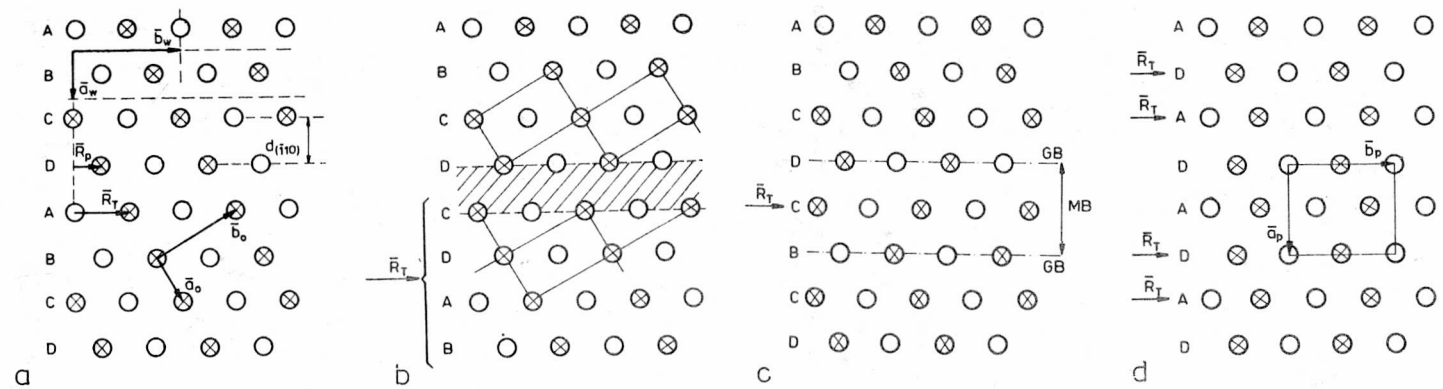
DCBADCBA.

Uproszczoną formę zapisu ułożenia tych warstw można przedstawić w postaci ciągu wartości wektora przesunięcia

$$+ \frac{1}{4} \bar{b}_w, + \frac{1}{4} \bar{b}_w, + \frac{1}{4} \bar{b}_w, + \frac{1}{4} \bar{b}_w, \dots$$

lub

$$- \frac{1}{4} \bar{b}_w, - \frac{1}{4} \bar{b}_w, - \frac{1}{4} \bar{b}_w, - \frac{1}{4} \bar{b}_w, \dots$$



Rys.26. Schemat struktury kryształu węgla ortorombowego M_7C_3 :
 a - o budowie idealnej
 b - zdeformowanego wskutek przemieszczenia czterech warstw o wektor $\vec{R}_T = \vec{b}_w/2$
 c - z utworzonym wskutek przemieszczenia jednej warstwy mikrobliźniakiem (MB) i granicami bliźniaczymi (GB)
 d - z uporządkowaną sekwencją ułożenia płaszczyzn tworzącą strukturę ortorombową należącą do grupy przestrzennej $Pcab$

Fig.26. Schematic structure of M_7C_3 type orthorhombic carbide crystal:
 a - the non-faulted crystal
 b - crystal faulted by translation of four layers with the vector $\vec{R}_T = \vec{b}_w/2$
 c - microtwin (MB) and microtwins boundary (GB) obtained by translation of one layer
 d - orthorhombic structure obtained by ordered sequence of layers (space group $Pcab$)

Stosując zapis zaproponowany przez Hægga [43], tzn. używając tylko symboli związanych ze znakiem wektora przesunięcia, kryształ ortorombowy o strukturze idealnej można zapisać jako ciąg znaków

+ + + + + + . . .

lub

- - - - - - . . .

Każde odstępstwo od przedstawionego sposobu układania warstw powoduje wprowadzenie defektów sieciowych. Mogą one powstać wskutek przesunięcia dwóch części kryształu względem siebie o wektor translacji $\bar{R}_T = \bar{b}_w/2$, albo przesunięcia jednej lub kilku warstw w sposób nieuporządkowany bądź uporządkowany. Nie można wykluczyć również występowania kilku typów przemieszczenia łącznie.

Następnie przeanalizowano sześć podstawowych możliwości przemieszczeń warstw w kryształach:

1. Gdy jedna część kryształu ulega translacji o wektor $\bar{R}_T = \bar{b}_w/2$, sekwencja ułożenia warstw typu

ABCDABCD

zmieni się (rys. 26b) na:

ABCDABCDABCD

lub ABCDBBCDABCD

lub ABCDCBCDABCD

lub ABCDDBCDABCD.

Typ nowo utworzonej sekwencji warstw zależy od tego, wzdłuż której z warstw nastąpiło przesunięcie. Powstaje w ten sposób błąd ułożenia leżący w płaszczyźnie np. $(\bar{1}10)$ (rys. 26b). Stosując sposób zapisu przyjęty przez Hægga, powyższą sekwencję warstw w kryształach zawierających błąd ułożenia można zapisać następująco:

+ + + + - + + + +

lub

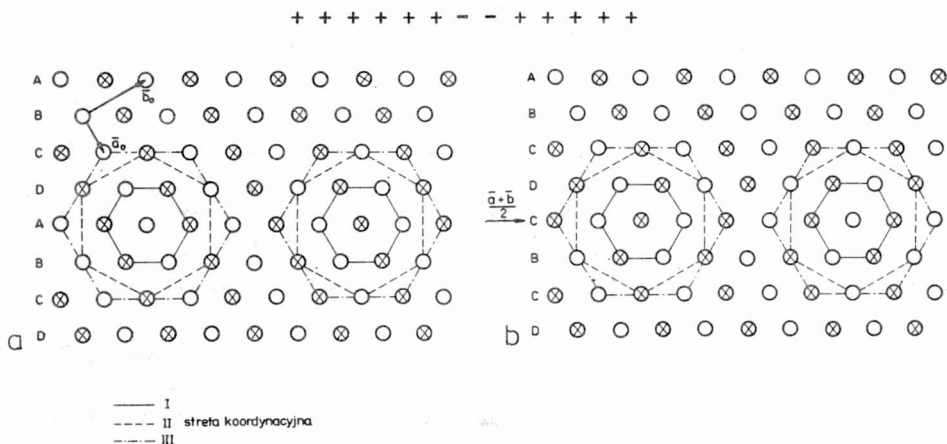
- - - - + - - - -

2. Translację jednej warstwy (np. wykazującej sekwencję ułożenia typu A) o wektor $\bar{R}_T = \bar{b}_w/2$ pokazano na rysunku 26c. Utworzona sekwencja ułożenia warstw jest następująca:

↓ ↓
ABCDABCDCBCDABCD

i wykazuje cechy orientacji bliźniaczej w płaszczyźnie $(\bar{1}10)$. Strzałka

† wskazuje położenie granic bliźniaczych (GB). Zgodnie ze sposobem zapisu Hägga, sekwencja takiego ułożenia warstw tworzących mikrobliźniak (MB) jest następująca:



Rys.27. Ułożenie triad wewnątrz stref koordynacyjnych
 a - w kryształach węgla ortorombowego M_7C_3 o budowie idealnej
 b - w kryształach zawierającym mikrobliźniak

Fig.27. Positions of the triads inside co-ordination zones
 a - in non-faulted orthorhombic M_7C_3 type crystal structure
 b - in the crystal containing a microtwin

Ułożenie triad wewnątrz stref koordynacyjnych w kryształach o budowie idealnej oraz w obszarach kryształu przylegających do granic mikrobliźniaka przedstawiono na rysunku 27. Zmiana położenia triad w tych strefach jest taka sama jak w sieci trygonalnej. Energię potrzebną do utworzenia tego typu defektów można uznać za bardzo małą.

3. Przykład jednego z wielu możliwych uporządkowanych przesunięć warstw pokazano na rysunku 26d. Przyjęto w tym przypadku przesunięcie dwóch warstw o wektor $\bar{R}_T = \bar{b}_w/2$ bez zmiany położenia następnych dwóch. Nowo powstała sekwencja ułożenia warstw

ADADADAD

według notacji Hägga jest następująca:

+ - + - + - + - .

Analiza elementów symetrii nowo utworzonej sieci ortorombowej wykazuje, że należy ona do grupy przestrzennej Pc_{2h} . Parametry sieciowe tej struktury są następujące:

$$\bar{a}_p = \sqrt{3} \cdot \bar{a}_0; \quad \bar{b}_p = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \bar{b}_0; \quad \bar{c}_p = \bar{c}_0$$

i jest ona politypem ortorombowego węgla M_7C_3 .

Przez analogię z wynikami przedstawionymi w pracy [36] można przewidzieć wiele innych możliwości sekwencji ułożenia warstw, prowadzących do powstania struktur - politypów o identycznych parametrach \bar{b} i \bar{c} i zmienionym parametrze \bar{a} .

Typ sieci politypu jest określony sumą wektorów przesunięcia \bar{R}_p , opisujących układ warstw w komórce elementarnej. Suma ta dla dowolnej liczby warstw N może przyjmować następujące wartości:

$$\sum_{i=1}^N \bar{R}_{pi} = \begin{cases} n \cdot \bar{b}_w \text{ lub } (n + \frac{1}{2}) \bar{b}_w, & \text{dla } N = 2n, \\ (n + \frac{1}{4}) \bar{b}_w \text{ lub } (n + \frac{3}{4}) \bar{b}_w, & \text{dla } N \neq 2n, \end{cases}$$

gdzie

$$n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

Gdy suma ta nie stanowi całkowitej wielokrotności wektora \bar{b}_w ($\sum_{i=1}^N \bar{R}_{pi} \neq n \cdot \bar{b}_w$), układ warstw jest opisany siecią jednoskośną o następujących parametrach:

$$\begin{aligned} \bar{a}_j &= \frac{N \cdot \bar{a}_w}{\sin \gamma}, \\ \bar{b}_j &= \bar{b}_w, \\ \bar{c}_j &= \bar{c}_0, \\ \gamma &= 90^\circ + \arctg \frac{\bar{b}_w - \sum_{i=1}^N \bar{R}_{pi}}{N \cdot \bar{a}_w}. \end{aligned}$$

Ułożenie warstw charakteryzujące się brakiem przesunięcia między warstwami granicznymi ($\sum_{i=1}^N \bar{R}_{pi} = n \cdot \bar{b}_w$) jest opisane siecią jednoskośną o parametrach:

$$\begin{aligned} \bar{a}_j &= \frac{N \cdot \bar{a}_w}{\sin \gamma}, \\ \bar{b}_j &= \bar{b}_w, \\ \bar{c}_j &= \bar{c}_0, \\ \gamma &= 90^\circ + \arctg \frac{\bar{b}_w}{N \cdot \bar{a}_w}, \end{aligned}$$

lub siecią ortorombową o parametrach:

$$\bar{a}_0 = N \cdot \bar{a}_w,$$

$$\bar{b}_0 = \bar{b}_w,$$

$$\bar{c}_0 = \bar{c}_0.$$

Z przeglądu literatury wynika, że uporządkowane ułożenie płaszczyzn lub warstw atomowych w kryształach można przedstawić również za pomocą symboliki zaproponowanej przez Żdanowa [45], Ramsdella [46], Otta [47], Franka-Nabarro [48], Paulinga [49], Wyckoffa [50] i Jagodzińskiego [51]. Najczęściej stosowane są zapisy: Hægga, Żdanowa i Ramsdella.

W miejsce symboli "+" i "-" używanych w opisie Hægga, Żdanow zaproponował liczby kolejno występujących po sobie identycznych znaków i rozpoczynał zawsze od symbolu +. Dla układu warstw opisanego ciągiem znaków identycznych zaproponował oznaczenie ∞ .

Ramsdell uzupełnił dane o sposobie ułożenia warstw zawarte w zapisach Hægga i Żdanowa informacją o typie sieci struktury. Symbol Ramsdella ma postać

$$n \cdot L_x,$$

gdzie:

n - liczba warstw w analizowanym typie struktury,

L - typ sieci,

x - wyróżnik liczbowy.

Politypy charakteryzujące się tym samym typem sieci, zawierające tę samą liczbę warstw, a różniące się sposobem ułożenia warstw w komórce elementarnej, wyróżniane są indeksami liczbowymi.

Przykładowe ułożenie warstw w politypie, opisane notacją Hægga

$$+ + + - - (+ + + - -) + + + - - \dots$$

według symboliki Żdanowa można przedstawić następująco:

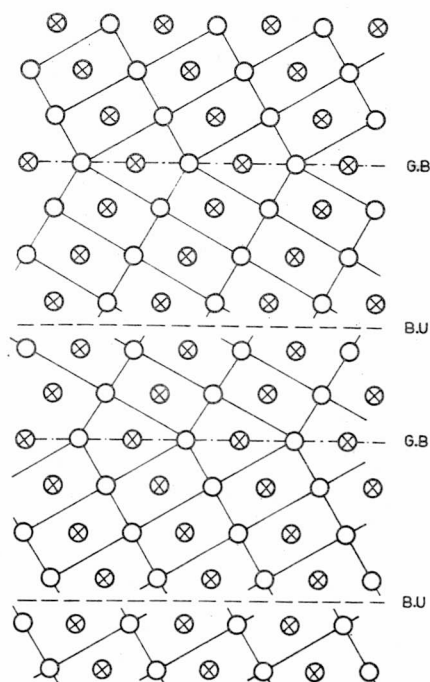
$$32(32)3232 \dots$$

W obu sposobach zapisu w nawiasach wyróżniowo powtarzającą się sekwencję ułożenia warstw.

Zgodnie z zasadami zapisu Ramsdella rozważany polityp o strukturze jednoskośnej (monoclinic), zbudowany z pięciu warstw o strukturze ortorombowej (10), należy opisać jako $5M_1$.

4. Opisane rodzaje przemieszczania warstw w kryształach mogą również występować łącznie. Na rysunku 28 pokazano przykład współistnienia

błędów ułożenia i granic bliźniaczych, utworzonych w wyniku przemieszczenia części kryształu (6 warstw) o wektor $\vec{R}_T = \vec{b}_w/2$ prowadzącego do



Rys.28.
Schemat struktury zdefektowanego kryształu węgliku ortorombowego zawierającego błędy ułożenia (BU) oraz granice bliźniacze (GB)

Fig.28.
Schematic structure of orthorhombic faulted crystal containing stacking faults (BU) and twin boundaries (GB)

wystąpienia błędu ułożenia (BU) oraz przemieszczenia w obszarze tej części jednej warstwy, prowadzącego do utworzenia granicy bliźniaczej (GB). Sekwencja takich przesunięć warstw w kryształach rzeczywistych może być dowolnie uporządkowana.

5. Przedstawione możliwości występowania różnych błędów struktury w ortorombowym węgluku M_7C_3 można uzupełnić przez określenie dodatkowych płaszczyzn błędu (podobnie jak węgliku o strukturze trygonalnej). W sieci ortorombowej można wyróżnić dodatkowe kierunki krystalograficzne, w których występuje ułożenie triad typowe dla warstwy typu II, lecz ze zmienioną odległością między ich środkami symetrii. Zgodnie z rysunkiem 29 warstwy takie są ułożone równoległe do płaszczyzn, np:

$$\{130\}, \{150\}, \{170\}, \{350\}$$

oraz

$$\{310\}, \{510\}, \{710\}, \{530\} \text{ itp.}$$

W płaszczyznach tych mogą powstawać wszystkie typy błędów struktury (opisane w punktach 1-4). Wartości wektora błędu leżącego w omówionych

płaszczyznach wynosić będą odpowiednio:

$$\bar{R}_{\{130\}} = \frac{3\bar{a}_0 + \bar{b}_0}{2},$$

$$\bar{R}_{\{150\}} = \frac{5\bar{a}_0 + \bar{b}_0}{2},$$

$$\bar{R}_{\{170\}} = \frac{7\bar{a}_0 + \bar{b}_0}{2}, \text{ itp.}$$

Prawdopodobieństwo powstania opisanych błędów struktury w wymienionych płaszczyznach będzie się zmniejszać ze wzrostem wielkości wektora błędu $\bar{R}_{(hkl)}$.

6. Gdy w węgluku ortorombowym stosunek parametrów sieciowych $b_0/a_0 = \sqrt{3}$, kryształy uzyskują symetrię heksagonalną. Możliwe jest wówczas istnienie trzech sieci ortorombowych obróconych o kąt 120° wokół osi \bar{c} (rys. 30). W każdej z tych trzech części kryształu mogą wystąpić opisane wcześniej defekty struktury.

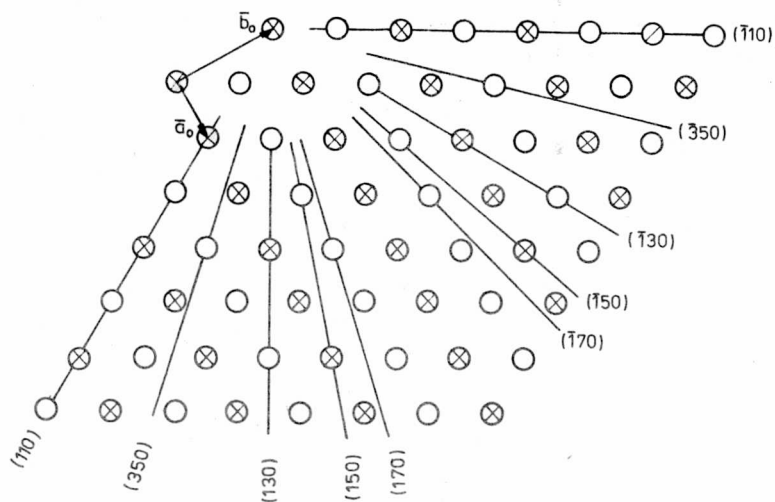
W zależności od występującej sekwencji warstw w poszczególnych częściach kryształu na granicach stykających się ze sobą subziarn może wystąpić ułożenie triad powodujące utworzenie granic antyfazowych lub mikroobszarów o strukturze heksagonalnej. Określenie możliwych wzajemnych korelacji sekwencji warstw w poszczególnych subziarnach, zawierających błędy struktury, wymaga zastosowania do obliczeń metod numerycznych. Badania takie z zastosowaniem metody analizy Fouriera zostały przez autora rozpoczęte.

4.3. Materiały i metody badań

4.3.1. Przygotowanie próbek

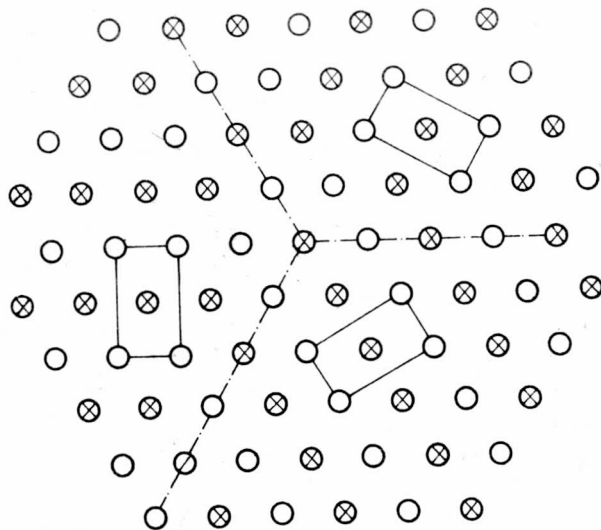
Przedmiotem badań są węgliki typu M_7C_3 krystalizujące w sieciach: ortorombowej, trygonalnej i heksagonalnej z licznymi błędami strukturalnymi. Stopy do badań wybrane po badaniach wstępnych [18,36], tak aby ich skład chemiczny oraz warunki krystalizacji zapewniały możliwość uzyskania struktur pozwalających na doświadczalną weryfikację opisu teoretycznych modeli powstawania wad w kryształach węglików.

Pierwszą grupę próbek stanowiły węgliki występujące w strukturze wysokochromowych żeliw białych zawierających wanad. Były one przedmiotem badań prowadzonych w Laboratoire de Génie Métallurgique w ENSMIM, w Nancy (Francja) w celu uzyskania nowych stopów o dużej odporności na ścieranie. Stopy do badań oraz ich analizę chemiczną wykonano w la-



Rys. 29. Płaszczyzny błędów w sieci ortorombowego węgla M_7C_3

Fig. 29. Planes of faults in orthorhombic M_7C_3 type carbide lattice



Rys. 30. Trzy typy orientacji komórek elementarnych w kryształach ortorombowego M_7C_3

Fig. 30. Three types of unit cells orientations in orthorhombic M_7C_3 type carbide crystal

boratoriach Société Nouvelle des Aciers de Pompey, Pompey (Francja). Skład chemiczny tych stopów (oznaczonych nr 1 i 2) podano w tabeli 1.

Próbki do badań odcinano metodą elektroiskrową z małych wlewków o masie ok. 2 kg, odlewanych do form piaskowych. Ani wlewki, ani próbki nie były poddawane żadnej obróbce cieplnej lub przeróbce plastycznej.

Drugą grupę próbek stanowiły węgliki występujące w strukturach wysokochromowych napoin stosowanych do regeneracji i pokrywania części o wymaganej dużej odporności na ścieranie. Stopy te były przedmiotem badań prowadzonych w Instytutach: Technologii Budowy Maszyn oraz Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej [52]. Wyniki analizy chemicznej stopów nr 3 i 4 podano w tabeli 1.

T a b e l a 1

Skład chemiczny stopów użytych do badań (% wag.)

Nr stopu	C	Cr	V	W	Mn	Si	Fe
1	2,88	15,22	3,08	-	-	-	reszta
2	3,55	15,25	2,95	-	-	-	reszta
3	4,44	22,05	-	-	1,61	0,95	reszta
4	3,90	20,92	-	3,05	1,52	0,87	reszta

Napoiny otrzymano przez napawanie trzech warstw na płytach ze stali St0S. Stosowano automat spawalniczy AS-46-1200. Prędkość stygnięcia napoin była regulowana temperaturą początkową płyty. Kolejne warstwy układano po uprzednim schłodzeniu płyt do temperatur początkowych wynoszących: 77, 273, 293, 473, 673 i 873 K.

W celu uniknięcia wpływu składu chemicznego płyty na skład napoiny próbki do badań pobierano metodą elektroiskrową z ostatniej, tj. trzeciej warstwy napoiny. Badania prowadzono na przekrojach prostokątnych i równoległych do płyty podłoża.

Trzecią grupę próbek otrzymano przez nawęglanie chromu gatunku Cr0 w atmosferze gazowej. Płytki chromu o wymiarach 20 × 10 × 1,5 mm nawęglano w temperaturze 1253 K, w atmosferze propan-butan przez 12 h. Otrzymana na powierzchni próbki warstewka węglików grubości 0,1-0,2 mm, po usunięciu podłoża chromowego metodą elektroiskrową, stanowiła przedmiot dalszych badań. Skład chemiczny węglików określony metodą mikroanalizy podano w tabeli 2. Próbki te (oznaczone nr 5) stosowano tylko do badań za pomocą mikroskopu elektronowego.

T a b e l a 2

Wyniki analizy chemicznej węglików

Nr stopu	Cr	Fe	V	W	Mn	C	Skład stechiometryczny	
1	% wag.	34,9	45,6	8,8	-	-	8,9	$Cr_{2,8}Fe_{3,4}V_{0,7}C_{3,1}$
	% at.	28,0	33,9	7,1	-	-	30,9	
2	% wag.	33,8	47,9	8,09	-	-	8,9	$Cr_{2,7}Fe_{3,6}V_{0,7}C_{3,1}$
	% at.	27,0	35,5	6,6	-	-	30,8	
3	% wag.	44,3	43,7	-	-	1,3	8,2	$Cr_{3,7}Fe_{3,3}Mn_{0,09}C_{2,9}$
	% at.	37,4	32,8	-	-	0,9	28,7	
4	% wag.	39,1	46,1	-	6,2	1,4	8,6	$Cr_{3,2}Fe_{3,5}W_{0,1}Mn_{0,1}C_3$
	% at.	31,9	35,0	-	1,4	1,1	30,5	
5	% wag.	90,8	-	-	-	-	9,1	Cr_7C_3
	% at.	69,7	-	-	-	-	30,2	

Próbowano także uzyskać cienkie folie z próbek otrzymanych przez topienie izolatu węglików metodą indukcyjną w próżni, wiązką elektro-nową oraz łukiem elektrycznym w atmosferze argonu. Mimo próżni lub atmosfery argonu próbki były porowate, co uniemożliwiało otrzymanie folii do badań metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

4.3.2. Techniki eksperymentalne. Metody obserwacji

4.3.2.1. Przygotowanie próbek do badań mikroskopowych i mikro-analizy

Próbki masywne przeznaczone do mikroanalizy, badań za pomocą mi-kroskopu świetlnego i skanningowego oraz badań rentgenograficznych od-cinano metodą elektroiskrową za pomocą urządzenia Servomet SMD-Metals Research, Cambridge. Uzyskane płytki grubości kilku milimetrów szlifo-wano i polerowano mechanicznie pastą diamentową o ziarnistości 3 μ m. Próbki do badań za pomocą mikroskopu świetlnego i skanningowego trawio-no 3-proc. nitaliem.

Cienkie folie do badań metodą transmisyjnej mikroskopii elektro-nowej wykonywano z płytek grubości ok. 0,3 mm odciętych elektroiskrowo. Płytki te ścieniano elektroiskrowo lub mechanicznie do grubości ok.

0,08 mm na papierach ściernych. Po obustronnym wypolerowaniu pastą diamentową o ziarnistości 3 μ m z płytek tych wycinano krążki o średnicy 3 mm, które następnie ścieniano elektrolitycznie metodą strumieniową.

Do ścieniania stosowano urządzenia firmy Struers-Tenupol lub urządzenie własnej konstrukcji [53]. Elektrolitem był roztwór zawierający 5% kwasu nadchlorowego i 95% kwasu octowego. Temperatura elektrolitu wynosiła 12-14°C (285-287 K), prąd próbki wynosił ok. 100 mA przy napięciu ok. 45 V.

Proces polerowania zatrzymywano w chwili powstania pierwszego otworu wykrywanego metodą fotometryczną. W celu uzyskania jednakowej grubości folii, niezależnej od faz występujących na jej przekroju, prowadzono dodatkowo ścienianie wykańczające metodą bombardowania jonowego. Stosowano urządzenie firmy Edwards oraz urządzenie własnej konstrukcji [54]. Cienkie folie ścieniano jonami argonu padającymi pod kątem 15° na powierzchnię obracającej się próbki. Ciśnienie w komorze roboczej wynosiło ok. $5 \cdot 10^{-1}$ Pa, a napięcie przyspieszające jony - ok. 5 kV. Średni prąd wiązki wynosił ok. 100 μ A, a czas ścieniania od 0,5 do 1 h.

Metodą jonową oczyszczono także folie, które uległy zanieczyszczeniu produktami kontaminacji w mikroskopie elektronowym podczas obserwacji. Badania wstępne i porównawcze wykazały, że stosowane metody przygotowywania cienkich folii (obróbka elektroiskrowa i bombardowanie jonami argonu) nie zmieniają struktury węglików.

4.3.2.2. Przygotowanie izolatów węglików do badań rentgenograficznych oraz analizy chemicznej

Izolaty węglików do badań rentgenograficznych oraz analizy chemicznej wykonano z wybranych próbek stopów 1-4, wyselekcjonowanych podczas badań wstępnych. Izolatów węglików ze stopu 5 nie badano z powodu małej grubości warstwy (0,1-0,2 mm). Ekstrakcję prowadzono metodą rozpuszczania anodowego w elektrolicie zawierającym 5% kwasu chlorowodorowego i 95% wody destylowanej. Temperatura elektrolitu wynosiła ok. 20°C (293 K), a napięcie 20 V.

W wyniku badań wstępnych stwierdzono, że w tak dobranych warunkach jest rozpuszczana osnowa, a węgliki wytrawiane są w stopniu minimalnym.

Otrzymany izolat węglików kilkakrotnie przemywano wodą destylowaną, alkoholem metylowym i suszono.

Analizę składu chemicznego węglików przeprowadzono metodą absorbcyjnej spektrometrii atomowej na spektrometrze Perkin-Elmer, model 403, w pracowni Chemii Analitycznej Instytutu Chemii Nieorganicznej i

Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej. Wyniki analizy chemicznej izolatów węglików zestawiono w tabeli 2.

4.3.2.3. Metody badań i obserwacji

W badaniach stosowano mikroskopy świetlne firm Zeiss, Reichert i Carl-Zeiss Jena oraz mikroskopy skanningowe JEOL JSM-U3-2 i Cambridge Stereoscan SC-180. Stosowano również mikroskopy elektronowe Philips EM-300 i Tesla BS 540, stanowiące wyposażenie Laboratoire Génie Métallurgique ENSMIM w Nancy oraz Laboratorium Metaloznawstwa Instytutu Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej.

Badania rentgenograficzne próbek masywnych i izolatów węglików prowadzono za pomocą dyfraktometrów: CGR-Theta 60 z układem umożliwiającym elektroniczną dyskryminację poziomu tła (LGM - ENSMIM w Nancy) oraz dyfraktometru HZG-4 produkcji NRD (Laboratorium Metaloznawstwa Instytutu Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej). W badaniach stosowano promieniowanie CoK_{α} lub CuK_{α} . W celu zmniejszenia oddziaływania drgań cieplnych atomów badania te prowadzono w temperaturze ciekłego azotu.

Pomiary intensywności linii dyfrakcyjnych prowadzono metodą krokową z rejestracją numeryczną. Wielkość stosowanego kroku pomiarowego wynosiła $0,02^{\circ}$ lub $0,04^{\circ}$ w skali 20. W każdym punkcie pomiarowym przyjmowano stały czas zliczenia impulsów $\tau = 200$ s. Położenie linii dyfrakcyjnych określono metodą wyznaczania środków ciężkości. Profil każdej linii zdejmowano metodą "2 θ scan".

Opracowanie wyników badań rentgenograficznych, tj. korekcję na czynnik polaryzacyjny Thompsona-Lorentza, intensywność integralną, ocenę poziomu tła, określenie położenia linii dyfrakcyjnych oraz obliczenie parametrów sieciowych wykonano metodą numeryczną z zastosowaniem maszyn cyfrowych IBM-360 lub ODRA 1325 i odpowiednich programów [55,56]

Badania metodą obracanego kryształu wykonano w Instytucie Badań Strukturalnych i Niskich Temperatur PAN we Wrocławiu. Mikroanalizy węglików w próbkach masywnych dokonano za pomocą mikrosond CAMECA MS-46 oraz ARL-SEMq w LGM - ENSMIM w Nancy. Korekcji wyników mikroanalizy dokonano numerycznie, metodą "ZAF" [57], stosując w tym celu program [58] oraz komputer IBM-360 w ENSMIM - Nancy.

Odpowiednio opracowane programy na minikomputer SM-4 stosowano do obliczenia:

- teoretycznej intensywności promieniowania rentgenowskiego (program WSKR 1 [59])
- teoretycznej intensywności smug dyfuzyjnych na dyfraktorach elektronowych (program DIFLIN [60]),
- teoretycznych intensywności refleksów dyfrakcyjnych dla okreś-

lonych typów politypów węgla ortorombowego (program DIFLIN1 [61]), a także do:

- rozwiązywania dyfrakcji elektronowych metodą numeryczną (programy DYFR i KATDYF [62, 63])
- sporządzania projekcji stereograficznych dowolnych płaszczyzn i kierunków krystalograficznych na dowolną płaszczyznę projekcji (programy PSWP, PSZP, PSZK [64]).

Pomiary intensywności refleksów na dyfraktogramach elektronowych wykonano metodą fotometrowania za pomocą fotometru G II (firmy Carl Zeiss, Jena) sprzężonego z rejestratorem samopiszącym G1B1 (firmy Carl Zeiss, Jena) lub z przetwornikiem analogowo-cyfrowym CAMAC współpracującym z minikomputerem SM-4.

4.4. Wyniki badań za pomocą mikroskopu świetlnego i skanningowego

Badania mikroskopowe wykazały, że stop 1 ma strukturę ledeburytu przemienionego, z dużą ilością rozłożonych dendrytycznie węglików eutektycznych w osnowie perlitu (rys. 31). W strukturze stopu 2 występują liczne węgliki pierwotne w osnowie ledeburytu przemienionego (rys. 32). Stopy 3 i 4 wykazują budowę żeliwa białego nadeutektycznego, podobną do przedstawionej na rysunku 32.

Kryształy węglików występujących we wszystkich badanych stopach wykazują znaczne podobieństwo na przekrojach poprzecznych. Mają one przekrój heksagonalny, z małymi obszarami perlitu bądź austenitu wewnątrz ziarn (rys. 33). Zdaniem Tarana i in. [65] krystalizacja węglików typu M_7C_3 odbywa się w wyniku wzrostu ścian heksagonu, tj. płaszczyzn typu $\{10\bar{1}0\}$. Taki przebieg krystalizacji może spowodować zamknięcie małych obszarów cieczy krystalizującej później jako austenit. Węgliki wyodrębnione z osnowy metodą rozpuszczania anodowego mają kształt graniastosłupów o przekroju heksagonalnym, długości ok. 3 mm i średnicy ok. 0,1 mm (rys. 34). Efekty trawienia ścian bocznych wskazują na występowanie w kryształach węglików subziarn.

4.5. Wyniki analizy chemicznej i mikroanalizy

Rozmieszczenie niektórych pierwiastków wchodzących w skład węglików określono za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego. Przykładowy rozkład chromu, żeliwa, wanadu i węgla na przekrojach węglików w próbce nr 2 przedstawiono na rysunku 35. We wszystkich badanych próbkach stwierdzono nierównomierne rozmieszczenie analizowanych pierwiastków na całym przekroju węglików. Wyniki analizy chemicznej węglików wraz z określonymi na jej podstawie wzorami stechiometrycznymi zestawiono w tabeli 2. Wyniki analizy punktowej wykonanej za pomocą mikrosondy wy-

Rys.31.
Dendrytycznie rozłożone
węgliki eutektyczne
w osnowie perlitycznej
- stop 1, trawiony nitałem

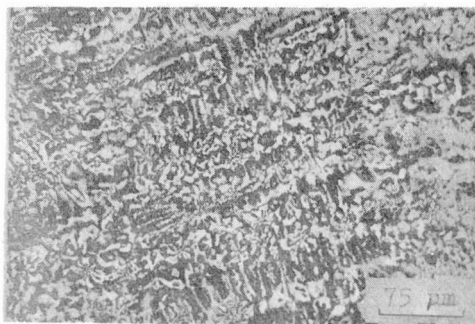


Fig.31.
Eutectic carbides in
pearlitic matrix
distributed dendritically
- alloy no.2, nital etching

Rys.32.
Iglaste kryształy
węglików pierwotnych
w osnowie ledeburytu przemienionego
- stop 2, trawiony nitałem

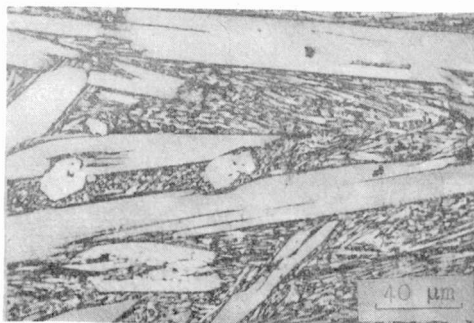


Fig.32.
Needles of primary carbides
in ledeburite matrix
- alloy no.2, nital etching

Rys.33.
Przekrój poprzeczny
węglików pierwotnych
pokazanych na rys.32
- stop 2, trawiony nitałem

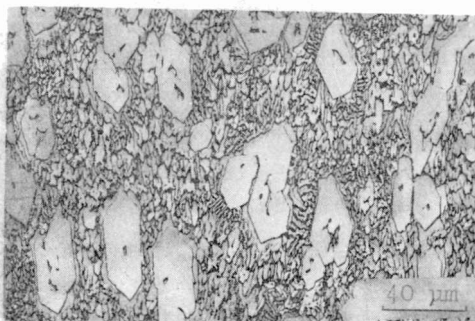
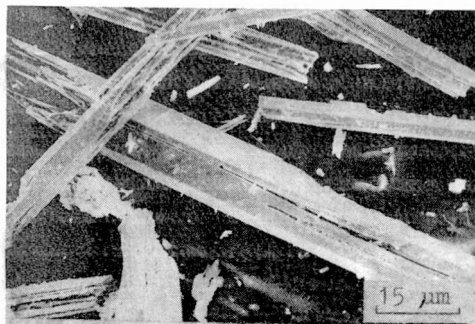


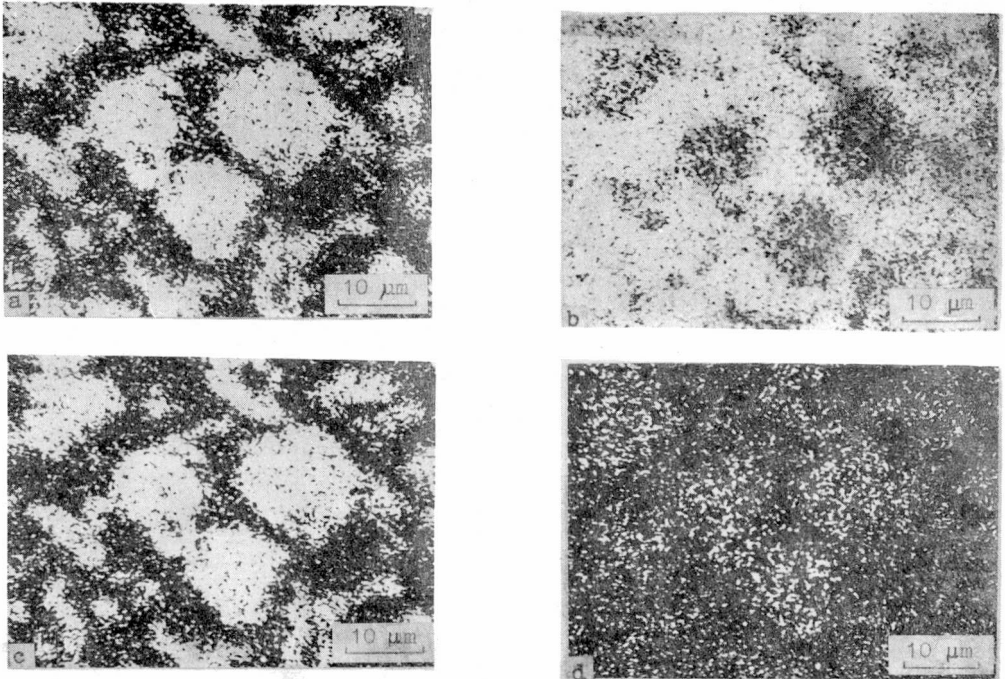
Fig.33.
Cross-section of
primary carbides
observed in fig.32
- alloy no.2, nital etching

Rys.34.
Węgliki wyekstrahowane z osnowy
metodą rozpuszczania anodowego
- stop 4

Fig.34.
Carbides extracted
by anodic dissolution
- alloy no.4



kazały również, że lokalne stężenie pierwiastków w węglkach zależy od miejsca ich występowania w próbce oraz od miejsca analizy w ziarnie węglika.



Rys.35. Rozmieszczenie pierwiastków na przekroju poprzecznym próbki stopu 2:
a - chrom, b - żelazo, c - wanad, d - węgiel

Fig.35. Distribution of elements in cross-section of the specimen of alloy no.2:
a - chromium, b - iron, c - vanadium, d - carbon

Stężenie węgla odpowiada w przybliżeniu wzorowi stechiometrycznemu M_7C_3 , co jest zgodne z wynikami prac Benza, Woodyatta i Dysona [28,31,66]. Autorzy ci stwierdzili, że w węglu chromu Cr_7C_3 takie pierwiastki, jak: żelazo, wanad, molibden lub mangan mogą zastępować atomy chromu, nie powodując zmiany stosunku stechiometrycznego tego węglika.

4.6. Badania rentgenograficzne

W celu zidentyfikowania struktury analizowanych węglików wykonano następujące badania rentgenograficzne:

- badania dyfraktometryczne próbek masywnych zawierających węgliki,

- badania dyfraktometryczne izolatów węglików,
- badania obracanego kryształu metodą Weissenberga

Badania dyfraktometryczne próbek masywnych wykazały małą przydatność tej metody do identyfikacji struktury badanych węglików. Wyniki tych badań nie są zadowalające, ponieważ:

- węgliki wykazują silną orientację kierunkową (budowę dendrytyczną) związaną z warunkami krystalizacji, w wyniku której intensywność wielu refleksów silnie się zmienia, a niektóre z nich (w porównaniu z danymi zawartymi w kartach ASTM) w ogóle nie występują
- refleksy pochodzące od ferrytu i cementytu w wyniku superpozycji z refleksami węglików wpływają niekorzystnie na możliwość oceny położenia oraz intensywność tych ostatnich.

Badania dyfraktometryczne izolatów węglików ze stopów 1, 2, 3 i 4 kruszonych na drobny proszek w moździerzu agatowym i przesiewanych przez sito o średnicy oczek $10\ \mu\text{m}$, po zwilżeniu acetonem i nałożeniu na płytkę szklaną, pozwoliły na uzyskanie dyfraktogramów nie wykazujących istotnych rozbieżności. Różnice intensywności linii dyfrakcyjnych nie przekraczają bowiem 5%, a ich położenia nie wykazują odchyłeń większych niż $0,05^\circ$. Położenie linii dyfrakcyjnych pozwala przypisać badanym węglikom istnienie wszystkich trzech typów sieci, tj. ortorombowej, trygonalnej i heksagonalnej. Występujących na dyfraktogramach dodatkowych refleksów o małej intensywności nie można jednoznacznie przypisać tylko jednemu typowi wymienionych sieci i z dość dobrym przybliżeniem można przyjąć, że pochodzą one od cementytu, który mógł być wyizolowany podczas ekstrakcji wraz z węglnikami. Przy założeniu, że węgliki M_7C_3 mają strukturę heksagonalną, trygonalną lub ortorombową, parametry sieciowe określone z dokładnością $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ nm wynoszą:

- dla węglika heksagonalnego
a = 0,6979 nm, c = 0,4495 nm
- dla węglika trygonalnego
a = 1,3958 nm, c = 0,4495 nm
- dla węglika ortorombowego
a = 0,6979 nm, b = 1,2088 nm, c = 0,4495 nm.

Przykładowy dyfraktogram izolatu węglików ze stopu 2, wywskaznikowany w układzie trygonalnym, przedstawiono na rysunku 36.

4.6.1. Obliczenia teoretycznej intensywności refleksów dyfrakcyjnych

W celu określenia dodatkowych warunków, które pozwoliłyby jednoznacznie określić typ sieci badanych węglików, przeprowadzono obliczenie teoretycznej intensywności refleksów dyfrakcyjnych ze wzoru

$$I = |F| \cdot p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \right) \cdot e^{-2M},$$

gdzie:

I - intensywność względna,

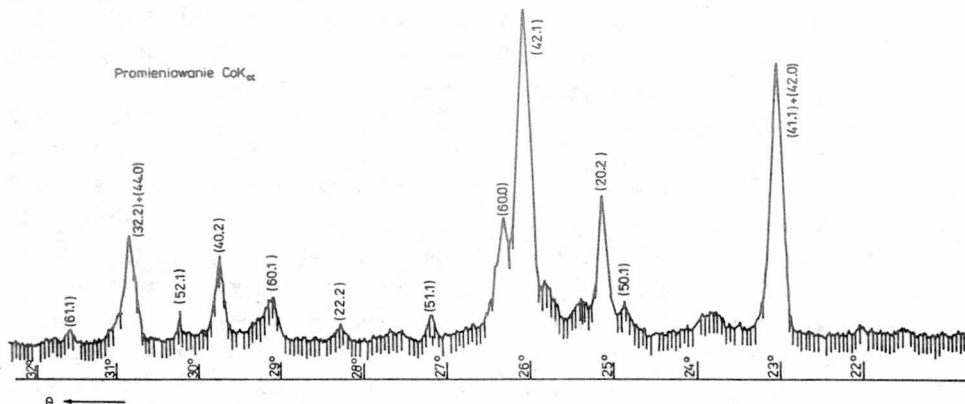
F - czynnik struktury,

p - czynnik krotności płaszczyzn sieciowych,

$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}$ - czynnik polaryzacyjny Lorentza,

e^{-2M} - czynnik temperaturowy,

θ - kąt ugięcia.



Rys.36. Dyfraktogram izolatu węglików z próbki stopu 2

Fig.36. X-ray diffraction chart of the carbides extracted from alloy no.2

W obliczeniach nie uwzględniono poprawki na czynnik temperaturowy e^{-2M} . Wskutek przyjęcia takiego uproszczenia obliczone intensywności refleksów odpowiadają wartościom w temperaturze 0 K. W wyższych temperaturach obliczone intensywności będą zawsze większe niż intensywności obserwowane [67].

Czynnik struktury F określano ze wzoru

$$F = \sum_{n=1}^N f_n \exp 2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n),$$

gdzie:

h, k, l - wskaźniki płaszczyzn,

x_n, y_n, z_n - pozycje atomów w komórce elementarnej,

f_n - amplituda atomowa.

Amplitudę atomową f_0 na podstawie pracy [68] obliczano ze wzoru

$$f_0 = \sum_{i=1}^n a_i \cdot \exp(-b_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}) + c,$$

gdzie:

λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego,
 a_i, b_i, c - współczynniki charakterystyczne dla danego pierwiastka podane w pracy [68].

Obliczone wartości f_0 korygowano na podstawie wzoru

$$f = f_0 + \Delta f' + i \cdot \Delta f'',$$

gdzie $\Delta f', \Delta f''$ - poprawki, składowe rzeczywiste i urojone, uwzględniające rozproszenie anomalne promieniowania rentgenowskiego [68].

Zbiór otrzymanych wartości intensywności normowano oraz określano czynnik rozbieżności R w porównaniu z natężeniem linii dyfrakcyjnych otrzymanych doświadczalnie. Czynnik rozbieżności R obliczano ze wzoru:

$$R = \frac{\sum (|I_{Obs}| - |I_{Obl}|)}{\sum (|I_{Obs}|)},$$

gdzie I_{Obs}, I_{Obl} - intensywność linii dyfrakcyjnych obserwowanych i obliczonych.

4.6.2. Model struktury "doskonale symetrycznej" węgla typu M_7C_3

Zgodnie z sugestiami zawartymi w pracy [25], w komórkach elementarnych typu: Fe_3C , Cr_3C_2 , Pd_3B , Pd_3P , Pd_3Si , V_3B_2 i Re_3B atomy zajmują położenia zapewniające utworzenie struktur "doskonale symetrycznych". W komórkach tych atomy metalu są umieszczone w narożach oktaedrów tetraedrów oraz graniastosłupów prostych i nachylonych (rys. 37).

Atomy niemetalu w tych komórkach są rozmieszczone wyłącznie w środkach graniastosłupów prostych w takiej samej odległości od wszystkich naroży. Kąty między podstawą graniastosłupa prostego a jego tworzącymi wynoszą 90° .

Podobieństwo budowy badanych węglików z opisanymi strukturami skłoniło autora niniejszej pracy do odpowiednich obliczeń.

Odległości między atomami metalu i węgla w komórkach elementarnych analizowanych węglików zostały określone na podstawie współrzędnych położenia atomów zaproponowanych przez Westgrena, Rouaulta i Aronssona [1, 4, 15]. Wyniki tych obliczeń zestawiono w tabeli 3.

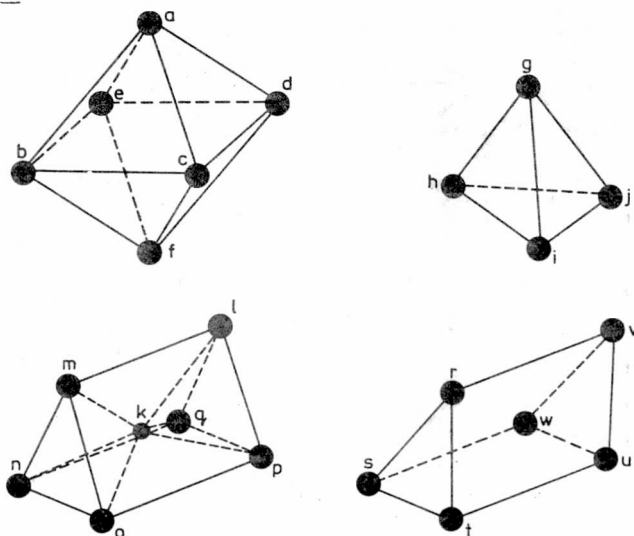
Analiza otrzymanych wartości wykazuje, że jedynie przy zastosowaniu współrzędnych podanych przez Aronssona [15] odległości między

Odległości między atomami tworzącymi bryły geometryczne,
pokazane na rysunku 37

Odległość między atomami	Odległości (nm)			
	współrzędne "doskonale symetryczne"*)	współrzędne Westgrena [1]	współrzędne Aronssona [15]	współrzędne Rouaulta [4]
a-b	0,26454	0,25164	0,27307	0,26050
a-c	0,27177	0,26917	0,28352	0,27043
a-d	0,27178	0,26917	0,28352	0,27102
a-e	0,26454	0,25164	0,27307	0,26050
f-b	0,27178	0,26917	0,28352	0,26997
f-c	0,26454	0,25164	0,27307	0,26050
f-d	0,26454	0,25164	0,27307	0,26050
f-e	0,27177	0,26917	0,28352	0,27043
b-e	0,26454	0,25164	0,27307	0,26050
e-d	0,27177	0,26917	0,28352	0,27101
d-c	0,26454	0,25164	0,27307	0,26050
c-b	0,27177	0,26917	0,28352	0,26997
g-h	0,27177	0,27361	0,28429	0,27402
g-j	0,27178	0,27362	0,28429	0,27419
g-i	0,27178	0,27362	0,28429	0,27402
h-j	0,26454	0,26562	0,27546	0,25861
j-i	0,26454	0,26562	0,27546	0,25861
i-h	0,26454	0,26562	0,27546	0,25840
m-l	0,26318	0,28204	0,28659	0,26705
n-q	0,26317	0,27844	0,28593	0,26929
o-p	0,26317	0,27844	0,28593	0,26909
n-m	0,27178	0,26917	0,28352	0,27043
m-o	0,27177	0,26917	0,28352	0,27102
o-n	0,26454	0,25164	0,27307	0,26050
q-l	0,27177	0,27361	0,28429	0,27419
l-p	0,27178	0,27362	0,28429	0,27402
p-q	0,26454	0,26562	0,27546	0,25861
k-m	0,20375	0,24643	0,21511	0,20112
k-n	0,20374	0,21109	0,21596	0,20256
k-o	0,20373	0,21109	0,21596	0,20305
k-l	0,20375	0,19722	0,22000	0,20730
k-p	0,20375	0,19406	0,21508	0,20808
k-q	0,20375	0,19406	0,21508	0,20793
r-v	0,26318	0,28204	0,28659	0,26704
s-w	0,26317	0,27844	0,28593	0,26909
t-u	0,26317	0,27844	0,28593	0,26929
s-r	0,27177	0,26917	0,28352	0,27102
r-t	0,27178	0,26917	0,28352	0,27043
t-s	0,26454	0,25164	0,27307	0,26050
w-v	0,27178	0,27362	0,28429	0,27402
v-u	0,27177	0,27361	0,28429	0,27419
u-w	0,26454	0,26562	0,27546	0,25861

*) Według autora niniejszej pracy.

atomami węgla i metali w narożach graniastosłupów są prawie identyczne, kąty zaś między podstawą graniastosłupa a jego tworzącymi są zbliżone do 90° (tab. 4).



Rys.37. Bryły geometryczne utworzone przez połączenie atomów metali w strukturze węglików M_7C_3

Fig.37. Solid figures obtained by joining metal atoms in M_7C_3 carbide structures

Wyniki uzyskane dla współrzędnych zaproponowanych przez Westgrena i Rouaulta wykazują znaczne rozbieżności. Skłoniło to autora niniejszej pracy do postawienia hipotezy, że struktura badanych węglików jest również "doskonale symetryczna", podobna do opisanej w pracy [25]. W tabelach 5-7 zestawiono zmodyfikowane współrzędne atomów dla komórki "doskonale symetrycznej" w porównaniu ze współrzędnymi podanymi przez Westgrena, Rouaulta i Aronssona. Przy zastosowaniu takich współrzędnych ("doskonale symetrycznych") odległości między atomami węgla a atomami metali w narożach graniastosłupów są identyczne, a rozważane uprzednio kąty dwuścienne dokładnie proste (tab. 3 i 4, kol. 2).

Określone w ten sposób współrzędne położenia atomów w komórkach elementarnych stanowiły podstawę do obliczenia odpowiednich czynników struktury oraz intensywności linii dyfrakcyjnych węglików krystalizujących w sieciach: heksagonalnej, trygonalnej, ortorombowej. Dla każdego z wymienionych typów sieci wykonano obliczenia przyjmując, że atomy w komórce elementarnej zajmują położenia określone współrzędnymi zaproponowanymi przez: Westgrena [1], Rouaulta, Fruchata i Herpina [4], Aronssona [15] i autora niniejszej pracy.

Kąty między krawędziami graniastosłupów
pokazanych na rysunku 37

Kąty między krawę- dziami	Kąty [°]			
	współrzędne "doskonale symetryczne"*)	współrzędne Westgrena [1]	współrzędne Aronssona [15]	współrzędne Rouaulta [4]
om-ml	90,00	84,78	90,94	89,43
ml-lp	90,00	94,36	88,92	90,14
lp-po	90,00	84,64	90,92	100,58
po-om	90,00	96,19	89,21	79,74
tr-rv	122,15	125,82	120,94	58,74
rv-vu	57,85	53,89	59,00	121,32
vu-ut	122,15	125,50	120,90	57,90
ut-tr	57,85	54,75	59,17	122,06

*) Według autora niniejszej pracy.

Udziały współczynników przyjętych do obliczeń amplitud atomowych odpowiadały stężeniom pierwiastków węglilotwórczych, określonym na podstawie analizy chemicznej. W tabeli 8 zestawiono przykładowo porównanie wartości intensywności linii dyfrakcyjnych obliczonych teoretycznie z uzyskanymi eksperymentalnie dla próbki ze stopu 3, zawierającej węgliki o składzie stechiometrycznym $Cr_{3,7}$, $Fe_{3,3}$, $Mn_{0,09}$, $C_{2,9}$ i przy założeniu, że krystalizują one w sieci ortorombowej. Zestawienie wartości czynników rozbieżności określonych przy założeniu, że węgliki krystalizują w sieci trygonalnej, heksagonalnej lub ortorombowej i mają skład stechiometryczny $(Fe,Cr)_7C_3$ oraz $(Fe,Cr,V)_7C_3$ podano w tabeli 9.

Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że najlepszą korelację wyników pomiarów intensywności uzyskanych eksperymentalnie i obliczonych uzyskuje się dla sieci trygonalnej lub ortorombowej. W każdym z tych dwóch przypadków minimalną wartość współczynnika R osiąga się po przyjęciu współrzędnych położenia atomów zaproponowanych przez autora, a nazywanych "doskonale symetrycznymi". Stanowi to podstawę przyjęcia tych współrzędnych do dalszych rozważań związanych z wyjaśnieniem efektów, jakie pojawiły się podczas badań błędów struktury węglików typu M_7C_3 .

Porównywalne wartości czynnika rozbieżności uzyskane dla struktury ortorombowej i trygonalnej uniemożliwiają jednak określenie, w

T a b e l a 5

Pozycje atomów w trygonalnej komórce elementarnej
węglika Cr_7C_3 (grupa przestrzenna $P31c$)

Pozycje atomów	Cr_7C_3 współrzędne Westgrena [1]			Cr_7C_3 współrzędne "doskonałe symetryczne" *)		
	x	y	z	x	y	z
Atomy chromu						
6c1	0,06	0,12	0,00	0,0633	0,1266	0,8765
6c1	0,44	0,06	0,00	0,4366	0,0633	0,0000
6c1	0,56	0,12	0,50	0,5633	0,1266	0,5000
6c1	0,62	0,06	0,00	0,6266	0,0633	0,0000
6c1	0,27	0,04	0,75	0,2700	0,0400	0,6882
6c1	0,27	0,23	0,75	0,2700	0,2300	0,6882
6c1	0,46	0,23	0,75	0,4600	0,2300	0,6882
6c1	0,54	0,27	0,25	0,5400	0,2700	0,1882
6c1	0,33	0,16	0,25	0,3333	0,1666	0,1882
2b3	0,33	0,66	0,25	0,3333	0,6666	0,1882
Atomy węgla						
6c1	0,20	0,10	0,00	0,1885	0,0942	0,9548
6c1	0,40	0,10	0,50	0,4057	0,0942	0,4217
6c1	0,40	0,30	0,50	0,4057	0,3115	0,4217
6c1	0,60	0,20	0,00	0,5942	0,1885	0,9217

Współrzędne pozycji równoważnych:

$$6c1: x, y, z; \bar{y}, x-y, z; y-x, \bar{x}, z; y, x, \frac{1}{2} + z;$$

$$\bar{x}, y-x, \frac{1}{2} + z; x-y, \bar{y}, \frac{1}{2} + z.$$

$$2b3: \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z.$$

*) Według autora niniejszej pracy.

Pozycje atomów w ortorombowej komórce elementarnej
węglika Cr_7C_3 (grupa przestrzenna Pmcn)

Pozycje atomów	Cr_7C_3 współrzędne Rouaulta [4]			Cr_7C_3 współrzędne "doskonale symetryczne" *)		
	x	y	z	x	y	z
Atomy chromu						
8d1	0,0642	0,8119	0,0565	0,0600	0,8133	0,0000
4cm	0,250	0,6261	0,0579	0,2500	0,6233	0,0000
4cm	0,250	0,2063	0,2501	0,2500	0,2100	0,1882
4cm	0,250	0,4165	0,2619	0,2500	0,4167	0,1882
8d1	0,0657	0,0218	0,2509	0,0600	0,0200	0,1882
Atomy węgla						
4cm	0,250	0,5629	0,4594	0,2500	0,5615	0,4217
8d1	0,0291	0,3428	0,0288	0,0328	0,3442	0,9648

Współrzędne pozycji równoważnych:

$$8d1: x, y, z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2} + y,$$

$$\frac{1}{2} - z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2} - x, y, z;$$

$$x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z.$$

$$4cm: \frac{1}{4}, y, z; \frac{3}{4}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{3}{4}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z.$$

*) Według autora niniejszej pracy.

T a b e l a 7

Pozycje atomów w heksagonalnej komórce elementarnej
 borku Ru_7B_3 i węgla Cr_7C_3 (grupa przestrzenna $P6_3mc$)

Pozycje atomów	Ru_7B_3 współrzędne Aronssona [15]		Cr_7C_3 współrzędne "doskonale symetryczne" *)	
	x	z	x	z
Atomy boru lub chromu				
6cm	0,4563	0,318	0,4600	0,1882
6cm	0,1219	0,000	0,1267	0,0000
2b3m	0,3333	0,818	0,3333	0,6882
Atomy rutenu lub węgla				
6cm	0,187	0,580	0,1885	0,4217

Współrzędne pozycji równoważnych:

$$6cm: x, \bar{x}, z; x, 2x, z; 2\bar{x}, \bar{x}, z;$$

$$\bar{x}, x, \frac{1}{2} + z; \bar{x}, 2\bar{x}, \frac{1}{2} + z; 2x, x, \frac{1}{2} + x,$$

$$2b3m: \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z.$$

*) Według autora niniejszej pracy.

Porównanie intensywności linii dyfrakcyjnych
otrzymanych doświadczalnie i obliczonych teoretycznie
dla węgla ortorombowego (Fe,Cr,Mn)₇C₃. Promieniowanie CoK_α

Wskaźniki płaszczyzn (hkl)	Kąt $\theta_{\lambda} \text{CoK}_{\alpha}$ (°)	I_{obs} (%)	I_{obl} (%)			
			współrzę- dne Westgrena [1]	współrzę- dne Aronssona [15]	współrzę- dne Rouaulta [4]	współrzędne "doskonale symetryczne" *)
(220)+(040) (031)	17,16 17,28	4,4	8,1	6,7	3,3	3,9
(310)+(240)+ +(150) (231)	22,98 23,07	49,0	74,9	72,4	46,3	46,0
(051)	24,75	9,0	27,0	16,8	10,5	10,9
(112)+(022)	25,00	44,1	89,8	74,2	46,1	42,0
(311)+(241)+ +(151)	25,96	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
(330)+(060)	26,27	12,0	18,4	17,4	11,8	11,2
(202)+(132)	28,12	3,4	5,7	6,9	4,9	4,5
(331)+(061)	29,01	14,7	33,4	34,8	10,9	9,5
(222)+(042)	29,60	19,0	46,8	35,6	26,1	28,6
(161)	30,10	3,9	10,7	9,6	5,9	5,1
(142)	30,68	24	23,5	22,2	17,7	23,1
(400)+(260)	30,74					
(441)+(081)	38,50	3,0	6,5	7,8	5,0	3,8
(223)+(043)	41,58	6,5	0,7	0,6	8,9	8,5
(0 10 0)	47,54	3,5	1,7	1,7	1,4	1,3
(333)+(063)	47,81	17,5	7,8	8,2	18,4	18,5
(512)+(372)+ +(282)	49,06	20,0	37,0	32,3	23,4	18,3
Czynnik rozbieżności R =			57,9%	45,2%	11,7%	10,2%

*) Według autora niniejszej pracy.

T a b e l a 9

Zestawienie wartości czynników rozbieżności R
dla węglików $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ i $(\text{Fe,Cr,V})_7\text{C}_3$

Skład stechiometryczny węglika	Typ komórki elementarnej	Czynnik rozbieżności R (%)			
		współrzędne Westgrena [1]	współrzędne Aronssona [15]	współrzędne Rouaulta [4]	współrzędne "doskonale symetryczne" *)
$(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$	heksagonalna	42,5	24,3	45,6	70,9
	trygonalna	46,8	77,1	51,2	9,9
	ortorombowa	57,9	45,2	11,7	10,2
$(\text{Fe,Cr,V})_7\text{C}_3$	heksagonalna	43,2	26,6	47,5	69,2
	trygonalna	45,3	75,9	53,1	9,8
	ortorombowa	58,6	46,8	12,1	10,6

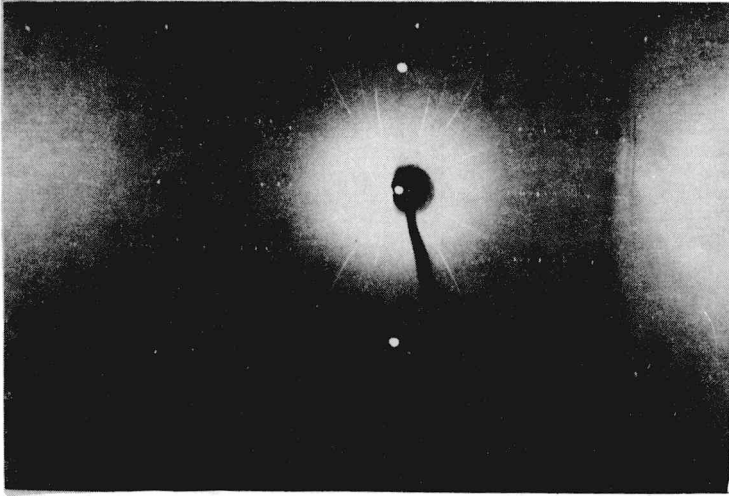
*) Według autora niniejszej pracy.

którym z przewidywanych typów sieci krystalizują analizowane węgliki. Możliwość ich krystalizacji w sieci heksagonalnej jest wykluczona, ponieważ:

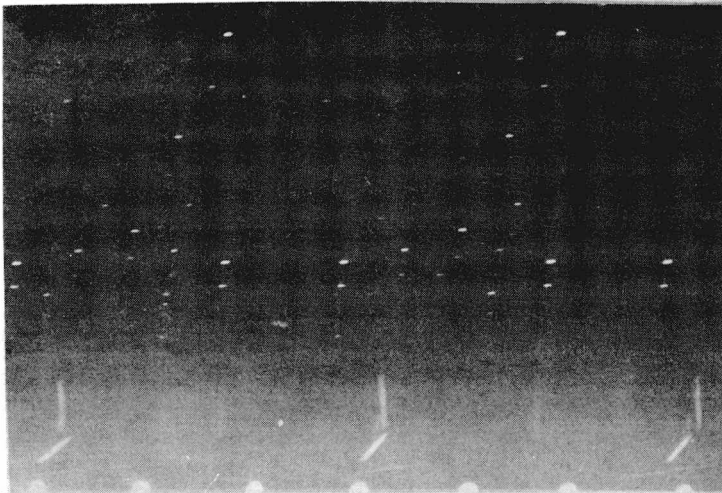
- dyfraktogramy zawierają wiele refleksów, których istnienie określone prawami wygaszeń dla sieci heksagonalnej jest niemożliwe
- wartości określonych czynników rozbieżności (od 24,3 do 70,9%) znacznie odbiegają od wartości określonych przez Aronssona [15], wynoszących od 8,2 do 11,8%.

4.6.3. Badania metodą obracanego kryształu - metoda Weissenberga

Kolejną próbą określenia typu sieci krystalograficznej badanych węglików były badania rentgenograficzne z zastosowaniem metody obracanego kryształu. Użyto w tym celu małych kryształów w kształcie igiełek wydłużonych wzdłuż osi c, będących izolatami węglików z próbek stopów 2 i 3, przygotowywanych do badań dyfraktometrycznych. Średnica tych kryształów wynosiła ok. 0,1 mm, a długość ok. 3 mm. Badania wykonano z zastosowaniem goniometru Weissenberga (średnica kamery 60 mm) w temperaturze 293 K, stosując promieniowanie $\text{CuK}\alpha$. Kryształy obracano wokół



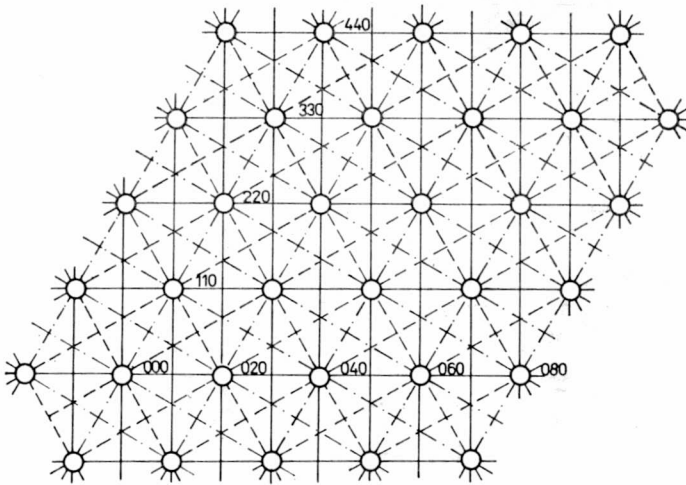
Rys.38. Zdjęcie warstwiczne węglika z próbki stopu 3 - promieniowanie $\text{CuK}\alpha$
 Fig.38. Rotation photograph of the carbide of alloy no.3 - $\text{CuK}\alpha$ radiation



Rys.39. Rozwinięcie warstwy pierwszej (hk1) węglika z próbki stopu 3
 - promieniowanie $\text{CuK}\alpha$
 Fig.39. The first-order layer line obtained by Weissenberg method from carbide
 of alloy no.3 - $\text{CuK}\alpha$ radiation

kierunku $[001]$. Otrzymane zdjęcia warstwiczne oraz rozwinięcie warstw: zerowej, pierwszej i drugiej z węglików uzyskanych z próbek stopów 2 i 3 okazały się identyczne. Przykładowe zdjęcie obracanego kryształu węglika z próbki stopu 3 oraz rozwinięcie warstwicy $(hk1)$ pokazano na rysunku 38 i 39.

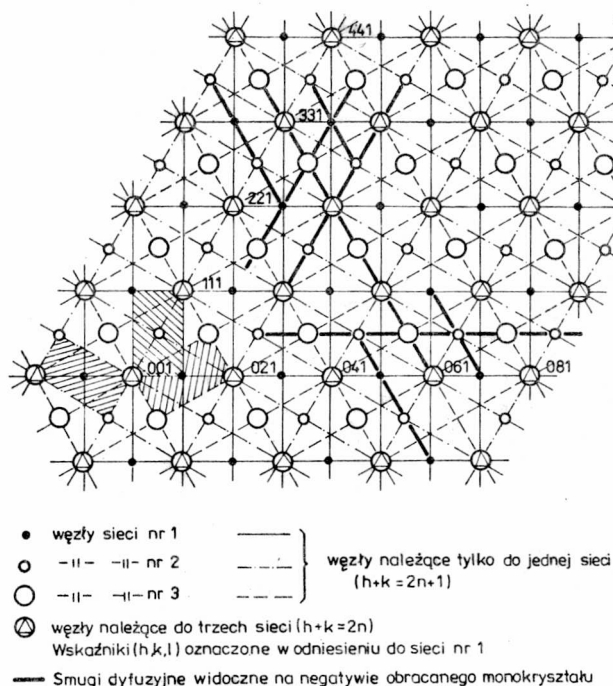
Rozwiązania obrazów dyfrakcyjnych warstwicy przeprowadzono zgodnie z pracami [69,70]. Otrzymane obrazy warstwicy $(hk0)$ i $(hk1)$ wywskaźnikowanych w układzie ortorombowym pokazano na rysunku 40 i 41.



Rys.40. Obraz warstwicy zerowej (płaszczyzna $hk0$) węglika z próbki stopu 3
Fig.40. The indexed zero-order layer line pattern plane $(hk0)$ of carbide of alloy no.3

Analiza położenia refleksów tworzących obraz warstwicy zerowej wykazuje, że nie może ona stanowić podstawy do jednoznacznego określenia typu sieci krystalograficznej trzech badanych struktur węglików. Po uwzględnieniu warunków wygaszeń (określonych w pracy [71] lub w niniejszej pracy metodą obliczania czynnika struktury) możliwe są ich równoważne interpretacje, spowodowane identycznymi obrazami warstwicy zerowej sieci odwrotnych (heksagonalnej, trygonalnej i ortorombowej). Warstwica ta zawiera jedynie węzły typu $(hk0)$, odpowiadające położeniom refleksów podstawowych sieci heksagonalnej typu Ru_7B_3 . W warstwicy tej żaden z refleksów nadstruktury nie może się pojawić, ponieważ zmiana położenia oktaedrów (współrzędna z) nie zmienia współrzędnych x i y atomów. Przykłady możliwego wywskaźnikowania takiej warstwicy przedstawiono na rysunku 42A.

Szczególnym przypadkiem jest tu obraz warstwy zerowej kryształu o strukturze ortorombowej. Przy założeniu wystąpienia orientacji bliźniaczej, co odpowiada superpozycji obrazów dyfrakcyjnych trzech komórek o wspólnej osi c z osiami a i b obróconymi o kąt 120° , uzyskany obraz warstwy jest identyczny z przewidzianymi dla struktury heksagonalnej lub trygonalnej. Istnienie orientacji bliźniaczej w warstwie sieci ortorombowej jest "zamaskowane" dzięki spełnieniu warunków wygaszeń systematycznych płaszczyzn, których suma wskaźników $h + k$ jest nieparzysta.



Rys.41. Obraz warstwy pierwszej (płaszczyzna $hk1$) węglika z próbki stopu 3

Fig.41. The indexed first-order layer line pattern (plane $hk1$) of carbide of alloy no.3

W porównaniu z warstwicą nr 0 ($hk0$) w obrazie sieci odwrotnej warstwy nr 1 ($hk1$) obserwuje się pojawienie dodatkowych refleksów dyfrakcyjnych. Ich obecność wyklucza możliwość uznania tej struktury za heksagonalną, należącą do grupy przestrzennej $P6_3mc$, ponieważ obrazy warstwic nr 0 i 1 w tej sieci są identyczne. Uzyskany obraz warstwy nr 1 jest charakterystyczny dla sieci trygonalnej, należącej do grupy prze-

strzennej P31c. Może on być równie uznany za obraz dyfrakcyjny trzech sieci o strukturze ortorombowej, należących do grupy przestrzennej Pnma, wykazujących cechy orientacji bliźniaczej. Obraz dyfrakcyjny takiej struktury będzie zawierał bowiem refleksy dodatkowe w środkach komórek sieci odwrotnej (ortorombowej), powodujące uzyskanie obrazu identycznego z przewidywanym dla sieci o symetrii trygonalnej.

Smugi dyfuzyjne, obserwowane w obrazie dyfrakcyjnym warstwy nr 1 (hk1) świadczą o występowaniu błędów w prawidłowym ułożeniu płaszczyzn krystalograficznych. Linie te powstają w wyniku rozmycia intensywności niektórych węzłów sieci odwrotnych w kierunku prostopadłym do płaszczyzny błędu (rozd. 4.7.2).

Jeśli założyc, że węgliki krystalizują w układzie trygonalnym, to smugi te wyznaczają płaszczyzny błędów typu (10.0), (01.0) oraz ($\bar{1}$ 1.0). W kryształach o sieci ortorombowej płaszczyzny bliźniakowania lub płaszczyzny błędów ułożenia określone są jako (110), (1 $\bar{1}$ 0).

4.7. Analiza możliwości identyfikacji typów sieci węglików metodą obserwacji stref Lauego

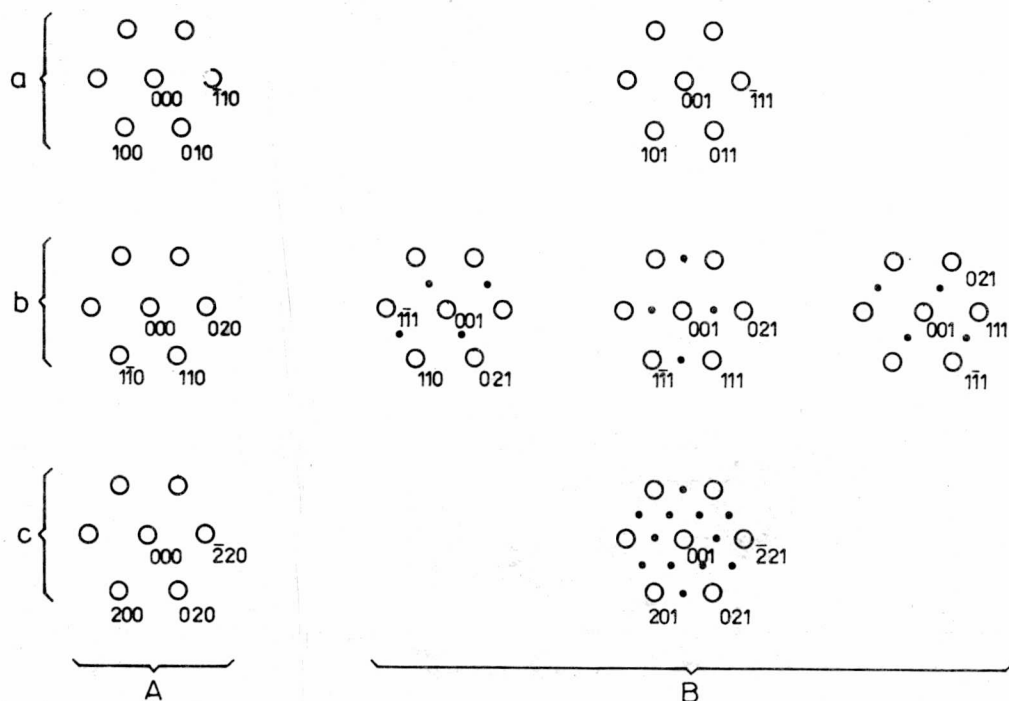
W celu poprawnej interpretacji wyników badań węglików M_7C_3 jest konieczna identyfikacja typów ich sieci krystalograficznych. Badania rentgenograficzne opisane w rozdz. 4.6 nie pozwalają jednoznacznie odróżnić struktury ortorombowej od trygonalnej. Pewne możliwości w tym przypadku daje analiza przekrojów obrazów sieci odwrotnych, obserwowanych na dyfraktogramach elektronowych cienkich folii w mikroskopie elektronowym. Możliwa jest wówczas analiza obrazów dyfrakcyjnych uzyskiwanych z bardzo małych obszarów, które można uważać za monokryształy lub subziarna węglików. Ponieważ parametr sieci c wszystkich rozpatrywanych struktur jest jednakowy, istotne różnice mogą wystąpić w takich przekrojach obrazów ich sieci odwrotnych (w płaszczyznach hkl), dla których wskaźnik $l = \text{const}$.

4.7.1. Sieci odwrotne kryształów węglików o strukturze idealnej

W wyniku analizy dokonanej w rozdz. 4.1 wykazano, że kryształy o strukturze doskonałej (bez defektów sieciowych) można opisać jako odpowiednie złożenie warstw typu I lub II. W zależności od sekwencji ułożenia tych warstw mogą powstać:

- sieć heksagonalna typu Ru_7B_3 (grupa przestrzenna $P6_3mc$)
- trzy sieci ortorombowe, zorientowane względem siebie pod kątem 120° (grupa przestrzenna Pnma)
- sieć trygonalna (grupa przestrzenna P31c)

- nieskończenie duża liczba struktur politypowych (w wyniku utworzenia komórek elementarnych o zmienionej symetrii).



Rys.42. Obrazy płaszczyzn: A-(hk0) i B-(hk1), w węglkach typu M_7C_3 krystalizujących w sieciach: a-heksagonalnej, b-ortorombowej, c-trygonalnej

Fig.42. The patterns of planes: A-(hk0) and B-(hk1) in M_7C_3 type carbides crystallized in the lattices: a-hexagonal, b-orthorhombic, c-trigonal

Występowanie określonych elementów symetrii w każdej z rozpatrywanych grup przestrzennych powoduje wygaszenie odpowiednich refleksów w węzłach sieci odwrotnych. Uwzględnienie praw wygaszeń (określonych w pracy [71]) oraz obliczenia intensywności refleksów dyfrakcyjnych metodą opisaną w rozdz. 4.6.1 pozwoliły otrzymać teoretyczne obrazy warstwicy sieci odwrotnych kryształów węglików. Ponieważ rzuty atomów na płaszczyznę bazalną w rozpatrywanych strukturach odznaczają się tą samą symetrią, rozłożenie refleksów w obrazie ich warstwicy zerowych jest identyczne. Obserwowane będą jedynie refleksy typu (hk0), odpowiadające położeniom płaszczyzn podstawowych w komórce elementarnej sieci heksagonalnej typu Ru_7B_3 , ponieważ intensywności refleksów o nieparzystych wskaźnikach h lub k w sieci trygonalnej lub nieparzystej sumie

$h + k$ w sieci ortorombowej są zerowe. Geometrię tych obrazów dyfrakcyjnych w płaszczyźnie $(hk0)$ pokazano na rysunku 42A.

Podstawowe różnice w rozkładzie refleksów na przekrojach sieci odwrotnych omawianych struktur wystąpią w obrazach ich warstwic nieparzystych (dla których $l = 2n + 1$). Na rysunku 42B pokazano warstwicę nr 1 dla sieci heksagonalnej, trzech możliwych orientacji sieci ortorombowych oraz sieci trygonalnej. Analiza obrazów tych warstwic może stanowić podstawę do jednoznacznego określenia typu sieci badanego węgla. Argumentem wskazującym na korzyść proponowanej metody identyfikacji sieci jest to, że obrazy poszczególnych warstwic z mikroobszarów badanych struktur można dość łatwo uzyskać za pomocą mikroskopu elektronowego. Są to obrazy kolejnych stref Lauego utworzonych w wyniku przecięcia się odpowiednich płaszczyzn sieci odwrotnej ze sferą Ewalda [40].

Należy również zwrócić uwagę, że złożenie obrazów trzech warstwic nr 1 kryształów o sieci ortorombowej zorientowanych pod kątem 120° powoduje utworzenie obrazu identycznego z obrazem odpowiadającym sieci trygonalnej.

4.7.2. Obrazy sieci odwrotnych kryształów węglików M_7C_3 zawierających defekty strukturalne

Z analizy struktury kryształów węglików typu M_7C_3 wynika, że jest możliwe tworzenie się w nich płaskich wad strukturalnych w wyniku przesunięcia części kryształu o wektor translacji \bar{R} . Powstają wtedy obszary o zmienionej symetrii dające określone efekty dyfrakcyjne na dyfraktogramach obserwowanych kryształów.

Z prac Guiniera [72] wynika, że analizy nieuporządkowanego ułożenia płaszczyzn (lub obszarów krystalizujących w postaci cienkich płytek) można dokonać, przyjmując że:

- rzeczywisty kryształ jest zbudowany z identycznych płaszczyzn obsadzonych różnymi atomami
- płaszczyzny te są ułożone względem siebie równoległe (prostopadle do określonego kierunku)
- odległości między płaszczyznami nie są identyczne (wykazują pewne odchylenie od wartości średniej)
- płaszczyzny przesunięte są względem siebie o wektor translacji \bar{R} .

Z analizy wpływu kształtu obiektu na postać węzłów sieci odwrotnej dokonanej w pracy [40] wynika, że występowanie struktur płytkowych małej grubości powoduje rozciągnięcie węzłów dyfrakcyjnych lub utworzenie smug dyfuzyjnych (ang. streaks) w kierunku prostopadłym do płasz-

czynny płytki. Zdaniem Tannera [73] rozmycie węzłów dyfrakcyjnych może być również spowodowane występowaniem zjawiska kontrastu naprężeniowego w pewnych częściach kryształu. Na podstawie rozważań przedstawionych w pracach [72,74] można stwierdzić, że nieuporządkowane ułożenie płaszczyzn powoduje powstanie ciągłych smug dyfuzyjnych o stałej intensywności w kierunku prostopadłym do ich powierzchni. Jeśli płaszczyzny te są ułożone w sposób częściowo uporządkowany, to na smugach dyfuzyjnych wystąpią lokalne maksima intensywności.

Dokonana w rozdz. 4.1 i 4.2 analiza sieci krystalograficznych i wektorów błędu występujących w badanych węglkach M_7C_3 pozwala zastosować wyniki rozważań Guiniera do scharakteryzowania obrazów ich sieci odwrotnych. Znając wartość wektora błędu oraz rodzaj sieci krystalograficznej można określić typy węzłów sieci odwrotnej oraz kierunki ich rozmycia w postaci smug dyfuzyjnych.

4.7.2.1. Węgiel trygonalny (grupa przestrzenna $P31c$)

W strukturze tego węgla (jak wykazano w rozdz. 4.7.2) wektor błędu \bar{R} może przyjmować następujące wartości:

$$\begin{aligned}\bar{R}_{(01.0)} &= \frac{\bar{a}_T}{2}, \\ \bar{R}_{(10.0)} &= \frac{\bar{b}_T}{2}, \\ \bar{R}_{(11.0)} &= \frac{\bar{a}_T + \bar{b}_T}{2}.\end{aligned}$$

Rozważmy błąd ułożenia, np. w płaszczyźnie (10.0), utworzony w wyniku przesunięcia dwóch części kryształu względem siebie. Na rysunku 43 przedstawiono schemat takiego zdefektowanego kryształu, w którym atomy w części B w porównaniu z A uległy translacji o wektor $\bar{R}_{(10.0)} = \bar{b}_T/2$.

Współrzędne położenia atomów określone są następująco:

$$\begin{aligned}x_i, y_i, z_i & \quad \text{dla } i = 1, \dots, N \quad \text{w kryształach o budowie idealnej,} \\ x_i, y_i + \frac{1}{2}, z_i & \quad \text{dla } i = 1, \dots, n \quad \text{w przesuniętej części B kryształu} \\ x_i, y_i, z_i & \quad \text{dla } i = n, \dots, N \quad \text{w nieprzesuniętej części A kryształu,}\end{aligned}$$

gdzie:

N - liczba atomów w kryształach o budowie idealnej,

n - liczba atomów w przesuniętej części B.

Czynnik struktury kryształu o budowie idealnej jest określony wzorem:

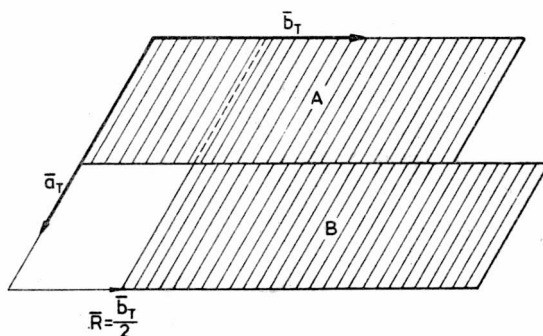
$$F(hkl)_I = \sum_{i=1}^N f_i \exp 2 \pi i (hx_i + ky_i + lz_i),$$

natomiast dla kryształu zdefektowanego ma postać:

$$F(hkl)_D = \sum_{i=1}^n f_i \exp 2 \pi i \left[hx_i + k \left(y_i + \frac{1}{2} \right) + lz_i \right] + \sum_{i=n}^N f_i \exp 2 \pi i (hx_i + ky_i + lz_i).$$

Rys.43.
Schemat kryształu węglika trygonalnego z częściami A i B przesuniętymi względem siebie o wektor $\vec{R} = \vec{b}_T/2$

Fig.43.
Scheme of the trigonal carbide crystal with the parts A and B translated one to the other with the vector $\vec{R} = \vec{b}_T/2$



Po przekształceniu

$$F(hkl)_D = \sum_{i=1}^n f_i \exp 2 \pi i (hx_i + ky_i + lz_i) \exp 2 \pi i \frac{k}{2} + \sum_{i=n}^N f_i \exp 2 \pi i (hx_i + ky_i + lz_i).$$

Gdy czynnik

$$\exp 2 \pi i \frac{k}{2} = 1,$$

wówczas

$$F(hkl)_I = F(hkl)_D,$$

czyli że intensywności obserwowanych refleksów dyfrakcyjnych kryształu o budowie idealnej oraz kryształu zawierającego błąd ułożenia będą identyczne. Warunek ten będzie spełniony dla parzystych wartości wskaźnika $k = 2n$, gdy $n = 1, 2, 3 \dots$

Obecność błędów ułożenia w płaszczyźnie (10.0) nie będzie więc miała wpływu na kształt węzłów sieci odwrotnej o parzystym wskaźniku k. W podobny sposób można stwierdzić, że:

- błędy ułożenia w płaszczyźnie (01.0) o wektorze błędu $\bar{R}_{(01.0)} = \bar{a}_T/2$ nie wpływają na postać węzłów sieci odwrotnej, których wskaźniki h są parzyste

- błędy ułożenia w płaszczyźnie ($\bar{1}1.0$) o wektorze błędu $\bar{R}_{(\bar{1}1.0)} = (\bar{a}_T + \bar{b}_T)/2$ nie zmieniają węzłów sieci odwrotnej, dla których suma wskaźników h + k jest parzysta; rozmycia węzłów sieci odwrotnych, związane z obecnością błędów ułożenia, mogą więc być obserwowane jedynie w węzłach, których wskaźniki h lub k są nieparzyste.

4.7.2.2. Węgiel ortorombowy (grupa przestrzenna Pnma)

Na podstawie analizy przeprowadzonej podobnie jak dla węgla krystalizującego w sieci trygonalnej można stwierdzić, że błędy ułożenia w płaszczyznach $\{110\}$ o wektorze błędu $\bar{R}_{\{110\}} = (\bar{a}_O + \bar{b}_O)/2$ nie wpływają na postać węzłów sieci odwrotnej, dla których suma wskaźników h + k jest parzysta. Efekty dyfrakcyjne związane z obecnością błędów ułożenia mogą więc być obserwowane jedynie w węzłach, dla których suma wskaźników h + k jest nieparzysta.

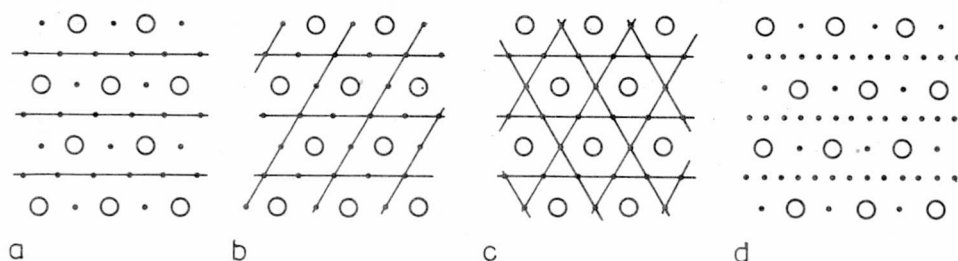
4.7.2.3. Węgiel heksagonalny (grupa przestrzenna $P6_3mc$)

Z analizy takiej jak dla węgla trygonalnego można stwierdzić, że przesunięcie warstw złożonych z triad w płaszczyznach $\{11.0\}$ o wektor $\bar{R} = (1/2)\bar{c}_H$ nie wpływa na zmianę kształtu węzłów sieci odwrotnej. Efekty dyfrakcyjne związane z obecnością domen płytkowych (smugi dyfrakcyjne) mogą więc być obserwowane w tej sieci na kierunkach $\langle 11.0 \rangle^*$, nie powodując jednak rozmycia węzłów dyfrakcyjnych. Długość tych smug jest określona grubością występujących płytek.

W podsumowaniu powyższych rozważań można stwierdzić, że dla omawianych typów sieci spełnienie przedstawionych warunków (nałożonych na wskaźniki h oraz k w celu umożliwienia obserwacji efektów związanych z obecnością błędów ułożenia) jest możliwe jedynie w przekrojach sieci odwrotnych, należących do pasów krystalograficznych typu $[uuv]$, w których wskaźnik w jest nieparzysty.

Przykładem szczególnym jest pas $[001]$, łatwy do uzyskania podczas obserwacji za pomocą mikroskopu elektronowego. Jak wykazano w dalszej części tego rozdziału, spośród obrazów warstwic należących do tej osi pasa, dwie - tj. zerowa i pierwsza - mogą być obserwowane i łatwo zarejestrowane na kliszy fotograficznej. Z powodu wygaszenia refleksów typu hk0 o nieparzystych wskaźnikach h lub k w sieci trygonalnej lub

nieparzystej sumie ($h + k$) w sieci ortorombowej, do dalszej analizy pozostają jedynie obrazy warstwy pierwszej. Teoretyczne obrazy dyfrakcyjne tej warstwy kryształu węgla o strukturze trygonalnej, zawierającego rozłożone w sposób częściowo uporządkowany błędy ułożenia, pokazano na rysunku 44. Na rysunku 44a przedstawiono obraz warstwy, w



Rys.44. Obrazy warstw (hk1) sieci odwrotnej kryształu węgla trygonalnego zawierającego: a -jeden, b-dwa, c -trzy rodzaje rozłożonych w sposób częściowo uporządkowany płaszczyzn błędów, d- dodatkowe refleksy dyfrakcyjne wskazujące na występującą okresowość w rozkładzie płaszczyzn

Fig.44. The layer lines patterns (hk1) of a reciprocal lattice of trigonal carbide crystal containing: a -one, b-two, c -three types of semi-ordered planes of faults, d- extra reflections showing the periodicity in the distribution of these planes

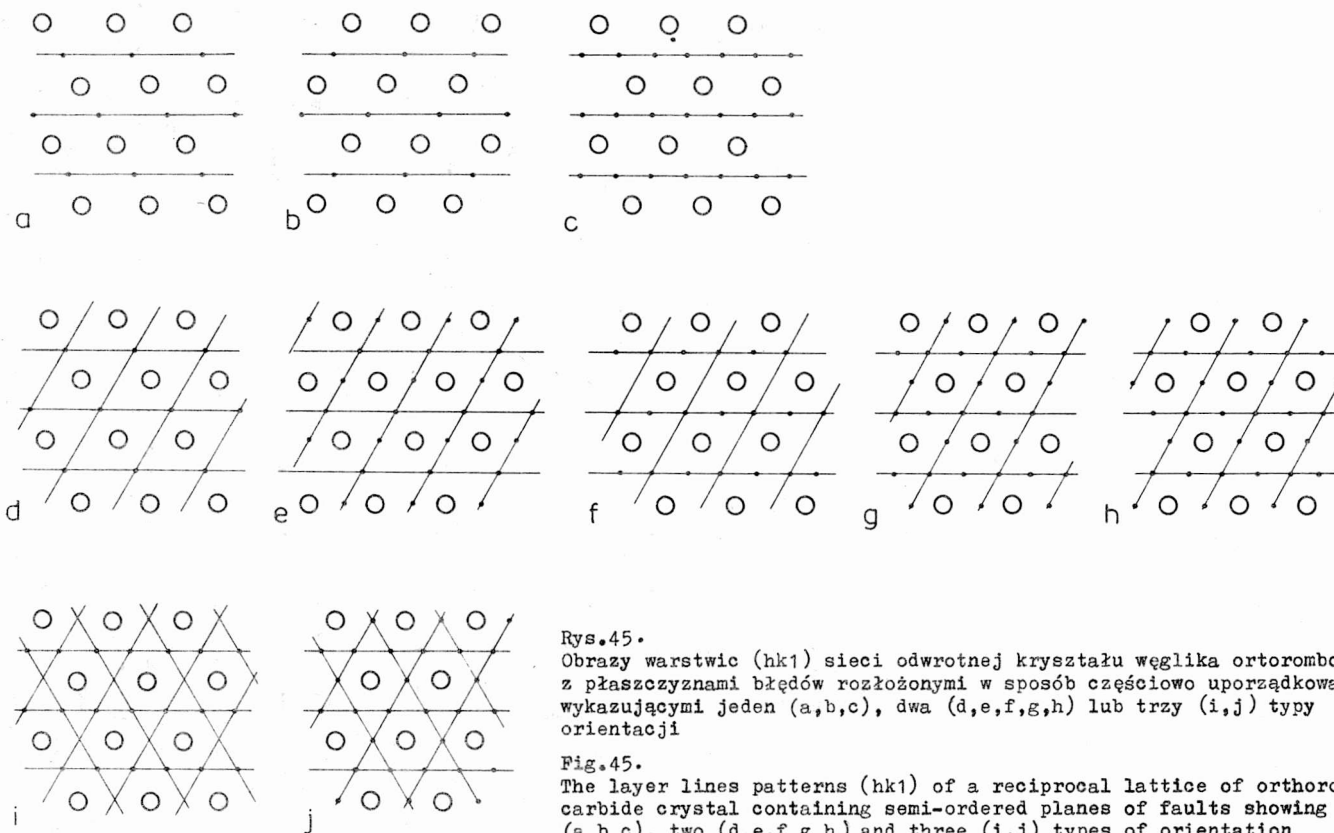
którym występuje tylko jeden rodzaj płaszczyzn błędu, np. (10.0). Na rysunku 44b i c pokazano odpowiednie obrazy warstw kryształu zawierającego błędy ułożenia, leżące w dwóch lub trzech płaszczyznach, np. (10.0), (01.0) i ($\bar{1}$ 1.0).

Gdy omawiane płaskie defekty strukturalne są rozłożone w sposób uporządkowany, obraz smug dyfuzyjnych będzie się składać z refleksów dyfrakcyjnych rozłożonych okresowo (rys. 44d). Okresowość tych refleksów jest określona wartością parametrów sieci nowo utworzonych komórek elementarnych politypów.

Kryształy o sieci ortorombowej, zawierające płaskie błędy strukturalne, utworzą również podobne typy obrazów dyfrakcyjnych. Możliwe do uzyskania obrazy warstw nieparzystych wykazujących jeden, dwa lub trzy typy orientacji błędów ułożenia (przy założeniu istnienia trzech sieci zorientowanych pod kątem 120° - jak na rysunku 30) przedstawiono na rysunku 45.

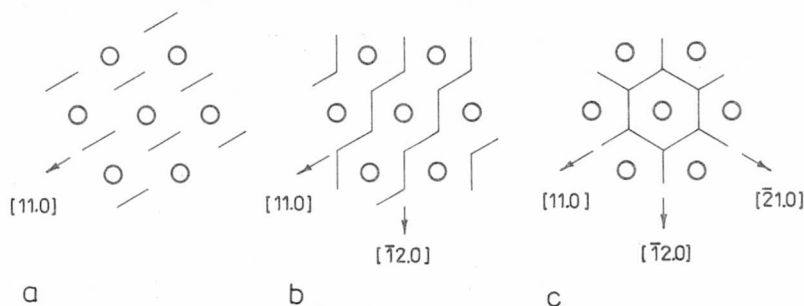
Podobnie jak w sieciach węglików o strukturze trygonalnej, uporządkowany rozkład płaszczyzn błędów ułożenia lub mikroblizniaków spowoduje okresowe ułożenie refleksów tworzących smugi dyfuzyjne.

Przewidywane dyfraktogramy warstw nieparzystych pasa [00] węglików krystalizujących w sieci heksagonalnej pokazano na rysunku 46.



W zależności od liczby typów płaszczyzn błędów smugi dyfuzyjne mogą wykazywać trzy różne rodzaje orientacji w kierunkach $\langle 11.0 \rangle^*$.

Porównanie możliwych teoretycznie obrazów stref Lauego analizowanych węglików wskazuje, że mogą one stanowić podstawę do identyfikacji ich typów sieci. Można zauważyć, że w dwóch przypadkach (rys. 44b, c i rys. 45h, j) obrazy tych stref dla sieci ortorombowej i trygonalnej są identyczne.



Rys.46. Obrazy warstwic $(hk1)$ sieci odwrotnej kryształu węgla heksagonalnego z płaszczyznami błędów rozłożonymi w sposób nieuporządkowany wykazującymi: a - jeden, b - dwa, c - trzy typy orientacji

Fig.46. The layer lines patterns $(hk1)$ of a reciprocal lattice of hexagonal carbide crystal containing non-ordered planes of faults showing: a - one, b - two, c - three types of orientation

Z dokonanej analizy wynika, że informacje o typie sieci węgla są zawarte w obrazie dyfrakcyjnym jego pierwszej strefy Lauego, a sposób ułożenia warstw grupujących zespoły atomów wpływa na rozkład intensywności wzdłuż smug dyfuzyjnych.

Sposób obserwacji stref Lauego w kryształach węgla Fe_7C_3 za pomocą mikroskopu elektronowego opisano w pracy [24]. Polega on na obserwacji w mikroskopie elektronowym odpowiednio nachylonej cienkiej folii. Warunki eksperymentu powinny być tak dobrane, aby można było uzyskać obraz przecięcia sfery Ewalda z kolejnymi warstwicami, uzyskując tym samym obrazy odpowiednich stref Lauego.

Promień pierwszej strefy Lauego R_1 jest określony wzorem [75]

$$R_1 = (2\lambda L^2 \cdot d_{hkl}^{-1})^{\frac{1}{2}},$$

gdzie:

$2\lambda L$ - stała mikroskopu elektronowego,

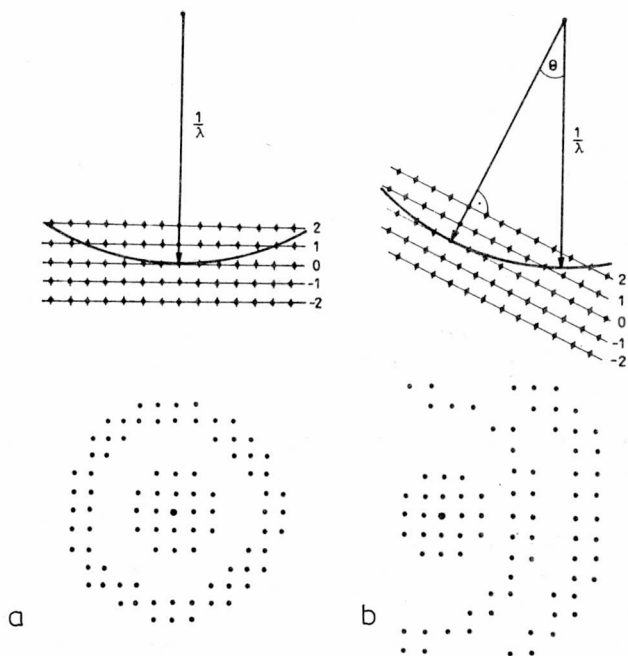
d_{hkl} - odległość między warstwicami (płaszczyznami o wskaźnikach hkl),

λ - długość fali promieniowania elektronów w mikroskopie elektronowym,

L - efektywna długość kamery w mikroskopie elektronowym.

Zastosowanie mikroskopów elektronowych, w których stała $2\lambda L$ wynosi od 0,003 do 0,012 m. μm powoduje, że przy odległości między warstwami $d = 0,45$ nm promień tej strefy wynosi ponad 80 mm, uniemożliwiając tym samym jej rejestrację na standardowych kliszach fotograficznych o wymiarach 50×80 mm.

W celu zarejestrowania stref Lauego na kliszy można zmniejszać wartość stałej $2\lambda L$. Postępowanie takie należy jednak uznać za niecelowe, gdyż zmniejsza ono znacznie rozdzielczość obrazu dyfrakcyjnego.



Rys.47. Efekt zakrzywienia sfery Ewolda w przypadku, gdy kierunek prostopadły do płaszczyzn sieci odwrotnej: a - jest równoległy do wiązki elektronów w mikroskopie elektronowym, b - jest odchylony o kąt θ od osi wiązki elektronów

Fig.47. The influence of curvature of Ewald's sphere in the case, when the direction perpendicular to the planes of reciprocal lattice: a - is parallel to the axis of electrons beam, b - zone axis is tilted by the θ angle

Sposób zaproponowany w pracy [24] polega na niewielkim odchyleniu folii od położenia, w którym oś jej pasa jest równoległa do wiązki w mikroskopie elektronowym. Pozwala to uzyskać zmianę położenia strefy Lauego. Na rysunku 47 pokazano zmianę geometrii obrazu dyfrakcyjnego uzyskaną po takim odchyleniu. Promień n -tej strefy Lauego (R_n), uzyskana po odchyleniu osi pasa folii o kąt θ , jest określony zależnością

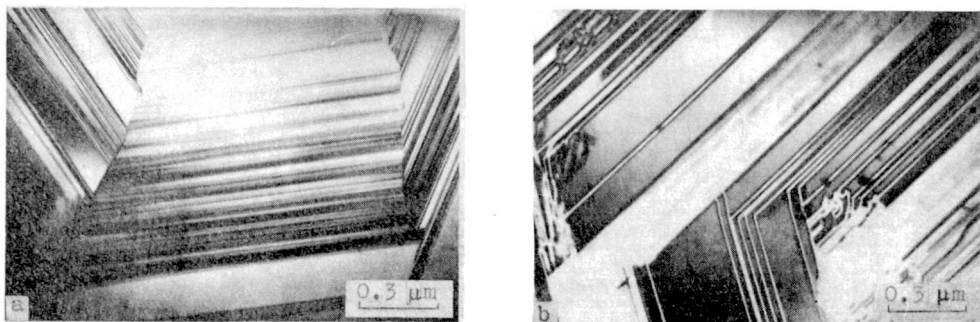
$$R_n(\theta) = (L^2 \sin^2\theta + 2nL^2\lambda \cdot \cos\theta d_{hkl}^{-1})^{\frac{1}{2}}.$$

Z wzoru tego, podanego w pracy [75] wynika, że odchylenie folii o kąt ok. 7° pozwala rejestrować wycinek pierwszej strefy Lauego na standardowej kliszy fotograficznej.

4.8. Wyniki badań za pomocą mikroskopu elektronowego

4.8.1. Obserwacje płaskich defektów strukturalnych

Obserwacje cienkich folii z węglików pochodzących z próbek 1-4 wykazały obecność licznych defektów płaskich widocznych przede wszystkim w postaci skupień czarno-białych prążków o kontraście charakterystycznym dla błędów ułożenia i mikrobliźniaków [40,42,74], (rys. 48a,b).

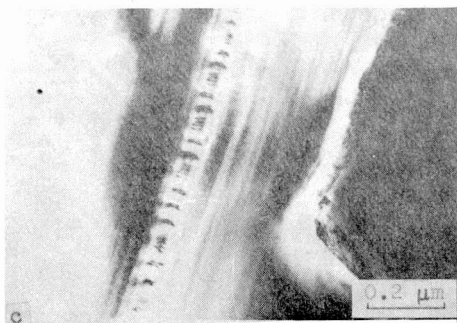
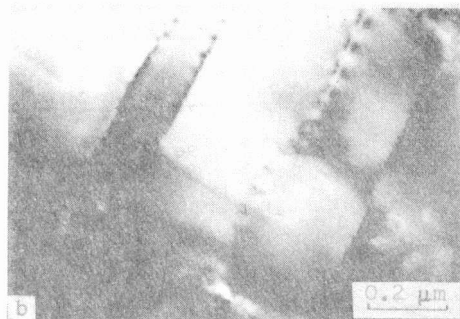


Rys.48. Błędy ułożenia i mikrobliźniaki w węglikach: a – ze stopu 1, b – ze stopu 3
Fig.48. Stacking faults and microtwins in the carbides: a – of alloy no.1, b – of alloy no.3

Rozmieszczenie występujących błędów zależy od wzajemnych orientacji ziarn lub subziarn węglików. Stwierdzono, że pojedyncze igły kryształów węglików są polikryształitami zbudowanymi z ziarn krystalizujących (jak wykazano w dalszej części rozdziału) zwłaszcza w sieci ortorombowej. W wyniku analizy mikroobszarów węglików na dyfraktogramach elektronowych (za pomocą bardzo małej przysłony dyfrakcyjnej) stwierdzono, że osie \bar{c} ich sieci są równoległe, zaś osie \bar{a} i \bar{b} są obrócone względem siebie o kąty 120° i 240° .

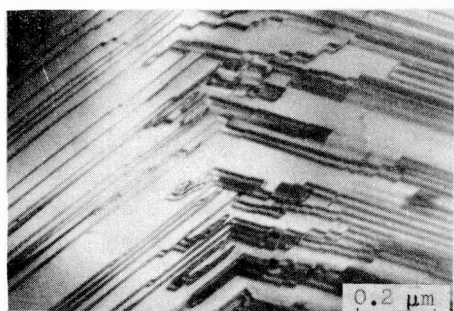
Granice ziarn są powierzchniami rozwiniętymi, najczęściej równoległymi do kierunku [001]. Na granicach ziarn jest widoczny kontrast dyslokacyjny oraz ułożone jedna nad drugą dyslokacje (rys. 49). Dodatkowa analiza wykazała, że są to dyslokacje częściowe ograniczające błę-

dy ułożenia lub mikrobliźniaki przebiegające przez całą szerokość ziarna. W niektórych węglkach po odpowiednim nachyleniu cienkiej folii w mikroskopie stwierdzono występowanie granic ziarn o charakterystycznej budowie (rys. 50).



Rys.49.
Dyslokacje obserwowane na granicach ziarn węglików: a - ze stopu 2, b - ze stopu 3, c - ze stopu 4

Fig.49.
Dislocations observed on grain boundaries of carbides: a - alloy no.2, b - alloy no.3, c - alloy no.4

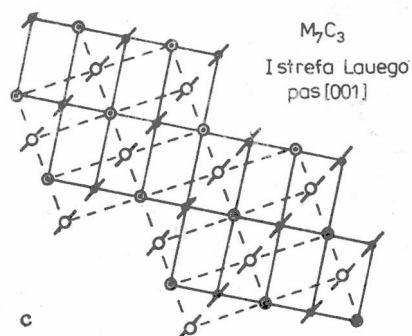
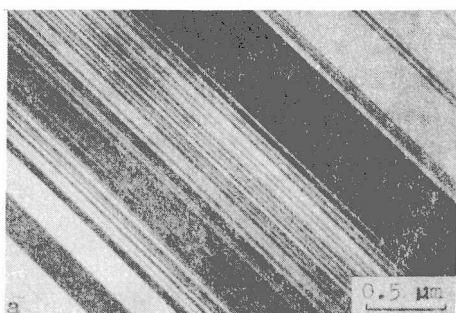


Rys.50.
Granica ziarn dwóch kryształów węglików wykazujących kąt dezorientacji zbliżony do 120°, stop 3

Fig.50.
Grain boundary of two crystals of carbides. The angle between "a" axis is about 120°, alloy no.3

Występowanie widocznych na tym rysunku granic ziarn można wyjaśnić za pomocą modeli kryształów węglików o sieciach ortorombowych lub trygonalnych. Zgodnie z przedstawionymi schematami (rys. 25 i 30) nie-

wielkie różnice w odchyleniu osi \bar{a} i \bar{b} od kątów 120° lub 240° mogą spowodować utworzenie granic ziarn o budowie podobnej do granic niskokątowych. W niektórych przypadkach (węgliki o sieci ortorombowej) granice tak zorientowanych ziarn mają cechy granic bliźniaczych.



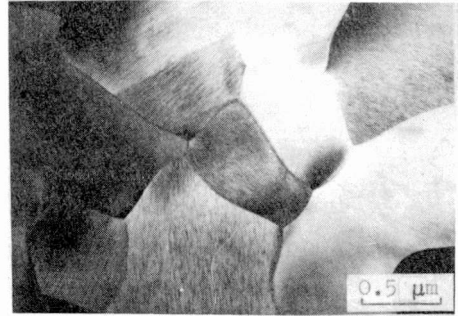
Rys. 51.
a - błędy ułożenia w obszarach mikrobliźniaków w węgliku ze stopu 4, b - dyfraktogram elektronowy z badanego obszaru, c - rozwiązanie dyfraktogramu wskazujące na występowanie dwóch sieci ortorombowych wykazujących orientację bliźniaczczą

Fig. 51.
a - stacking faults existing in a microtwins regions of carbide of alloy no. 4, b - electron diffraction pattern, c - indexed electron diffraction pattern showing two orthorhombic lattices of twins orientation

Na podstawie rozważań przedstawionych w rozdz. 4.2 stwierdzono, że istnieje możliwość tworzenia w badanych węglkach błędów ułożenia lub mikrobliźniaków w wyniku przesunięć warstw wieloatomowych. Obszary takie (rys. 50) można uznać za dobry przykład ilustrujący możliwość wzajemnego dopasowania na granicy odpowiednio zorientowanych, zdeformowanych ziarn.

Mimo licznych prób przeprowadzonych w różnych położeniach cienkich folii w mikroskopie elektronowym nie stwierdzono występowania dyslokacji częściowych ograniczających błędy ułożenia lub mikrobliźniaki. Obserwowane dyskolacje częściowe występują wyłącznie na granicach ziarn lub subziarn węglików. Stanowi to potwierdzenie wniosków wynikających z analizy mechanizmów powstawania płaskich błędów struktury (rozdz. 4.2), wskazujących na małą wartość energii potrzebnej do utworzenia tych błędów.

W ziarnach węglików ze stopów 1-4 stwierdzono także występowanie obszarów o kontraście charakterystycznym dla mikrobliźniaków, wewnątrz których są obserwowane również błędy ułożenia (rys. 51a). Analiza dyfrakcyjna potwierdziła, że są to kryształy węglików krystalizujących w sieci ortorombowej o orientacji bliźniaczej (rys. 51b,c). Widoczne rozmycie węzłów sieci odwrotnej jest związane z obecnością błędów ułożenia w obszarach mikrobliźniaków. Podobnie jak w pracy [76] zaobserwowano, że podczas pochylania folii w mikroskopie zmiany kontrastu mikrobliźniaków następują szybciej niż zmiany kontrastu błędów ułożenia. Stwierdzono również, że przy odpowiednim zorientowaniu folii, wskutek przesunięcia fazowego wiązek przechodzących przez przesunięte części kryształu, zachodzi jednorodne zaciemnienie obszaru bliźniaka.



Rys.52.

Płaskie mikroobszary płytkowe w ziarnach węglików heksagonalnych, stop 5

Fig.52.

Plate regions presented in the grains of hexagonal carbides, alloy no.5

Obraz mikrostruktury węglików obserwowanych w próbkach stopu 5 pokazano na rysunku 52. Występują one w postaci dowolnie zorientowanych ziarn, z obecnością granic szerokokatowych. Podobnie jak w węglkach ze stopów 1-4, widoczne są liczne płaskie błędy struktury przebiegające przez całą szerokość ziarn. W stopie tym nie zaobserwowano subziarn, a istniejące błędy wykazują jeden typ dominującej orientacji. Cechą charakterystyczną błędów struktury w tych węglkach jest brak tak wyraźnego, charakterystycznego kontrastu jak w stopach 1-4. Rozmycie kontrastu można tłumaczyć występowaniem licznych mikroobszarów płytkowych o trzech typach orientacji. Można je zaobserwować wtedy, gdy powiększenia są większe niż 100 000 x.

4.8.2. Charakterystyka obserwowanych płaskich defektów struktury

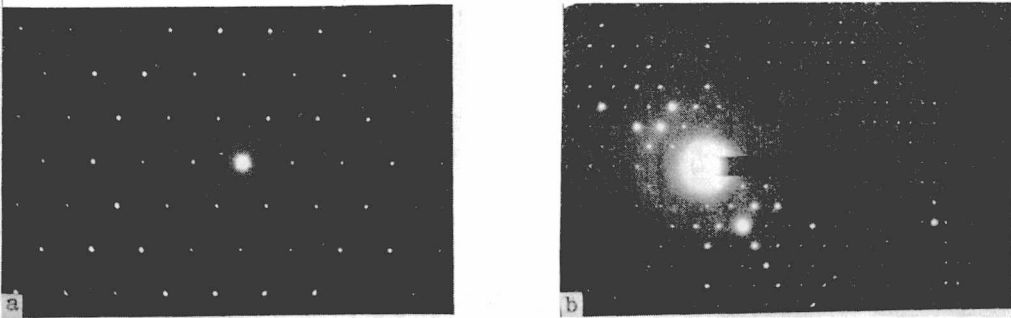
W celu scharakteryzowania obserwowanych płaskich błędów struktury określono:

- typy sieci analizowanych węglików
- płaszczyzny bliźniakowania i błędów ułożenia

- wektory błędu
- dodatkowe płaszczyzny błędów
- refleksy dodatkowe w dyfraktogramach wykazujących obecność płaskich defektów strukturalnych.

4.8.2.1. Określenie typu sieci węglików metodą obserwacji stref Lauego

Typ sieci badanych węglików określono metodą obserwacji stref Lauego pasa $[001]$, opisaną z rozdz. 4.7. Stwierdzono, że obrazy warstw zerowych pasa $[001]$ węglików z próbek stopów 1-5 są identyczne.



Rys.53. a - obraz płaszczyzny $(hk0)$ pasa $[001]$ sieci odwrotnej węglików ze stopów 1 - 5, b - strefy Lauego obserwowane po odchyleniu cienkiej folii o kąt ok. 7° od osi pasa $[001]$

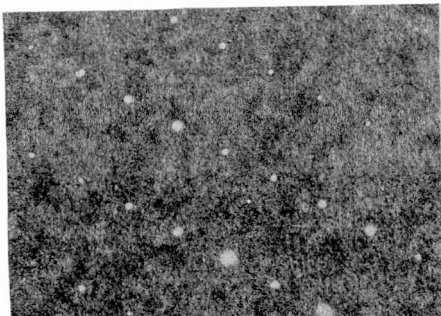
Fig.53. a - reciprocal lattice section for the plane $(hk0)$ of carbides presented in alloys no.1 - 5. Zone axis $[001]$, b - the Laue zones observed after 7° tilt of thin foil to the $[001]$ zone axis

Przykładowy dyfraktogram uzyskany z próbki stopu 3 pokazano na rysunku 53a. Określenie typu sieci za pomocą takiego obrazu nie jest możliwe, ponieważ wszystkie obserwowane na nim refleksy można zinterpretować zakładając, że należą one do jednej z trzech sieci: heksagonalnej, trygonalnej lub ortorombowej (zgodnie ze schematem pokazanym na rysunku 42A). Typowy obraz dyfrakcyjny uzyskiwany po odchyleniu cienkiej folii o kąt ok. 7° od osi pasa $[001]$ pokazano na rysunku 53b. W otoczeniu refleksu wiązki nieugiętej widoczne są węzły sieci odwrotnej typu $(hk0)$, tworzące zerową strefę Lauego oraz rozłożone na łuku refleksy typu $(hk1)$, należące do pierwszej strefy Lauego. Powiększone obrazy dyfrakcyjne tak otrzymanych pierwszych stref Lauego były przedmiotem dalszych badań.

Próbki stopów 1-4. Obrazy dyfrakcyjne pierwszych stref Lauego węglików ze stopów 1-4 mają podobny charakter rozłożenia refleksów. Ty-

powy dyfraktogram nie wykazujący obecności błędów struktury w węglkach pokazano na rysunku 54. Obserwowane na nim refleksy typu (hk1) rozmieszczone są zgodnie z teoretycznym obrazem dyfrakcyjnym (rys. 42B,b), przewidywanym dla sieci ortorombowej.

Większość uzyskanych obrazów dyfrakcyjnych węglków z omawianej grupy stopów wskazuje na obecność w ich strukturze błędów ułożenia lub mikrobliźniaków, powodujących charakterystyczne rozmycie niektórych węzłów sieci odwrotnej w postaci smug dyfuzyjnych. Rozkład intensywności



Rys.54.

Powiększony obraz pierwszej strefy Lauego pasa [001] węglków ze stopów 1 - 4

Fig.54.

Magnified pattern of the first-order Laue zone of carbides of alloys no.1 - 4

wzdłuż tych smug zależy od typu uporządkowania płaszczyzn błędu powoduje, że mają one charakter ciągły lub są złożone z dużej liczby oddzielnych refleksów (rys. 55).

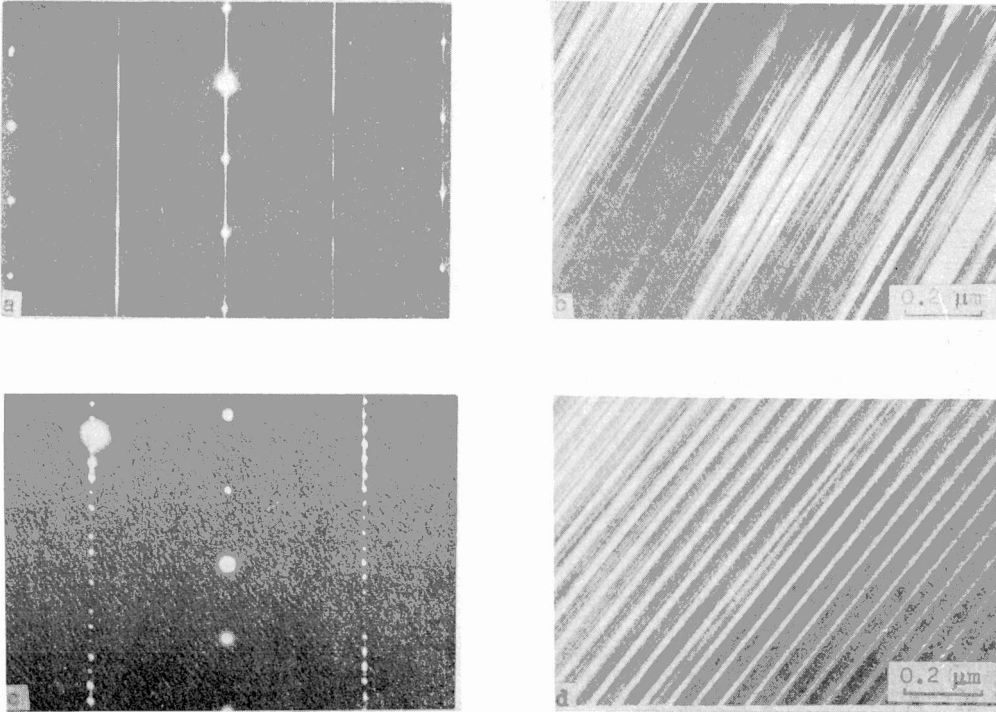
W zależności od liczby typów płaszczyzn błędów w kryształach oraz od liczby różnie zorientowanych ziarn znajdujących się w obszarze ograniczonym przysłoną dyfrakcyjną smugi te wykazują jeden, dwa lub trzy typy orientacji. W badanej grupie próbek stwierdzono występowanie:

- trzech obrazów dyfrakcyjnych pierwszych stref Lauego o jednokątnej orientacji smug dyfuzyjnych (rys. 56a)
- trzech takich obrazów mających dwie orientacje smug dyfuzyjnych (rys. 56b)
- dwóch obrazów o trzech orientacjach smug dyfuzyjnych (rys. 56c).

Pomimo licznych prób nie zdołano uzyskać obrazów dyfrakcyjnych takich jak pokazano na rysunkach 44a i 45g.

Rozmieszczenie refleksów na obserwowanych dyfraktogramach jest identyczne z możliwymi, teoretycznymi obrazami pierwszych stref Lauego (rys. 45), przewidzianymi dla węglków typu M_7C_3 , krystalizujących w sieci ortorombowej. Pewne wątpliwości w interpretacji wystąpiły podczas analizy obrazu dyfrakcyjnego (rys. 56c), identycznego zarówno dla sieci ortorombowej, jak i trygonalnej (rys. 44c i 45j).

W wyniku uzupełniającej analizy śladów płaszczyzn błędów i mikrobliźniaków (p. 4.8.2.2) stwierdzono, że przeważająca ilość węglików w tej grupie stopów w obszarze jednego ziarna ma dwa typy orientacji płaszczyzn błędów. Bardzo rzadko, zwłaszcza w stopach 1 i 2, spotyka się



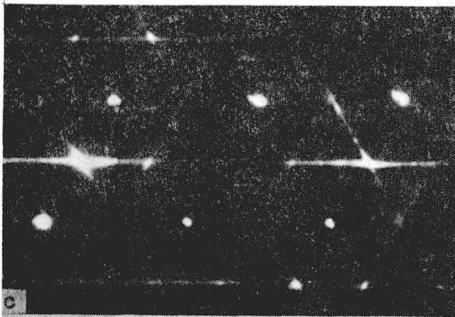
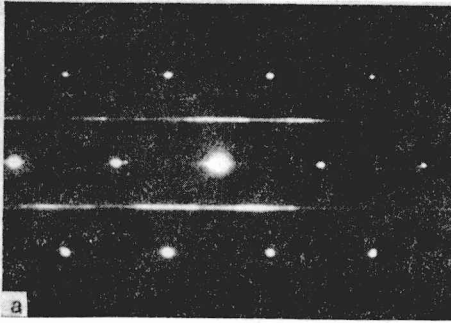
Rys.55. a - dyfraktogram elektronowy z obszaru charakteryzującego się całkowitym nieporządkiem ułożenia warstw atomowych (b), c - dyfraktogram elektronowy z obszaru, w którym występuje powtarzająca się sekwencja ułożenia warstw atomowych (d)

Fig.55. a - electron diffraction pattern of region with the completely disordered stacking of atoms layers (b), c - electron diffraction pattern of the region with the ordered sequence of atoms layers (d)

również węgliki tworzące obrazy dyfrakcyjne jak na rysunku 56c, wykazujące występowanie trzech typów płaszczyzn błędu. Z analizy budowy strukturalnej węglików dokonanej w rozdz. 4.2 wynika, że wymienione (najbardziej prawdopodobne ze względu na wartość wektora błędu \vec{R}) trzy typy płaszczyzn błędów mogą występować tylko w sieci trygonalnej, bowiem istnienie płaszczyzn błędów równoległych do (010) w sieci ortorombowej jest wykluczone. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że węgliki występujące w badanej grupie stopów krystalizują w sieci ortorombowej oraz, że w strukturze stopów 1 i 2 występują również niewiel-

kie obszary węglików krystalizujących w sieci trygonalnej.

Aby stwierdzić czy obserwowane w węglkach liczne błędy struktury oraz różnice składu chemicznego powodują zmiany parametrów sieci, dokonano pomiarów tych parametrów metoda fotometrowania na dyfraktogramach



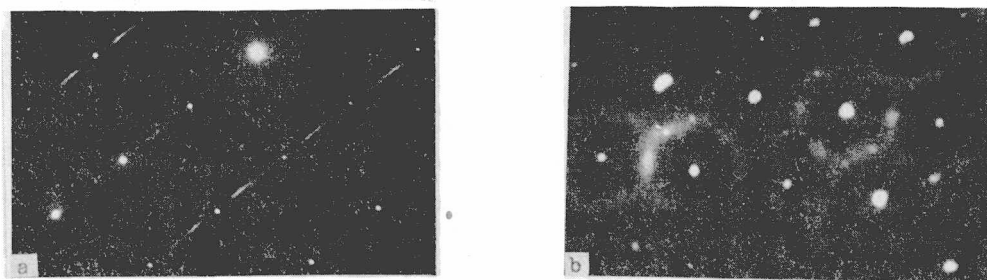
Rys.56.
Przykłady obrazów dyfrakcyjnych pierwszych stref Lauego wykazujących: a -jeden, b -dwa, c -trzy typy orientacji smug dyfrakcyjnych

Fig.56.
Examples of first-order Laue zones patterns containing: a -one, b -two, c -three types of streaks orientation

elektronowych warstwicz zerowych pasa [001]. W celu odpowiedniego skorygowania stałej mikroskopu 2λ zastosowano metodę polegającą na napyleniu badanych folii cienką warstewką złota [77,78]. Pozwoliło to mierzyć odległości międzypłaszczyznowe z dokładnością $\pm 0,005$ nm. Stwierdzono, że parametry sieci a oraz b węglików określone dla różnych ziarn, zawierających różne ilości odmiennie zorientowanych płaskich błędów strukturalnych, są identyczne. Stosunek tych parametrów (b/a) wynosi zawsze $\sqrt{3}$. Potwierdzeniem tego wniosku jest obraz warstwicy zerowej pasa [001] węgla ortorombowego (rys. 53a), na którym nie widać żadnego rozmycia refleksów dyfrakcyjnych.

Próbki stopu 5. Typowy obraz pierwszej strefy Lauego pasa [001] węglików ze stopu 5 jest identyczny z pokazanym na rysunku 53a. W porównaniu z obrazem zerowym strefy Lauego nie stwierdzono żadnych różnic w rozmieszczeniu refleksów. Zgodnie z wynikami analizy teoretycznych

obrazów dyfrakcyjnych (rozdz. 4.7) identyczne obrazy zerowej i pierwszej strefy Lauego pasa [001] mogą być obserwowane tylko w razie występowania węglików krystalizujących w sieci heksagonalnej. Parametry sieciowe tych węglików, określone na dyfraktogramach elektronowych cienkich folii cieniowanych złotem, wykazały zgodność z wynikami uzyskanymi metodą rentgenograficzną dla węglików o sieci heksagonalnej.



Rys.57. Smugi dyfuzyjne obserwowane na obrazach dyfrakcyjnych stref Lauego węglików ze stopu 5: a – w postaci odcinków, b – tworzące strukturę "plastra miodu". Rozwiązanie dyfraktogramów pokazano na rys. 46a,c

Fig.57. The streaks observed in the Laue zone patterns of carbides of alloy no.5: a – short lines of the streaks, b – the honeycomb pattern formed by the streaks. Indexing of diffraction patterns is showing in fig. 46a,c

W odróżnieniu od stopów 1-4, w obrazach dyfrakcyjnych węglików ze stopu 5 wykazujących obecność płaskich błędów strukturalnych, smugi dyfuzyjne mają postać odcinków (rys. 57a). Obrazy pierwszej strefy Lauego pasa [001] wykazują obecność takich smug zorientowanych pod kątem 120° , tworzących strukturę "plastra miodu" (rys. 57b). Podobną strukturę stwierdzono podczas badań metastabilnego węgliku Fe_7C_3 , krystalizującego w sieci heksagonalnej [24]. W tej strukturze środek każdego heksagonu pokrywa się z refleksami sieci heksagonalnej typu Ru_7B_3 , a boki są rozciągnięte w kierunkach $\langle 11.0 \rangle^*$. Otrzymane obrazy dyfrakcyjne są zgodne z przewidzianymi teoretycznie dla struktury heksagonalnej (rys. 46a,c). Wskazują one na uporządkowany charakter występowania obszarów zawierających płaskie defekty strukturalne w płaszczyznach $\{11.0\}$. Nie-wielką długość obserwowanych smug dyfuzyjnych, tworzących boczne ścianki "plastra miodu", należy tłumaczyć efektem kształtu spowodowanym obecnością domen płytkowych o małej grubości i zmienionej budowie krystalicznej.

4.8.2.2. Analiza śladów płaszczyzn płaskich defektów strukturalnych

Określenia płaszczyzn błędów dokonano metodą analizy śladów na wszystkich próbkach badanych stopów, stosując następującą procedurę postępowania:

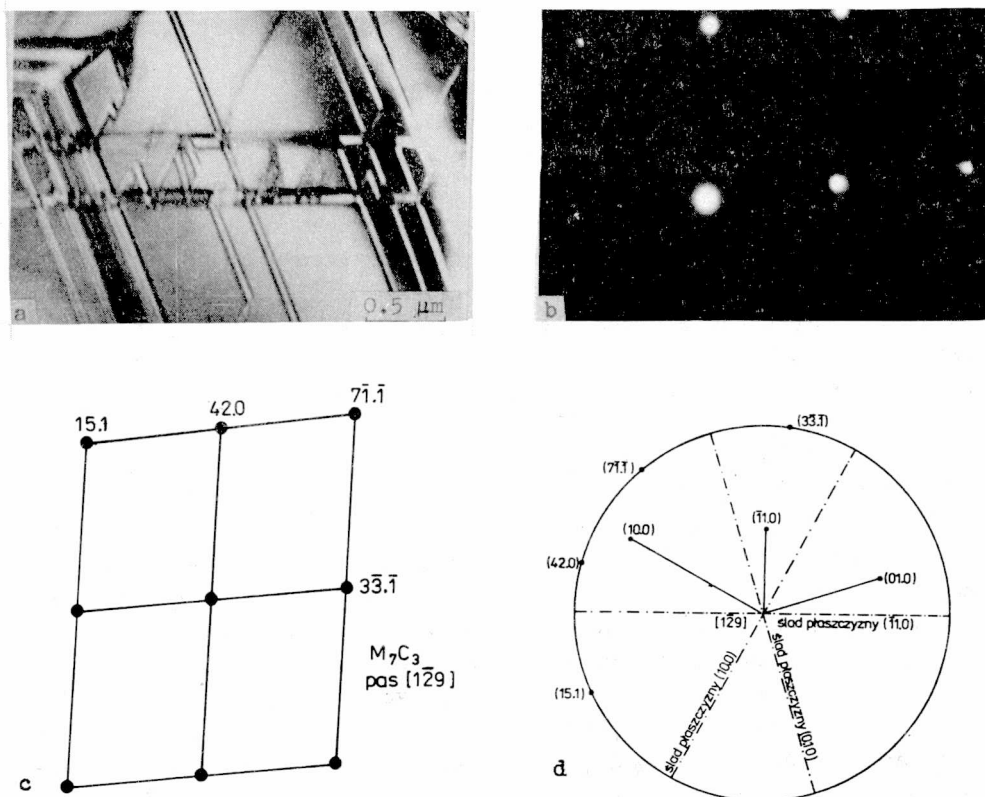
- zgodnie z opisaną metodą obserwacji stref Lauego orientowano odpowiednio folię w celu uzyskania obrazów stref Lauego pasa $[001]$ analizowanego węgla,
- na kliszy fotograficznej rejestrowano badany obszar węgla zawierający płaskie defekty strukturalne wraz z jego obrazem dyfrakcyjnym, zdjęcia wykonywano przy kilku różnych kątach pochylenia próbki
 - stosując metody obliczeń numerycznych [64] sporządzano rzut stereograficzny na płaszczyznę prostopadłą do obserwowanej osi pasa
 - na płaszczyznę projekcji nanoszono położenia refleksów płaszczyzn widocznych na dyfraktogramie oraz - uwzględniając kąt skrzywienia dyfrakcji - ślady obserwowanych płaszczyzn błędów
 - wskaźniki płaszczyzn określano znajdując ślady płaszczyzn leżące na normalnych do śladów płaszczyzn błędów.

W celu uniknięcia niejednoznaczności związanych z określeniem orientacji folii, opisaną procedurę powtarzano dla kilku różnych położzeń próbki.

Na rysunku 58 przedstawiono przykładowe rozwiązanie problemu analizy śladów, wykonane metodą opisaną dla ziarna węgla ze stopu 2. Odpowiednie obliczenia wykonano po uprzednim stwierdzeniu, że badany węgiel krystalizuje w sieci trygonalnej. Obraz struktury ziarna badanego węgla, w którym są widoczne trzy typy orientacji płaszczyzn błędów, pokazano na rysunku 58a. Na podstawie dyfrakcji elektronowej (rys. 58b) oś pasa określono jako $[1\bar{2}9]$. Rzut stereograficzny na płaszczyznę $(291,6 \quad \overline{364,5} \quad 136,3)$ prostopadłą do tej osi pasa zilustrowano na rysunku 58d. Na kole wielkim tej projekcji zaznaczono położenia refleksów płaszczyzn sieci odwrotnej obserwowanej na dyfraktogramie oraz ślady płaszczyzn błędów obserwowanych na mikrofotografii. Na normalnych do śladów płaszczyzn błędów wyznaczono położenia ich rzutów na płaszczyznę projekcji, a następnie określono ich wskaźniki krystalograficzne jako: (10.0) , $(\bar{1}1.0)$ i (01.0) .

Stosując opisaną procedurę analizy śladów płaszczyzn błędów stwierdzono, że we wszystkich analizowanych węglach występujących w próbkach stopów 1-4 krystalizujących w sieci ortorombowej, błędy ułożenia i mikrobliźniaki są ułożone równoległe do płaszczyzn $\{110\}$. Nieliczne ziarna w węglach ze stopów 1 i 2 krystalizują w sieci trygonalnej, w której wskaźniki płaszczyzn błędów określono jako $\{10.0\}$.

Węgliki występujące w próbkach stopu 5 krystalizują w sieci heksagonalnej. Płaskie błędy strukturalne w tych węglkach ułożone są równoległe do płaszczyzn $\{11.0\}$. Płaszczyzny te zostały określone na podstawie analizy obrazów dyfrakcyjnych wykazujących strukturę "plastra miodu".



Rys.58. Przykład analizy śladów płaszczyzn błędów ułożenia dla węglika trygonalnego z próbki stopu 2: a - mikrostruktura ziarna węglika z trzema orientacjami płaszczyzn błędów, b - dyfraktogram elektronowy z obszaru pokazanego na rys. 58a, c - rozwiązanie dyfraktogramu z rys. 58b, d - rzut stereograficzny na płaszczyznę projekcji prostopadłą do osi pasa $[129]$

Fig.58. Example of trace analysis of faults planes calculated for trigonal carbide of alloy no.2: a - electron micrograph of the carbide grain of three orientations of fault planes, b - electron diffraction pattern of the region showing in fig. 58a, c - indexing of the diffraction pattern, d - stereographic projection onto the plane perpendicular to zone axis $[129]$

4.8.2.3. Określenie wektora błędu \bar{R}

Z dwuwiazkowej teorii kinetycznej wynika, że wiązki fal przechodzące przez dwie części kryształu rozdzielone błędem ułożenia są przesunięte w fazie o kąt $\alpha = 2\pi \bar{g}_{hkl} \bar{R}$ [40,74], gdzie \bar{g}_{hkl} jest wektorem sieci odwrotnej, \bar{R} - wektorem błędu. Dla odpowiednio dobranego wektora \bar{g}_{hkl} kąt przesunięcia fazowego może uzyskać wartość $\alpha = 2m\pi$ dla $m = 1, 2, 3, \dots$, powodując tym samym zgodność faz obu wiązek przechodzących przez kryształ.

Wynikają z tego następujące wnioski:

- po stwierdzeniu, że obraz dyfrakcyjny zawiera jedynie dwie wiązki - przechodzącą i ugiętą - błąd ułożenia obserwowany w ciemnym polu w odpowiednim refleksie \bar{g}_{hkl} nie będzie wykazywał kontrastu; dla innych wartości wektorów \bar{g}_{hkl} (nie spełniających warunku zgodności faz) błąd ułożenia będzie widoczny w postaci charakterystycznych, na przemian ułożonych czarno-białych prążków,

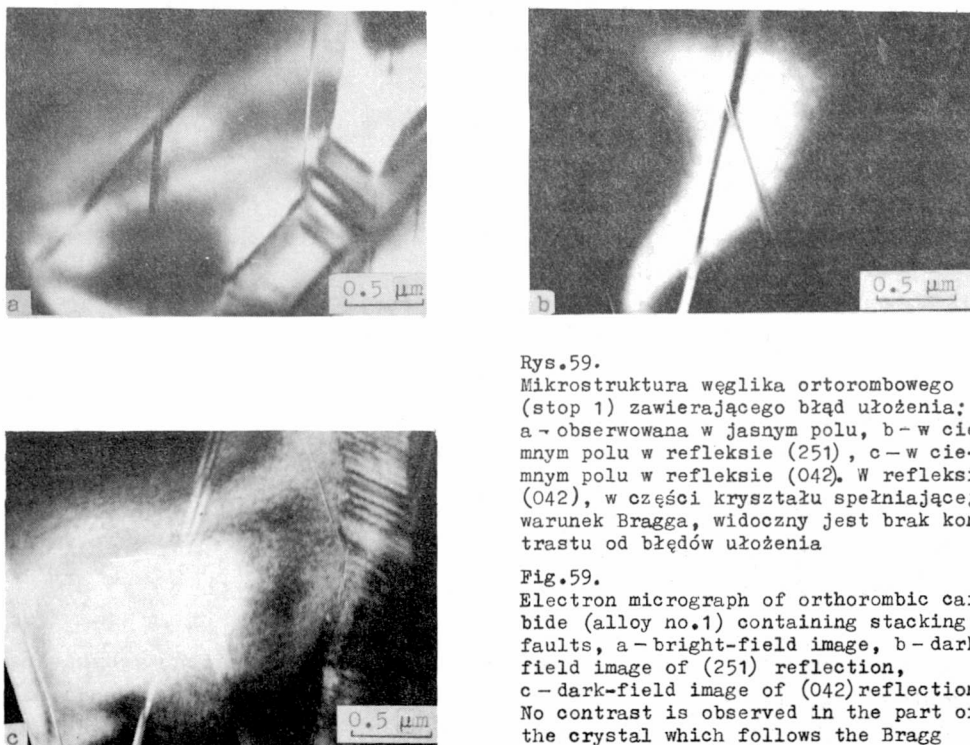
- występujący w kryształach błąd ułożenia nie będzie powodował rozmycia intensywności (w postaci smug dyfuzyjnych) tych węzłów dyfrakcyjnych, które odpowiadają wektorowi sieci odwrotnej \bar{g}_{hkl} , powodującemu zgodność fazową obu wiązek.

Spostrzeżenia te wykorzystano do określenia wartości wektora błędu \bar{R} podczas obserwacji kontrastu błędów ułożenia w ciemnym polu, w warunkach najbardziej zbliżonych do zasad metody dwuwiazkowej. Szczególnie istotne było określenie wskaźników $(hkl)^*$ tych węzłów sieci odwrotnej, których wektor \bar{g}_{hkl} (użyty do utworzenia obrazu w ciemnym polu) nie wykazywał kontrastu błędów ułożenia. Dużym ułatwieniem w wyszukiwaniu tych refleksów było odpowiednie zorientowanie folii w mikroskopie, zapewniające uzyskanie obrazów dyfrakcyjnych zawierających smugi dyfuzyjne. Badania te prowadzono łącznie z określeniem typu sieci węglika oraz analizą śladów, pozwalającą na jednoznaczne określenie płaszczyzny błędu.

We wszystkich analizowanych węglikach krystalizujących w sieci ortorombowej stwierdzono, że błędy ułożenia w płaszczyznach $\{110\}$ nie wykazują kontrastu w ciemnym polu, gdy wektor \bar{g}_{hkl} ma wskaźniki, których suma $h + k$ jest parzysta. Gdy suma ta jest nieparzysta, widoczny jest kontrast błędów ułożenia w ciemnym polu. Analiza kontrastu błędów ułożenia wykonana dla węglików o strukturze trygonalnej wykazała, że błędy ułożenia w płaszczyznach $\{10.0\}$ nie wykazują kontrastu w ciemnym polu w refleksach, dla których wektor \bar{g}_{hkl} ma wskaźniki h, k oraz $(h+k)$ parzyste. W celu zilustrowania tych spostrzeżeń na rysunku 59 pokazano przykładowe obrazy mikrostruktury węglika ortorombowego, zawierającego

błędy ułożenia obserwowane w jasnym oraz w ciemnym polu.

Podobnej analizy dla węglików ze stopu 5 krystalizujących w sieci heksagonalnej nie zdołano przeprowadzić, ponieważ obserwowane w nich płaskie defekty strukturalne nie występują w postaci wyizolowanych płaszczyn. Zjawisko to w znacznym stopniu utrudnia obserwacje w warunkach



Rys.59.

Mikrostruktura węgla ortorombowego (stop 1) zawierającego błąd ułożenia: a - obserwowana w jasnym polu, b - w ciemnym polu w refleksie (251), c - w ciemnym polu w refleksie (042). W refleksie (042), w części kryształu spełniającej warunek Bragga, widoczny jest brak kontrastu od błędów ułożenia

Fig.59.

Electron micrograph of orthorhombic carbide (alloy no.1) containing stacking faults, a - bright-field image, b - dark-field image of (251) reflection, c - dark-field image of (042) reflection. No contrast is observed in the part of the crystal which follows the Bragg orientation in (042) reflection

metody dwuwiazkowej oraz związaną z tym analizę kontrastu. Na podstawie wyników wielu prób stwierdzono, że najmniejszy kontrast błędów obserwuje się w refleksach, których wektor dyfrakcji użyty do utworzenia ciemnego pola jest określony węzłami podstawowymi sieci heksagonalnej typu Ru_7B_3 .

Analiza kontrastu mikrobliźniaków obserwowanych w węglkach krystalizujących w sieci ortorombowej, dokonana w celu określenia wektora zbliźniaczenia, nie dała pozytywnych wyników. Występowanie licznych błędów w obszarach mikrobliźniaków uniemożliwia uzyskanie obrazów dyfrakcyjnych utworzonych jedynie przez dwie wiązki (przechodzącą i ugiętą). Szacunkowa ocena występowania najmniejszego kontrastu mikrobliźniaków

w warunkach zbliżonych do metody dwuwiazkowej wykazała, że występuje on w ciemnym polu przy zastosowaniu wektora \bar{g}_{hkl} , którego suma wskaźników ($h + k$) jest parzysta.

Obserwacje zmian kontrastu błędów ułożenia i mikrobliźniaków z zastosowaniem różnych wektorów \bar{g}_{hkl} pozwoliły określić najmniejsze możliwe translacje wektora \bar{R} , spełniające opisane warunki zgodności fazowej wiązek. Stwierdzono, że w węglkach o strukturze ortorombowej wartości wektorów błędu i zbliźniaczeń leżących w płaszczyznach (110) i ($\bar{1}$ 10) są identyczne i wynoszą:

$$\bar{R}_{(110)} = \frac{\bar{a}_0 - \bar{b}_0}{2},$$

$$\bar{R}_{(\bar{1}10)} = \frac{\bar{a}_0 + \bar{b}_0}{2}.$$

Dla węglików trygonalnych odpowiednie wartości wektora błędu leżącego w płaszczyznach $\{10.0\}$ wynoszą:

$$\bar{R}_{(01.0)} = \frac{\bar{a}_T}{2},$$

$$\bar{R}_{(10.0)} = \frac{\bar{b}_T}{2},$$

$$\bar{R}_{(11.0)} = \frac{\bar{a}_T + \bar{b}_T}{2}.$$

Wektor błędu w strukturze węglików heksagonalnych określono jedynie na podstawie wyników analizy śladów oraz charakterystycznego rozmycia niektórych refleksów w postaci smug dyfuzyjnych. Zgodność otrzymanych wyników tych analiz z proponowanym w rozdz. 4.2.1 modelem powstawania płaskich błędów strukturalnych pozwala przyjąć, że wartość tego wektora leżącego w płaszczyznach $\{11.0\}$ jest jednakowa i wynosi

$$\bar{R}_{\{11.0\}} = \frac{\bar{c}_H}{2}.$$

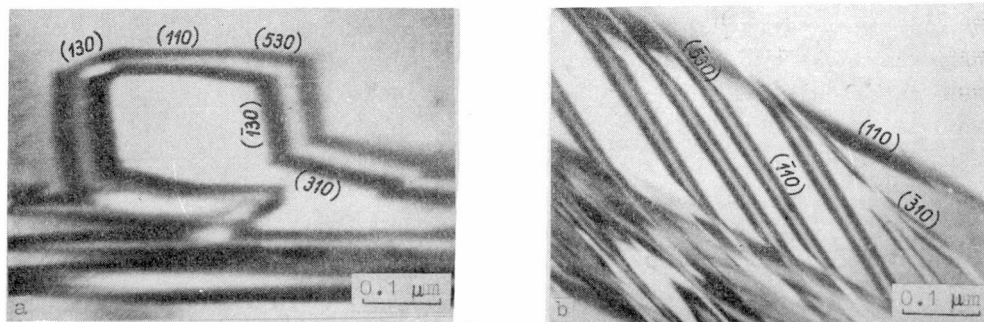
Wyznaczone wartości wektorów błędów są zgodne z określonymi teoretycznie (rozdz. 4.2) na podstawie modelu warstwowego.

4.8.2.4. Dodatkowe płaszczyzny błędów

Obserwacje płaskich błędów strukturalnych prowadzone przy dużych powiększeniach (powyżej 80000 ×) wykazały, że w niektórych ziarnach węglików ortorombowych w próbkach 1-4 występują dodatkowe płaszczyzny błę-

dów, których orientacje krystalograficzne są inne niż płaszczyzn $\{110\}$ określonych metodą analizy śladów. Obrazy struktury takich węglików z dodatkowymi płaszczyznami błędów przedstawiono na rysunku 60. Analiza śladów płaszczyzn tych błędów wykazała, że są to płaszczyzny o wskaźnikach:

$\{130\}$, $\{310\}$, $\{350\}$ i $\{530\}$.



Rys.60. Mikrostruktura węglików ortorombowych: a - ze stopu 3, b - ze stopu 4 z dodatkowymi płaszczyznami błędów

Fig.60. Electron micrograph of orthorhombic carbides containing extra planes of faults, a - alloy no.3, b - alloy no.4

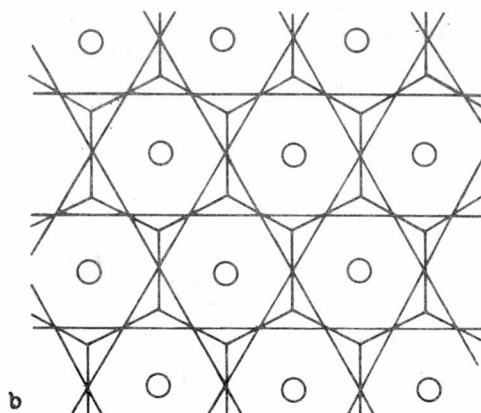
Próby wyznaczenia wartości wektorów błędów leżących w tych płaszczyznach nie dały pozytywnych wyników ze względu na niewielką długość ich śladów oraz trudności w jednoznacznym określeniu warunków kontrastu w metodzie dwuwiązkowej. Małą częstość występowania tych dodatkowych płaszczyzn błędów można wytłumaczyć wielkością ich wektora błędu. Jak wykazano w rozdz. 4.2.3, we wszystkich płaszczyznach dodatkowych w sieci ortorombowej wektor błędu jest większy niż wektor ten leżący w płaszczyznach $\{110\}$. Tym należy tłumaczyć zmniejszenie prawdopodobieństwa ich występowania.

W subziarnach węglików krystalizujących w sieci trygonalnej nie stwierdzono występowania dodatkowych płaszczyzn błędów. Może to wynikać z małego udziału tych węglików w strukturze badanych stopów. W węglkach heksagonalnych (stop 5) także nie stwierdzono występowania dodatkowych płaszczyzn błędów. Powodem tego był brak wyraźnego charakterystycznego kontrastu od występujących w badanych ziarnach płaskich defektów strukturalnych, uniemożliwiającego analizowanie śladów w sposób jednoznaczny.

4.8.3. Modyfikacje obrazów dyfrakcyjnych spowodowane obecnością płaskich defektów strukturalnych

4.8.3.1. Smugi dyfuzyjne

Obserwowane w badanych węglkach płaskie defekty strukturalne, tworzące domeny płytkowe o niewielkiej grubości, powodują wydłużenie węzłów sieci odwrotnej wzdłuż kierunku określającego najmniejszą grubość analizowanego mikroobszaru. Jak wykazano w rozdz. 4.2, rozkład takich defektów struktury może być nie uporządkowany lub uporządkowany. Odpowiednie efekty dyfrakcyjne są widoczne w postaci smug dyfrakcyjnych o charakterze ciągłym (rys. 55a) lub złożonych z refleksów o określonej okresowości (rys. 55c).



Rys.61. a - obraz dyfrakcyjny pierwszej strefy Lauego pasa $[00.1]$ węglków heksagonalnych ze stopu 5, b - schemat dyfraktogramu wskazujący na złożenie dwóch obrazów dyfrakcyjnych

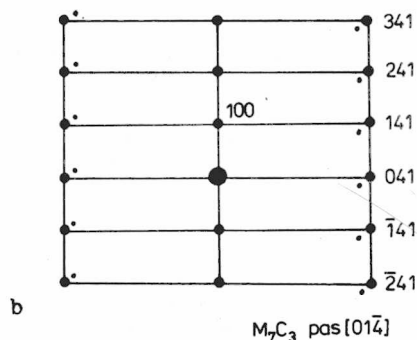
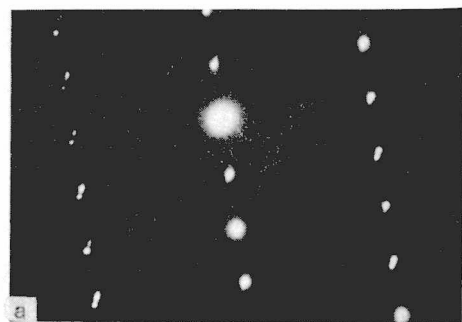
Fig.61. a - electron diffraction pattern of first-order Laue zone of zone axis $[00.1]$ of hexagonal carbides of alloy no.5, b - scheme of diffraction pattern which shows superimposition of two diffraction patterns

Z obserwacji smug dyfuzyjnych wynika, że dla badanych węglków warunki określające typy węzłów sieci odwrotnej, które nie ulegają rozmyciu wskutek obecności płaskich defektów strukturalnych, są identyczne. Są to węzły odpowiadające płaszczyznom podstawowym w komórce elementarnej węgla heksagonalnego typu Ru_7B_3 . Zdefiniowano je już wcześniej jako węzły, których wektor \bar{E}_{hkl} użyty do uzyskania obrazu w ciemnym polu spełnia warunek zgodności fazowej wiązek. Otrzymane obrazy dyfrakcyjne potwierdzają poprawność powyższych sformułowań.

Przypadkiem szczególnym jest obraz dyfrakcyjny pierwszej strefy Lauego pasa $[00.1]$ węgla heksagonalnego (rys. 57b). Widoczne rozmycie

węzłów położonych w połowie odległości między płaszczyznami $\{11.0\}^*$ w kierunkach $\langle 11.0 \rangle^*$ można uznać za efekt kształtu związany z występowaniem obszarów płytkowych o zmiennej symetrii, równoległych do płaszczyzn $\{11.0\}$. Grubość tych płytek określona rozciągłością smug dyfuzyjnych w kierunkach $\langle 110 \rangle^*$ wynosi $(1/2)d_{(11.0)}$. Zgodnie z rysunkiem 20 odpowiada to występowaniu domen płytkowych grubości \bar{a}_H (lub $2d_{(11.0)a_H}$), zorientowanych pod kątem 120° , krystalizujących w sieci ortorombowej.^H

Interesujący jest również obraz dyfrakcyjny pierwszej strefy Lauego pasa $[00.1]$ węglików heksagonalnych ze stopu 5 (rys. 61). Na podstawie wyników dotychczasowych rozważań dyfraktogram taki można zinterpretować jako złożenie dwóch obrazów dyfrakcyjnych. Pierwszy (typu "plaster miodu" - rys. 46c), odpowiada istnieniu węgla krystalizującego w sieci heksagonalnej, drugi (rys. 45j) odpowiada sieci odwrotnej kształtu węgla ortorombowego, zawierającego trzy różnie zorientowane



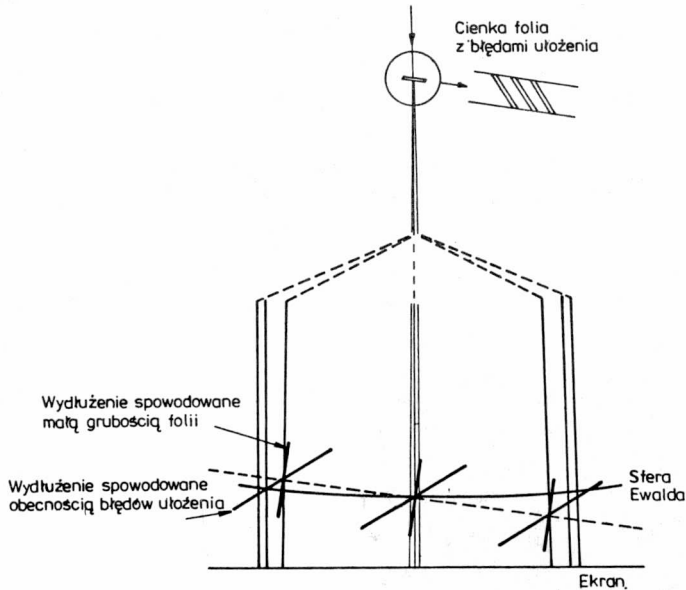
Rys.62. a -obraz dyfrakcyjny zawierający refleksy dodatkowe spowodowane występowaniem błędów ułożenia i małą grubością folii, b - rozwiązanie dyfraktogramu

Fig.62. a -electron diffraction pattern showing extra reflections caused by the thinness of the foil and the presence of stacking faults, b -indexing of the electron diffraction pattern

typy płaszczyzn błędów. Przykład ten stanowi potwierdzenie słuszności wniosków z rozdz. 4.2.1, wskazujących na możliwość utworzenia domen płytkowych o strukturze ortorombowej w kryształach węgla heksagonalnego.

Obserwowane smugi dyfuzyjne umożliwiają również wyjaśnienie obecności dodatkowych refleksów, występujących na dyfraktogramach uzyskiwanych z obszarów zawierających płaskie defekty strukturalne. Efekt ten (rys. 62) jest wynikiem rozmycia węzłów sieci odwrotnej w dwóch kierunkach zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 63. Jeden z tych kierunków jest określony najmniejszą grubością folii, a drugi - najmniejszą grubością domen płytkowych, utworzonych w wyniku błędów struk-

tury. W większości kierunki te wykazują różne orientacje. Mogą więc, zależnie od orientacji folii i płaszczyzn błędów, przecinać sferę Ewalda w dwóch punktach, powodując utworzenie obrazu dyfrakcyjnego pokazanego na rysunku 62a.



Rys.63. Schemat wyjaśniający powstawanie refleksów dodatkowych wskutek dwukrotnego przecięcia sfery Ewalda przez wydłużone węzły sieci odwrotnej

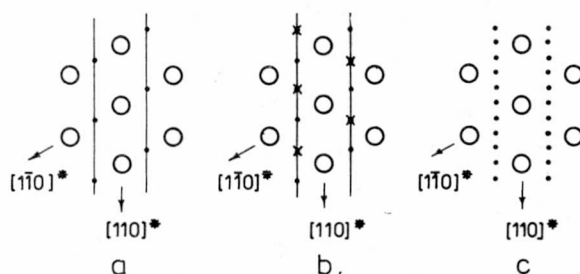
Fig.63. Explanation of appearing of extra spots caused by double cutting of Ewald's sphere with elongated nodes of reciprocal lattice

4.8.3.2. Refleksy dodatkowe

Analiza obrazów dyfrakcyjnych badanych węglików ortorombowych wykazała, że występują w nich refleksy dodatkowe, rozmieszczone wzdłuż kierunków smug dyfuzyjnych. Obecność tych refleksów nie zawsze można wytłumaczyć zjawiskiem podwójnej dyfrakcji. Stwierdzono, że są one wynikiem występowania okresowego uporządkowania błędów ułożenia i mikrobliźniaków, powodujących powstanie nowych komórek elementarnych o zmiennej symetrii i parametrach sieciowych, określonych jako politypy.

Analiza możliwości powstawania płaskich błędów strukturalnych (rozd. 4.3.2) wykazała, że w węgliku ortorombowym błędy ułożenia i mikrobliźniaki mogą występować jednocześnie. Nieuporządkowane występowanie błędów ułożenia w ziarnie wykazującym jeden typ płaszczyzn błędu, np. (110), jest widoczne na obrazie dyfrakcyjnym pierwszej strefy Laue-

go pasa $[001]$ w postaci ciągłych smug dyfuzyjnych w kierunku $[110]^*$. Częściowe uporządkowanie tych błędów powoduje natomiast pojawienie się na tych smugach lokalnych maksimów intensywności. Maksima te są rozmieszczone wzdłuż jednego z kierunków $\langle 110 \rangle^*$ w połowie odległości między refleksami sieci heksagonalnej typu Ru_7B_3 . Schematyczny rozkład refleksów na obrazie dyfrakcyjnym pierwszej strefy Lauego takiego kryształu, zawierającego częściowo uporządkowane błędy ułożenia w płaszczyźnie (110) , pokazano na rysunku 64a.



Rys.64. Obrazy dyfrakcyjne pierwszych stref Lauego kryształów węglików ortorombowych zawierających: a - częściowo uporządkowane błędy ułożenia, b - częściowo uporządkowane błędy ułożenia i mikrobliźniaki, c - polytypy złożone z 4 warstw

Fig.64. Diffraction patterns of first-order Laue zones of orthorhombic carbide crystals containing: a - partially ordered stacking faults, b - partially ordered stacking faults and microtwins, c - polytypes which are composed of four layers

Występowanie mikrobliźniaków wykazujących jeden typ płaszczyzny bliźniakowania, np. (110) , ułożonych w sposób nieuporządkowany powoduje również utworzenie ciągłych smug dyfuzyjnych na kierunku $[110]^*$. Częściowe uporządkowanie rozmieszczenia tych płaszczyzn powoduje, podobnie jak w przypadku błędów ułożenia, pojawienie się lokalnych maksimów intensywności wzdłuż smug dyfuzyjnych. Na obrazie dyfrakcyjnym pierwszej strefy Lauego są one widoczne jako refleksy dodatkowe, usytuowane na smugach dyfuzyjnych (w połowie odległości między refleksami odpowiadającymi sieci heksagonalnej typu Ru_7B) na kierunkach $[110]^*$ i $[1\bar{1}0]^*$ (rys. 64b). Rzeczywisty obraz dyfrakcyjny takiego obszaru przedstawiono na rysunku 51b.

Tak więc w tym wypadku obraz dyfrakcyjny, w porównaniu z obrazem charakterystycznym dla obszarów z błędami ułożenia, zawiera refleksy dodatkowe, oznaczone na rysunku 64b symbolem \times . Porównanie intensywności tych refleksów z charakterystycznymi dla struktury z błędami ułożenia może stanowić podstawę do oceny udziału błędów ułożenia i mikrobli-

zników w strukturze węgla ortorombowego.

Jak podano w rozdz. 4.2.3, uporządkowane przesunięcie warstw w kryształach węgla ortorombowego powoduje utworzenie politypów - obszarów o zmienionej symetrii i zmienionym jednym parametrze sieciowym. Obraz dyfrakcyjny pierwszej strefy Lauego uzyskany z takiego obszaru, zawierającego politypy utworzone w wyniku uporządkowanego przesunięcia warstw w płaszczyźnie np: (110), będzie zawierał refleksy dodatkowe, rozłożone na kierunku $[110]^*$. Rozkład tych refleksów oraz ich intensywność będą określone typem powstałej struktury oraz parametrami utworzonego politypu.

Schematyczne rozłożenie refleksów na obrazie dyfrakcyjnym pierwszej strefy Lauego z obszaru politypu złożonego z 4 warstw pokazano na rysunku 64c. Rzeczywisty obraz dyfrakcyjny takiego obszaru przedstawiono na rysunku w rozdz. 4.10.3.

4.9. Analiza rozkładu intensywności refleksów wzdłuż smug dyfuzyjnych

W celu określenia typu sieci i parametrów sieciowych politypów oraz oceny udziału błędów ułożenia i mikrobliźniaków występujących w strukturze badanych kryształów węglaków ortorombowych dokonano analizy rozkładu intensywności refleksów wzdłuż smug dyfuzyjnych. Obliczenia numeryczne wykonano za pomocą opracowanego programu DIFLIN [60], korzystając z przedstawionego w rozdz. 4.2 modelu powstawania płaskich defektów strukturalnych. Do obliczeń przyjęto model kryształu zbudowanego z 1000 warstw typu 11, ułożonych zgodnie z zasadami określonymi dla struktury węgla ortorombowego.

Czynnikiem decydującym o utworzeniu określonego typu błędu w takim kryształach jest odpowiednie przesunięcie warstw względem siebie, zdefiniowane wartością oraz znakiem wektora translacji \bar{R} . Zmiana znaku tego wektora tylko dla jednej warstwy, tworząca układ warstw typu:

+ + + + - + + + lub - - - - + - - - -

powoduje powstanie błędu ułożenia, np. w płaszczyźnie ($\bar{T}10$) (rys. 26b).

Przesunięcie kilku kolejnych warstw o wektor $\bar{R} = -(1/4)\bar{b}_w$, tworzące układ warstw np. typu:

+ + + + - - + + + +

powoduje powstanie mikrobliźniaka (rys. 26c).

W wyniku uporządkowanej sekwencji ułożenia warstw, np:

+ - + - + - + -

(rys. 26d) powstają politypy węglika ortorombowego o parametrach sieciowych i strukturze opisanej w rozdz. 4.2.3.

W celu obliczenia rozkładu intensywności refleksów wzdłuż kierunków smug dyfuzyjnych, w proponowanym modelu przyjęto następujące warianty układania warstw:

- warstwy są ułożone w ten sposób, że rozmieszczenie powstałych błędów ułożenia mikrobliźniaków jest uporządkowane, tworząc strukturę o zmienionej symetrii i parametrach sieciowych - politypy,

- warstwy są ułożone w sposób nieuporządkowany, tworząc z określonym prawdopodobieństwem błędy ułożenia, mikrobliźniaki oraz oba typy defektów występujące łącznie.

4.9.1. Symetria i grupy przestrzenne politypów

Analizując możliwe konfiguracje warstw typu II w kryształach węglika ortorombowego określono elementy symetrii oraz grupy przestrzenne powstałych politypów. Stwierdzono, że wszystkie możliwe układy warstw można opisać za pomocą komórki elementarnej, należącej do jednej z grup przestrzennych. Są to:

1. Grupa przestrzenna Pb (układ jednoskośny), występująca w układach warstw opisanych symbolem Håggga nie wykazującym ani własności symetrii, ani antysymetrii, np:

. . . (+ + + - - + -) . . .

2. Grupa przestrzenna $P2_1ab$ (układ ortorombowy), występująca w układach warstw opisanych symbolem z translacją antysymetryczną, np:

. . . (+ + + - - + - - + + -) . . .

3. Grupa przestrzenna $P2_1/b$ (układ jednoskośny), występująca w układach warstw opisanych symbolem symetrycznym, np:

. . . (- - + + + - -) . . .
 ↓

(strzałka ↓ wskazuje położenie środka symetrii).

4. Grupa przestrzenna $Pc2_1b$ (układ ortorombowy), występująca w układach warstw opisanych symbolem "antysymetrycznym", np:

. . . (+ + + - - + - + + - - -) . . .
 ↑

(strzałka ↑ wskazuje położenie środka antysymetrii).

Grupy przestrzenne $Pc2_1b$ i $P2_1ab$ są równoważne grupie przestrzennej nr 21 o oznaczeniu standardowym $Pca2_1$ [71].

5. Grupa przestrzenna Pc_{ab} (układ ortorombowy), występująca w układach warstw opisanych symbolem wykazującym jednocześnie własność symetrii i "antysymetrii", np:

$$\dots (- - + \overset{\uparrow}{+} + - - + + - \overset{\uparrow}{-} - + +) \dots$$

Grupy przestrzenne układu ortorombowego mogą wystąpić jedynie w komórkach elementarnych zawierających parzystą liczbę warstw.

4.9.2. Czynniki struktury politypów węgla ortorombowego

Czynnik struktury określono ze wzoru

$$F(hkl) = \sum_{i=1}^n f_i \exp [2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)],$$

gdzie:

n - liczba atomów w komórce elementarnej,

x_i, y_i, z_i - współrzędne atomów w komórce elementarnej,

f_i - amplituda atomowa,

hkl - wskaźniki płaszczyzn sieciowych.

Współrzędne atomów w komórce elementarnej dowolnego politypu są następujące:

$$x_{wi} + X_j, \quad y_{wi} + Y_j, \quad z_{wi}$$

dla

$$i = 1, \dots, n_w,$$

$$j = 1, \dots, N,$$

przy czym:

n_w - liczba atomów w warstwie,

N - liczba warstw w komórce elementarnej,

x_{wi}, y_{wi}, z_{wi} - współrzędne atomów w warstwie,

X_j, Y_j - współrzędne wektora przesunięcia \bar{R}_j warstwy j względem warstwy 1 (rys. 65).

Po podstawieniu współrzędnych atomów w komórce elementarnej dowolnego politypu, czynnik struktury określa następująca zależność:

$$\begin{aligned} F(hkl) &= \sum_{i=1}^{n_w} \sum_{j=1}^N f_i \exp \{2\pi i [h(x_{wi} + X_j) + k(y_{wi} + Y_j) + lz_{wi}] \} = \\ &= \sum_{i=1}^{n_w} f_i \exp [2\pi i (hx_{wi} + ky_{wi} + lz_{wi})] \sum_{j=1}^N \exp [2\pi i (hX_j + kY_j)]; \end{aligned}$$

oznaczamy

$$F_w(hkl) = \sum_{i=1}^{n_w} f_i \exp [2\pi i (hx_{wi} + ky_{wi} + lz_{wi})]$$

oraz

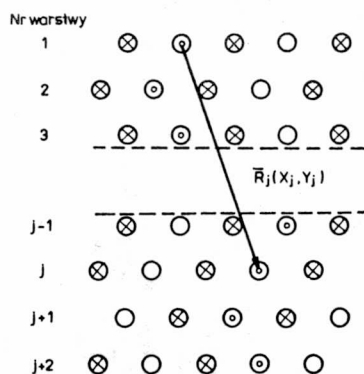
$$F_p(hkl) = \sum_{j=1}^N \exp [2\pi i (hX_j + kY_j)]$$

i otrzymujemy

$$F(hkl) = F_w(hkl) F_p(hkl).$$

Rys.65.
Współrzędne X_j, Y_j wektora przesunięcia \bar{R}_j
warstwy j względem warstwy pierwszej

Fig.65.
 X_j, Y_j co-ordinates of \bar{R}_j vector describing
translation of layer j with respect to
layer number one



W tym wzorze:

- czynnik $F_w(hkl)$ zależy od sposobu ułożenia atomów w warstwie,
- czynnik $F_p(hkl)$ zależy od sposobu ułożenia warstw w komórce elementarnej politypu.

Współrzędne X_j nie zależą od typu komórki elementarnej i mają wartość:

$$X_j = \frac{j-1}{N}, \text{ gdy } j = 1, \dots, N.$$

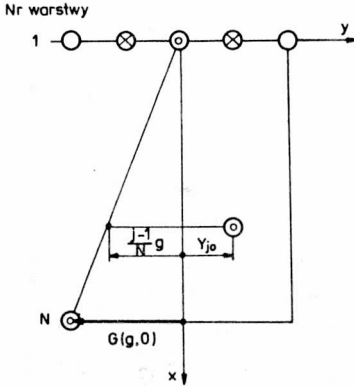
Współrzędne Y_j w komórce ortorombowej przyjmują wartości:

$$Y_{j0} = \begin{cases} 0, & \frac{1}{2}, & \text{gdy } j \text{ jest parzyste} \\ \frac{1}{4}, & \frac{3}{4}, & \text{gdy } j \text{ jest nieparzyste.} \end{cases}$$

W komórce elementarnej opisaną siecią jednoskośną, złożoną z N warstw, współrzędne Y_j wynoszą

$$Y_j = Y_{j0} - \frac{j-1}{N} g, \quad \text{gd}y \quad j = 1, \dots, N,$$

gdzie g jest współrzędną wektora przesunięcia $\bar{G}(g,0)$ warstwy N względem warstwy 1 (rys. 66).



Rys.66.
Współrzędne Y_j wektora przesunięcia \bar{R}_j w komórce jednoskośnej

Fig.66.
 Y_j co-ordinates of \bar{R}_j translation vector in monoclinic lattice

Wyrażenie $-(j-1/N)g$, w związku ze zmianą układu współrzędnych, koryguje wartość Y_{j0} określoną dla układu ortorombowego.

4.9.3. Intensywność refleksów dyfrakcyjnych

Intensywność refleksów dyfrakcyjnych politypów jest określona w pracy [44] następującą zależnością:

$$I \propto |F|^2 = |F_w \cdot F_p|^2.$$

Zgodnie z wnioskami zawartymi w pracach [72,79], w celu obliczenia intensywności refleksów politypów złożonych z identycznych warstw, można pominąć czynnik struktury warstwy (F_w). Tak więc intensywność refleksów dyfrakcyjnych politypów mierzona w kierunku prostopadłym do warstw jest następująca:

$$I_{(hkl)} \propto |F_p|^2 = \left| \sum_{j=1}^N \exp 2\pi i (hX_j + kY_j) \right|^2.$$

W obliczeniach intensywności stosowano następujący sposób zapisu współrzędnych wektora przesunięcia \bar{R}_j :

$$X_j = \frac{j-1}{N} \quad \text{gd}y \quad j = 1, \dots, N,$$

$$Y_1 = 0$$

$$Y_j = Y_{j-1} + S_j + \frac{1}{N} g \quad \text{gd}y \quad j = 2, \dots, N,$$

gdzie:

$$S_j = \begin{cases} \frac{1}{4} & \text{dla } \bar{R}_j = \frac{1}{4} \bar{b}_0 \\ -\frac{1}{4} & \text{dla } \bar{R}_j = -\frac{1}{4} \bar{b}_0 \end{cases} .$$

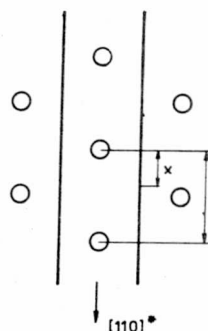
Rozkład intensywności refleksów dyfrakcyjnych kryształów, zawierających błędy ułożenia i mikrobliźniaki w kierunku prostopadłym do warstw, obliczano w sposób podobny. Prawdopodobieństwo P pojawienia się błędu ułożenia lub mikrobliźniaka w warstwie j określano szerokością przedziału $0, P$, w którym może wystąpić liczba z przedziału $0, 1$. Wybór tej liczby odbywał się za pomocą funkcji "random" (generator liczb pseudolosowych).

Rys.67.

Schemat ilustrujący sposób wyboru odcinka pomiarowego l w celu pomiaru rozkładu intensywności wzdłuż smugi dyfuzyjnej

Fig.67.

Scheme showing the choice of the measuring distance l in order to get the intensity distribution along the streak direction



W przyjętym modelu, zawierającym jedynie błędy ułożenia, wystąpienie j -tej wartości funkcji "random" z przedziału $0, P$ powodowało przesunięcie warstwy j o wektor $\bar{R}_j = -(1/4)\bar{b}_0$. Dla pozostałych wartości tej funkcji (z przedziału $P, 1$) wektor przesunięcia wynosił $\bar{R}_j = (1/4)\bar{b}_0$. W modelu kryształu zawierającym tylko mikrobliźniaki pojawienie się j -tej wartości funkcji "random" z przedziału $0, P$ powodowało zmianę znaku wektora \bar{R}_j na przeciwny do tego, który w kryształach określał ułożenie warstwy $j-1$. Dla modelu kryształu zawierającego zarówno błędy ułożenia, jak i mikrobliźniaki, wprowadzono współczynnik K określający wzajemny stosunek udziałów tych błędów. Przedział $0, K$ był więc dzielony na dwa mniejsze: $0, K$ i K, P . Po pojawieniu się j -tej wartości funkcji "random" z przedziału $0, K$ następowało przesunięcie j -tej warstwy, tworzące błąd ułożenia, a dla wartości z przedziału K, P tworzony był mikrobliźniak. Wyniki obliczeń przedstawiono w postaci graficznej jako względną zmianę intensywności (I) refleksów dyfrakcyjnych, tworzących smugę dyfuzyjną w obrazie pierwszej strefy Lauego pasa $[001]$. Rozkład intensywności określano jako funkcję odległości x mierzonej wzdłuż smugi dyfuzyjnej długości l w kierunku $[110]^*$, zgodnie z rysunkiem 67.

4.9.4. Identyfikacja politypów ortorombowych węgla M_7C_3

Mała częstość występowania politypów oraz małe wymiary obszarów zawierających je wymagały zastosowania specjalnych metod obserwacji za pomocą mikroskopu elektronowego. W tym celu wykonywano następujące czynności:

- obserwowaną cienką folią orientowano tak, aby uzyskać dyfraktogram węgla ortorombowego zawierający linie dyfuzyjne złożone z dodatkowych refleksów dyfrakcyjnych
- pochylając odpowiednio goniometr otrzymywano obraz dyfrakcyjny pasa [001] badanego obszaru, a następnie przez odchylenie o kąt ok. 7°
- obraz pierwszej strefy Lauego pasa [001]
- przez zmniejszenie wielkości przysłony dyfrakcyjnej korygowano położenie folii w celu uzyskania powtarzalności określonego ułożenia warstw w badanym obszarze
- uzyskane obrazy dyfrakcyjne rejestrowano na kliszy fotograficznej.

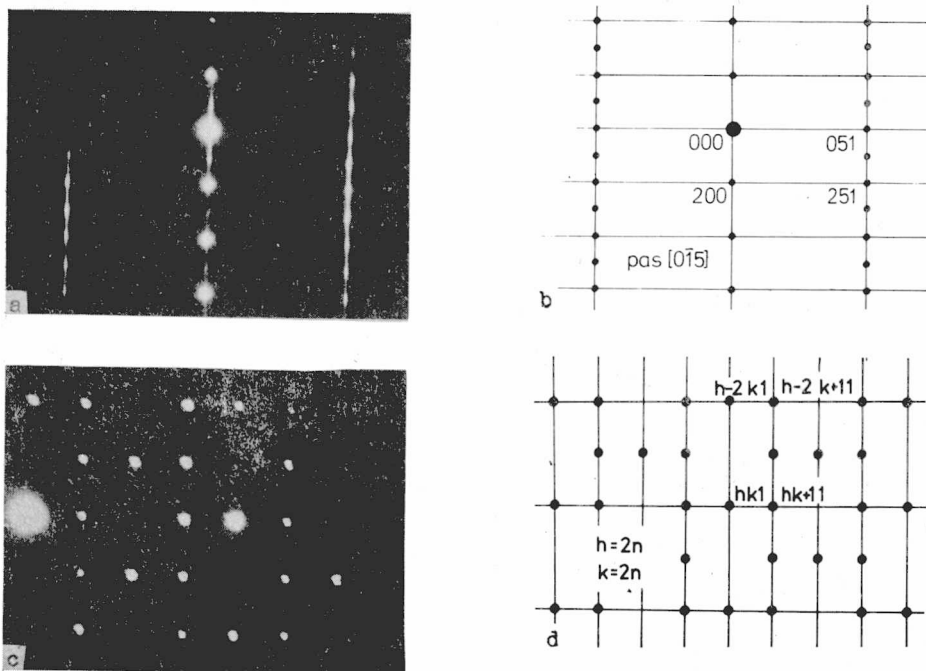
W wyniku analizy rozmieszczenia i liczby refleksów dodatkowych na dyfraktogramach określono typ sieci, parametry sieciowe oraz liczbę warstw w komórce elementarnej politypu. Określenia typu sekwencji ułożenia warstw w komórce elementarnej politypu dokonano porównując rozkład intensywności względnej obserwowanych refleksów z intensywnościami obliczonymi dla możliwych konfiguracji warstw. Pomiaru rozkładu intensywności wzdłuż smug dyfuzyjnych dokonano za pomocą fotometru, ustalając odpowiednie parametry tak, aby szerokości połowkowe refleksów obserwowanych i obliczonych teoretycznie były do siebie zbliżone. Typ sieci oraz grupę przestrzenną politypu określano na podstawie analizy symbolu Hagg'a, opisującego układ warstw w komórce elementarnej. Parametry sieciowe politypów określano na otrzymanych dyfraktogramach elektronowych metodą porównawczą, tj. w odniesieniu do położenia refleksów podstawowych sieci ortorombowej za pomocą wzorów podanych w rozdziale 4.2.3.

W wyniku badań stwierdzono występowanie obszarów politypów, w których liczba warstw w komórkach elementarnych wynosiła 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9 i 12. Powierzchnia obserwowanych obszarów politypów wynosiła około $1-3 \mu\text{m}^2$.

4.10. Wyniki obserwacji politypów

4.10.1. Politypy dwuwarstwowe

Obraz dyfrakcyjny politypu dwuwarstwowego obserwowany w płaszczyźnie prostopadłej do osi pasa $[0\bar{1}5]$ pokazano na rysunku 68a. Wzdłuż smug



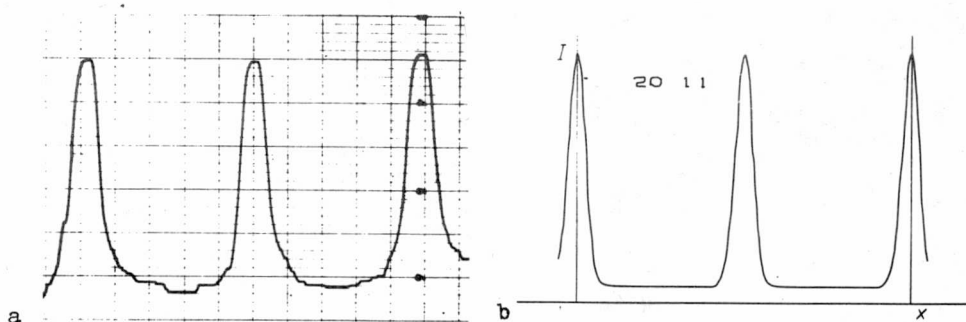
Rys.68. Obrazy dyfrakcyjne politypu dwuwarstwowego 20:
 a - dyfraktogram płaszczyzny prostopadłej do osi pasa $[0\bar{1}5]$,
 b - rozwiązanie dyfraktogramu z rys. a,
 c - dyfraktogram pierwszej strefy Lauego pasa $[001]$,
 d - rozwiązanie dyfraktogramu z rys. c

Fig.68. Diffraction patterns of two-layer polytype 20:
 a - reciprocal lattice section of the plane perpendicular to zone axis $[0\bar{1}5]$,
 b - indexing of the diffraction pattern shown in fig. a,
 c - diffraction pattern of first-order Laue zone, axis zone $[001]$,
 d - indexing of the diffraction pattern shown in fig. c

dyfuzyjnych w kierunku $[100]^*$ są widoczne rozmyte refleksy dodatkowe, rozmieszczone między refleksami płaszczyzn typu (110) w sieci ortorombowej. Dyfraktogram pierwszej strefy Lauego pasa $[001]$ tego politypu wraz z jego rozwiązaniem pokazano na rysunku 68c,d.

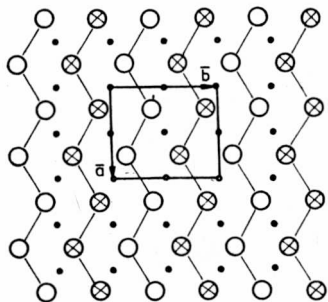
Jedyny możliwy symbol Hęgga opisujący tę strukturę to typ: ...(+ -)..., wykazujący symetrię i antysymetrię. Konfiguracja warstw w tym politypie tworzy grupę przestrzenną Pc_{2h} układu ortorombowego. Oznaczeniem tej struktury według zapisu Ramsdella jest 20, a według zapisu Źdanowa 11.

Porównanie rozkładu intensywności refleksów obserwowanych wzdłuż kierunku $[110]^*$ smugi dyfuzyjnej (rys. 69a) z intensywnością refleksów obliczoną teoretycznie (rys. 69b) stanowi dodatkowe potwierdzenie prawdziwości interpretacji.



Rys.69. Rozkład intensywności refleksów dyfrakcyjnych politypu 20(11) wzdłuż kierunku $[110]^*$ smugi dyfuzyjnej: a - określony doświadczalnie, b - obliczony teoretycznie

Fig.69. Intensity distribution of diffraction spots of polytype 20(11) along $[110]^*$ streaks direction: a - determined experimentally, b - calculated theoretically



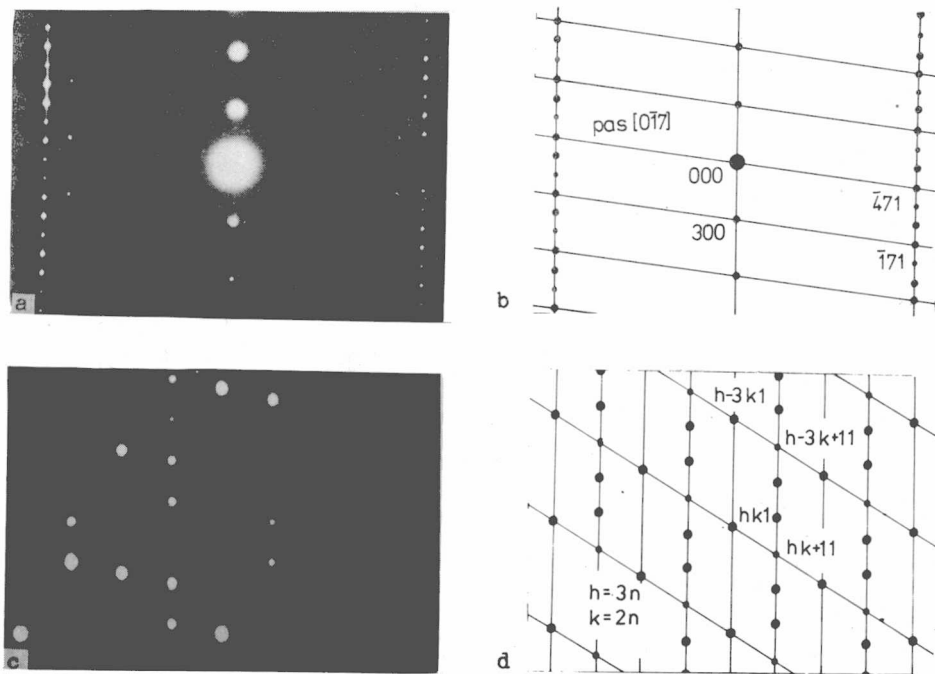
Rys.70. Układ warstw w komórce elementarnej politypu 20. Małe kółka wyznaczają położenia środków inwersji $\bar{1}$

Fig.70. Stacking of layers in the unit cell of polytype 20. Small circles show positions of centres of inversion $\bar{1}$

Obserwowane na rysunku 68a rozmycie węzłów dyfrakcyjnych wskazuje na częściowo nieuporządkowany charakter rozmieszczenia warstw mających tendencję do ułożenia typu ...(+ -)... . Można przyjąć, że obraz ten przedstawia strukturę typu 20, zawierającą dużo błędów ułożenia. Układ

warstw w tej strukturze wyklucza wystąpienie mikrobliźniaków. Parametry sieciowe tego politypu mają wartości:

$$a = 1,209 \text{ nm}; \quad b = 1,396 \text{ nm}; \quad c = 0,450 \text{ nm}.$$



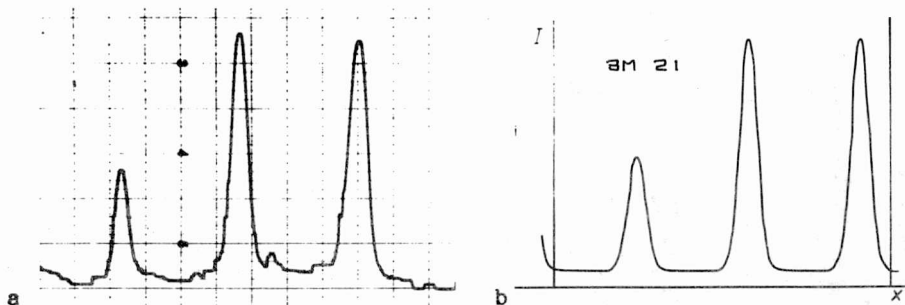
Rys.71. Obrazy dyfrakcyjne politypu trójwarstwowego 3M:
 a - dyfraktogram płaszczyzny prostopadłej do osi pasa $[01\bar{7}]$,
 b - rozwiązanie dyfraktogramu z rys. a,
 c - dyfraktogram pierwszej strefy Lauego pasa $[001]$,
 d - rozwiązanie dyfraktogramu z rys. c

Fig.71. Diffraction patterns of three-layer polytype 3M:
 a - reciprocal lattice section of the plane perpendicular to zone axis $[01\bar{7}]$,
 b - indexing of the diffraction pattern shown in fig. a,
 c - diffraction pattern of first-order Laue zone, axis zone $[001]$,
 d - indexing of the diffraction pattern shown in fig. c

Układ warstw typu 11 w takiej komórce elementarnej, z zaznaczonymi położeniami środków inwersji $\bar{1}$, pokazano na rysunku 70. Struktura politypu 20 występuje najczęściej we wszystkich badanych próbkach stopów 1-4.

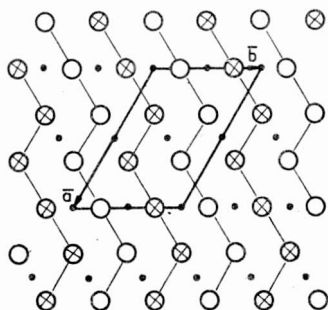
4.10.2. Politypy trójwarstwowe

Dyfraktogramy pokazane na rysunku 71 wskazują na istnienie struktury politypu złożonego z trzech warstw. Trzy możliwe sposoby ułożenia



Rys.72. Rozkład intensywności refleksów dyfrakcyjnych politypu 3M wzdłuż kierunku $[110]^*$ smugi dyfuzyjnej: a - określony doświadczalnie, b - obliczony teoretycznie

Fig.72. Intensity distribution of diffraction spots of polytype 3M along $[110]^*$ streaks direction: a - determined experimentally, b - calculated theoretically



Rys.73. Układ warstw w komórce elementarnej politypu 3M

Fig.73. Stacking of layers in the unit cell of polytype 3M

warstw w tym politypie są wzajemnie równoważne:

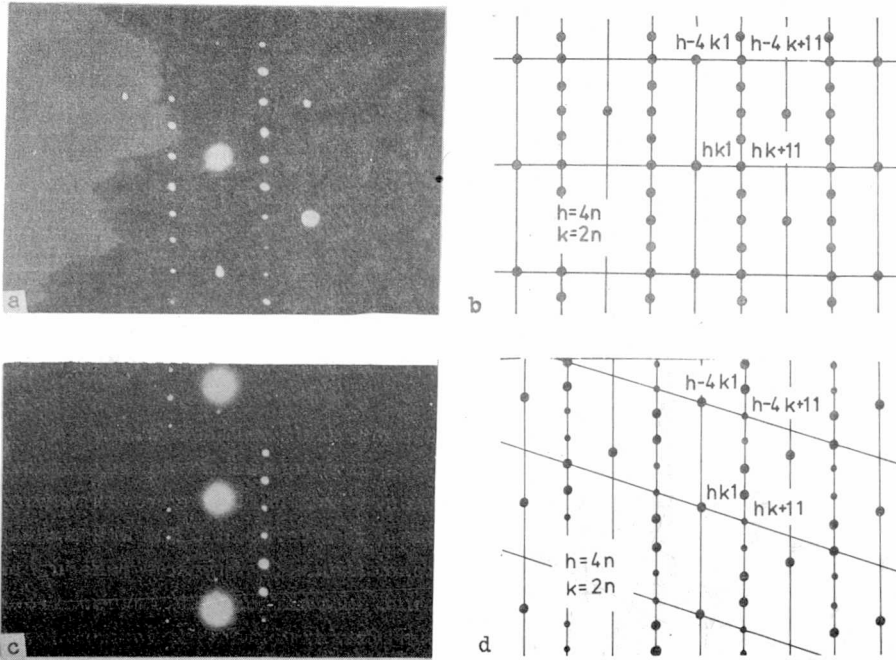
. . . + + - . . .
 . . . - + + . . .
 . . . + - + . . .

Symbol Hågg'a opisujący taką strukturę jest symetryczny, należy więc ona do grupy przestrzennej $P2_1/b$ układu jednoskośnego. Symbol Ramsdella opisujący tę konfigurację warstw ma postać 3M, a symbol Żdanowa 21.

Rozkład intensywności obserwowanych refleksów dyfrakcyjnych po-

kazany na rysunku 72a jest zgodny z rozkładem obliczonym teoretycznie dla tego typu struktury (rys. 72b). Parametry sieciowe tego politypu są następujące:

$$a = 2,094 \text{ nm}; \quad b = 1,396 \text{ nm}; \quad c = 0,450 \text{ nm}, \quad \gamma = 120^\circ.$$



Rys.74. Obrazy dyfrakcyjne politypów czterowarstwowych:
 a - dyfraktogram pierwszej strefy Lauego pasa $[001]$ struktury 40,
 b - rozwiązanie dyfraktogramu z rys. a,
 c - dyfraktogram pierwszej strefy Lauego pasa $[001]$ struktury 4M,
 d - rozwiązanie dyfraktogramu z rys. c

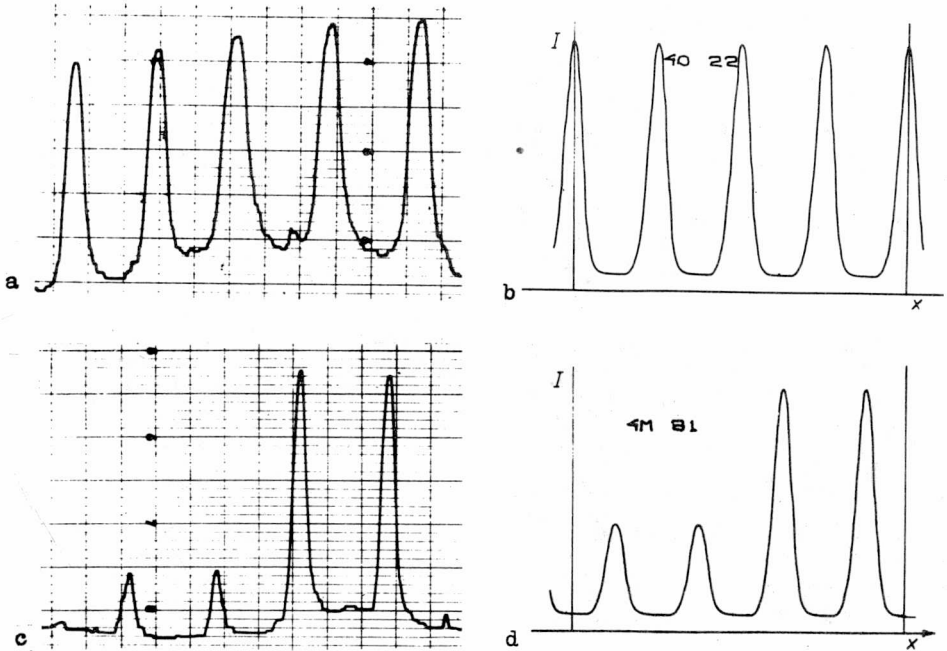
Fig.74. Diffraction patterns of four-layer polytypes:
 a - diffraction pattern of first-order Laue zone of 40 structure, axis zone $[001]$,
 b - indexing of the diffraction pattern shown in fig. a,
 c - diffraction pattern of first-order Laue zone of 4M structure, axis zone $[001]$,
 d - indexing of the diffraction pattern shown in fig. c

Układ warstw w komórce elementarnej politypu 3M pokazano na rysunku 73. Polityp ten obserwowano rzadko, w niewielkich obszarach węglików, w stopach 3 i 4 napawanych na płyty ochłodzone do temperatury 273 K.

4.10.3. Politypy czterowarstwowe

Dyfraktogramy elektronowe pokazane na rysunku 74 wskazują na istnienie struktury złożonej z czterech warstw. W komórce elementarnej takiego politypu są możliwe dwa typy sekwencji ułożenia warstw:

• • • + + - - • • •
 • • • + + + - • • •



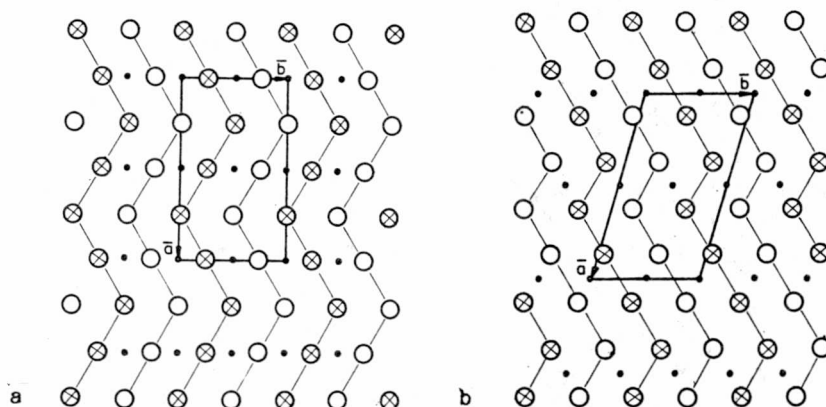
Rys.75. Rozkład intensywności refleksów dyfrakcyjnych politypów czterowarstwowych:
 a - określony doświadczalnie - struktura 40,
 b - obliczony teoretycznie - struktura 40(22),
 c - określony doświadczalnie - struktura 4M,
 d - obliczony teoretycznie - struktura 4M(31)

Fig.75. Intensity distribution of diffraction spots of four-layer polytypes:
 a - structure 40 - intensity determined experimentally,
 b - structure 40(22) - intensity calculated theoretically,
 c - structure 4M - intensity determined experimentally,
 d - structure 4M(31) - intensity calculated theoretically

Konfiguracja typu 22 należy do grupy przestrzennej Pc_{4v} układu ortorombowego - oznaczenie Ramsdella 40, zaś konfiguracja 31 do grupy przestrzennej $P2_1/b$ układu jednoskośnego - oznaczenie Ramsdella 4M.

Teoretyczne rozkłady intensywności refleksów dyfrakcyjnych wzdłuż

smugi dyfuzyjnej dla tych dwóch struktur pokazano na rysunku 75b,d. Wykazują one dużą zgodność z rozkładami intensywności określonymi doświadczalnie (rys. 75a,c).



Rys.76. Układy warstw w komórkach elementarnych: a-politypu 40, b-politypu 4M
Fig.76. Stacking of layers in the unit cells: a-polytype 40, b-polytype 4M

Parametry sieciowe politypów 40 i 4M są następujące:

40: $a = 2,418 \text{ nm}$, $b = 1,396 \text{ nm}$, $c = 0,450 \text{ nm}$,

4M: $a = 2,516 \text{ nm}$, $b = 1,396 \text{ nm}$, $c = 0,450 \text{ nm}$, $\gamma = 106,10^\circ$.

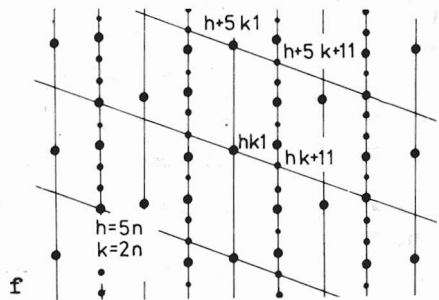
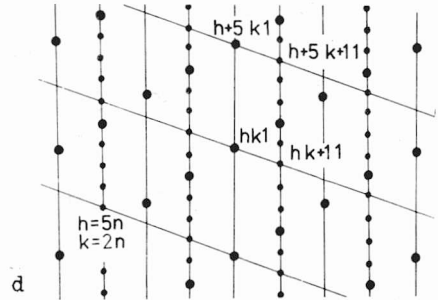
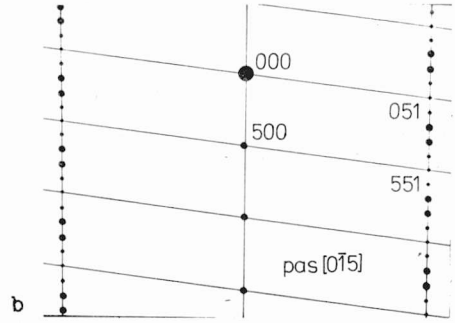
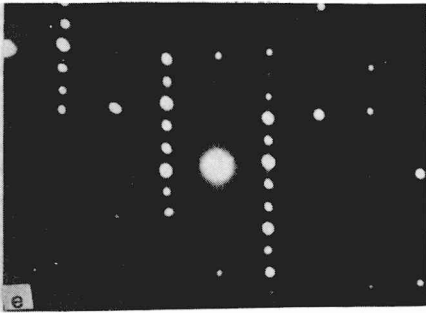
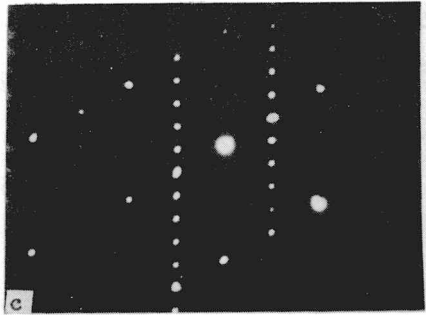
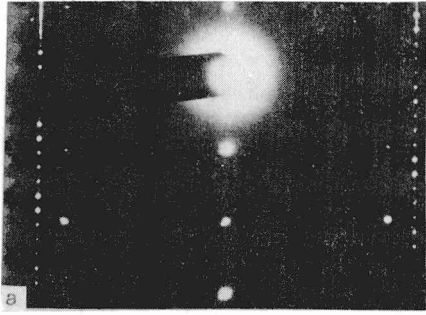
Układ warstw w komórkach elementarnych tych politypów pokazano na rysunku 76. Struktura 40 występuje dość często we wszystkich próbkach stopów 1-4, zaś struktura 4M jest spotykana rzadziej w próbkach stopów 3 i 4 napawanych na płyty o temperaturach 273, 673 i 873 K.

4.10.4. Politypy pięciowarstwowe

Dyfraktogramy elektronowe politypów pięciowarstwowych pokazano na rysunku 77. Możliwe sposoby ułożenia warstw w komórce elementarnej tego politypu są następujące:

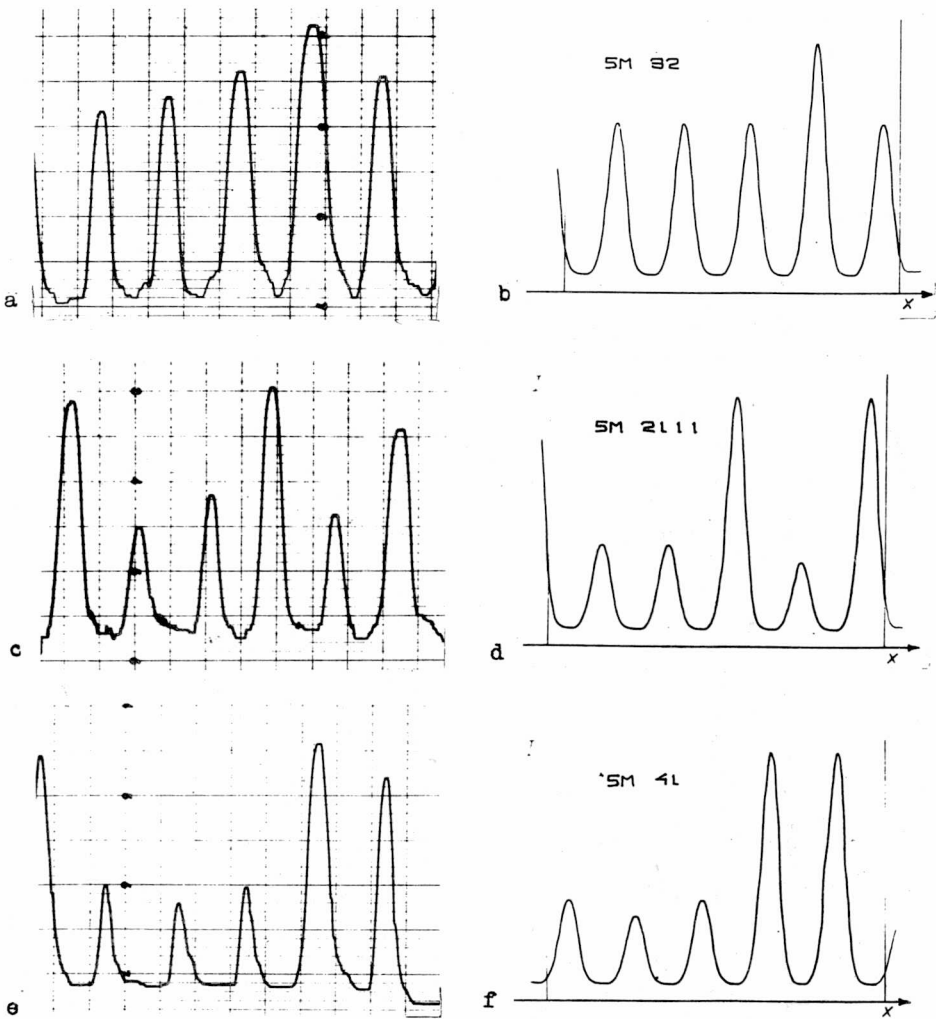
$\cdot \cdot \cdot + + + - \cdot \cdot \cdot$
 $\cdot \cdot \cdot + + + - - \cdot \cdot \cdot$
 $\cdot \cdot \cdot + + - + - \cdot \cdot \cdot$

Symbole Zdanowa opisujące takie układy warstw mają postacie 41, 32 i 2111. Symbole Hågga opisujące wymienione układy warstw są symetryczne i należą do grupy przestrzennej $P2_1/b$ układu jednoskośnego. Zgodnie z zasadami notacji Ramsdella mają one oznaczenia: $5M_1$, $5M_2$ i $5M_3$.



Rys.77. Obrazy dyfrakcyjne politypów pięciowarstwowych:
 a - dyfraktogram płaszczyzny prostopadłej do osi pasa $[01\bar{5}]$ struktury $5M_1$,
 b - rozwiązanie dyfraktogramu z rys. a,
 c - dyfraktogram pierwszej strefy Lauego pasa $[001]$ struktury $5M_2$,
 d - rozwiązanie dyfraktogramu z rys. c,
 e - dyfraktogram pierwszej strefy Lauego pasa $[001]$ struktury $5M_3$,
 f - rozwiązanie dyfraktogramu z rys. e

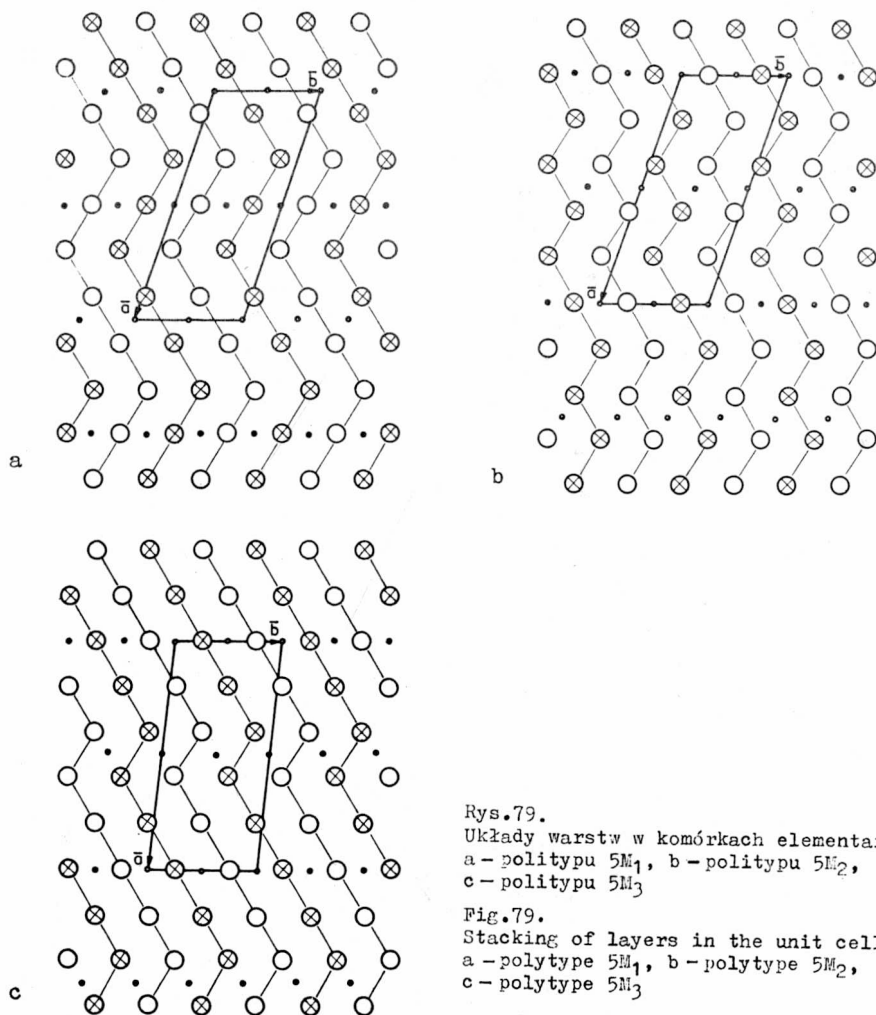
Fig.77. Diffraction patterns of five-layer polytypes:
 a - reciprocal lattice section of the plane perpendicular to zone axis $[01\bar{5}]$ of the $5M_1$ structure,
 b - indexing of the diffraction pattern shown in fig. a,
 c - diffraction pattern of first-order Laue zone of $5M_2$ structure, axis zone $[001]$,
 d - indexing of the diffraction pattern shown in fig. c,
 e - diffraction pattern of first-order Laue zone of $5M_3$ structure, axis zone $[001]$,
 f - indexing of the diffraction pattern shown in fig. e



Rys.78. Rozkład intensywności refleksów dyfrakcyjnych politypów pięciowarstwowych:
 a - określony doświadczalnie - struktura $5M_1$,
 b - obliczony teoretycznie - struktura $5M_1(32)$,
 c - określony doświadczalnie - struktura $5M_2$,
 d - obliczony teoretycznie - struktura $5M_2(2111)$,
 e - określony doświadczalnie - struktura $5M_3$,
 f - obliczony teoretycznie - struktura $5M_3(41)$

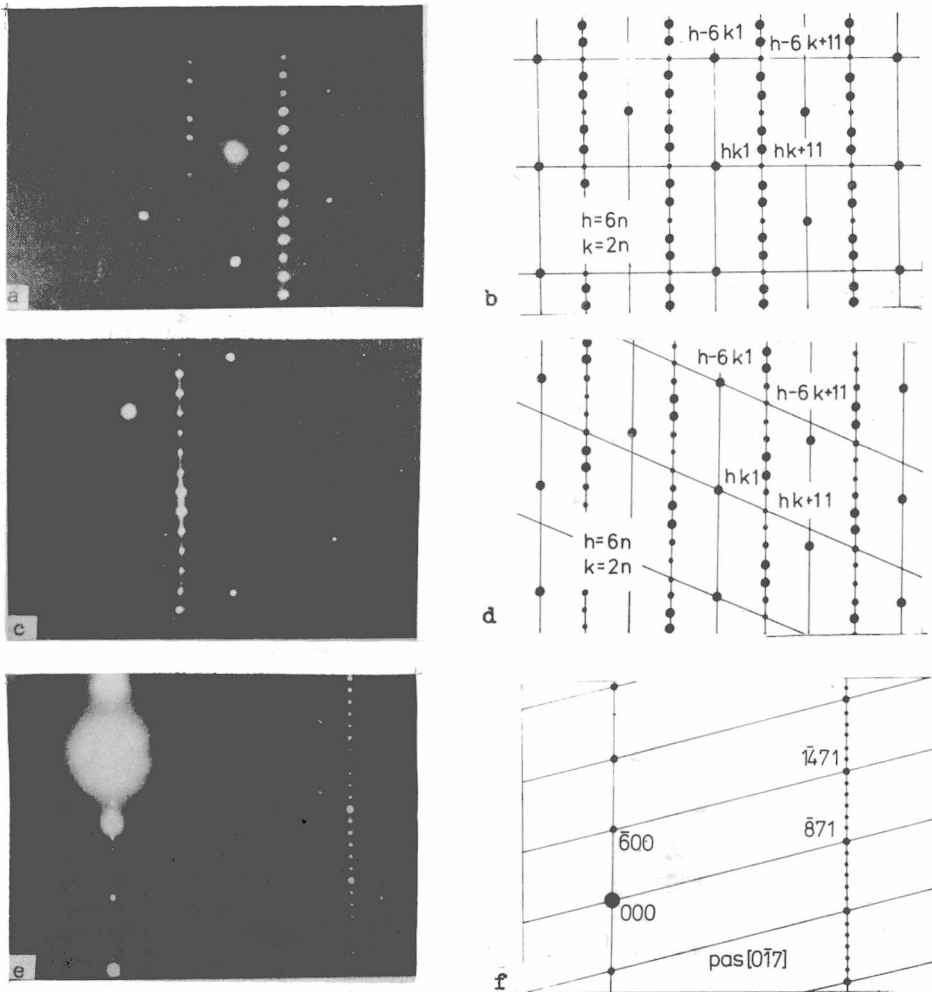
Fig.78. Intensity distribution of diffraction spots of five-layer polytypes:
 a - structure $5M_1$ - intensity determined experimentally,
 b - structure $5M_1(32)$ - intensity calculated theoretically,
 c - structure $5M_2$ - intensity determined experimentally,
 d - structure $5M_2(2111)$ - intensity calculated theoretically,
 e - structure $5M_3$ - intensity determined experimentally,
 f - structure $5M_3(41)$ - intensity calculated theoretically

Rozkłady intensywności refleksów dyfrakcyjnych, określone teoretycznie dla wymienionych typów struktur, pokazano na rysunku 78b,d,f. Są one zgodne z wynikami doświadczeń pokazanymi w postaci wykresów na rysunku 78a,c,e, co pozwala odpowiednio przyporządkować oznaczenie układów warstw do obserwowanych obrazów dyfrakcyjnych.



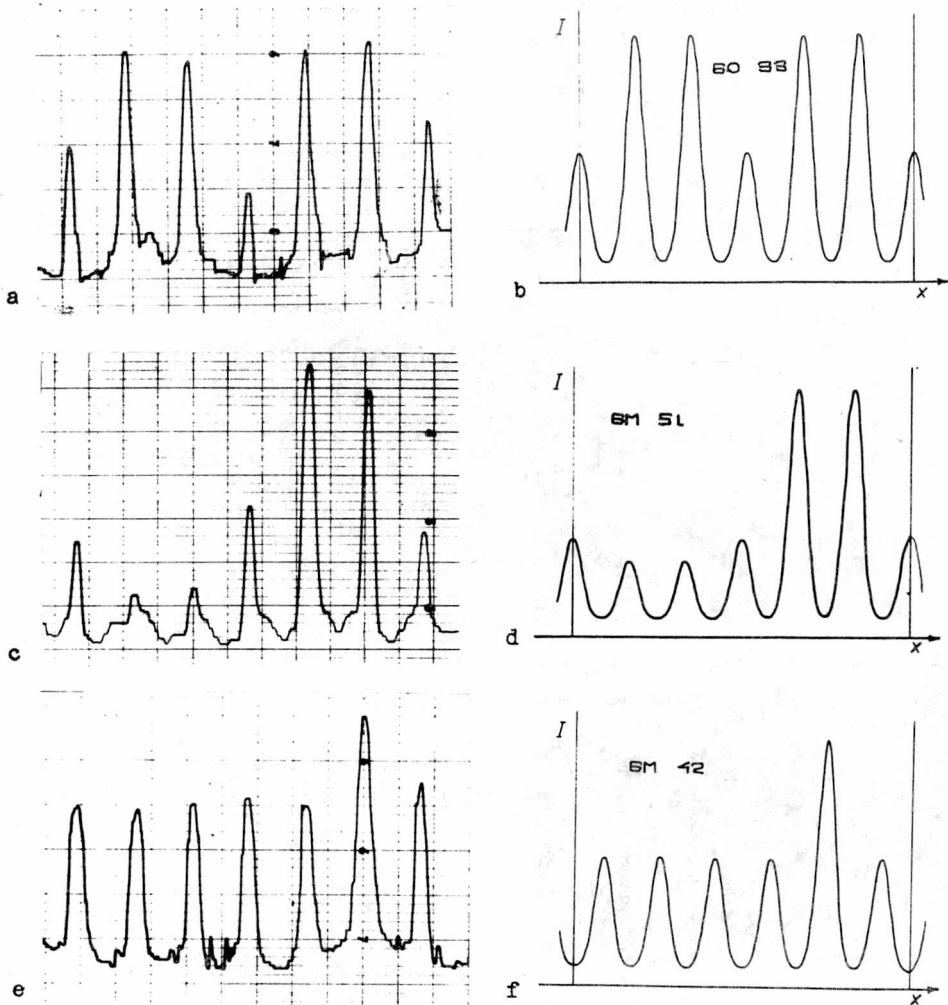
Parametry sieciowe politypu $5M_1$ są następujące:

$$a = 3,042 \text{ nm}, \quad b = 1,396 \text{ nm}, \quad c = 0,450 \text{ nm}, \quad \gamma = 96,59^\circ.$$



Rys.80. Obrazy dyfrakcyjne politypów sześciowarstwowych:
 a-dyfraktogram pierwszej strefy Lauego pasa $[001]$ struktury 60_1 ,
 b-rozwiązanie dyfraktogramu z rys. a,
 c-dyfraktogram pierwszej strefy Lauego pasa $[001]$ struktury $6M_1$,
 d-rozwiązanie dyfraktogramu z rys. c,
 e-dyfraktogram płaszczyzny prostopadłej do osi pasa $[0\bar{1}7]$ struktury $6M_2$,
 f-rozwiązanie dyfraktogramu z rys. e

Fig.80. Diffraction patterns of six-layer polytypes:
 a-diffraction pattern of first-order Laue zone of 60_1 structure, axis zone $[001]$,
 b-indexing of the diffraction pattern shown in fig. a,
 c-diffraction pattern of first-order Laue zone of $6M_1$ structure, axis zone $[001]$,
 d-indexing of the diffraction pattern shown in fig. c,
 e-reciprocal lattice section of the plane perpendicular to zone axis $[0\bar{1}7]$ of the $6M_2$ structure,
 f-indexing of the diffraction pattern shown in fig. e



Rys.81. Rozkład intensywności refleksów dyfrakcyjnych politypów sześciowarstwowych:
 a - określony doświadczalnie - struktura 60_1 ,
 b - obliczony teoretycznie - struktura $60_1(33)$,
 c - określony doświadczalnie - struktura $6M_1$,
 d - obliczony teoretycznie - struktura $6M_1(51)$,
 e - określony doświadczalnie - struktura $6M_2$,
 f - obliczony teoretycznie - struktura $6M_2(42)$,

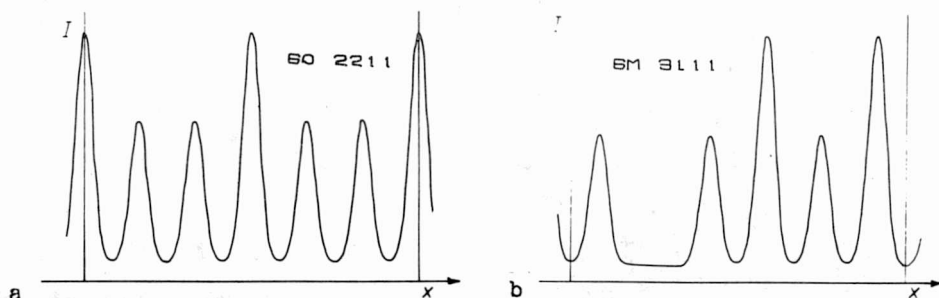
Fig.81. Intensity distribution of diffraction spots of six-layer polytypes:
 a - structure 60_1 - intensity determined experimentally,
 b - structure $60_1(33)$ - intensity calculated theoretically,
 c - structure $6M_1$ - intensity determined experimentally,
 d - structure $6M_1(51)$ - intensity calculated theoretically,
 e - structure $6M_2$ - intensity determined experimentally,
 f - structure $6M_2(42)$ - intensity calculated theoretically

W strukturach $5M_2$ i $5M_3$ liczba warstw przesuniętych w tym samym kierunku jest taka sama, ich parametry sieciowe są więc identyczne i wynoszą:

$$a = 3,198 \text{ nm}, \quad b = 1,396 \text{ nm}, \quad c = 0,450 \text{ nm}, \quad \gamma = 109,11^\circ.$$

Układy warstw w komórkach elementarnych politypów pięciowarstwowych pokazano na rysunku 79. Struktury te są spotykane rzadko, wyłącznie w niewielkich obszarach węglików występujących w stopach 3 i 4 napawanych na płyty ochłodzone do temperatur 77 K i 273 K.

4.10.5. Politypy sześciowarstwowe



Rys.82. Rozkłady intensywności refleksów dyfrakcyjnych politypów sześciowarstwowych - określone teoretycznie: a - struktura $6O_2(2211)$, b - struktura $6M_3(3111)$

Fig.82. Intensity distribution of diffraction spots of six-layer polytypes - calculated theoretically: a - structure $6O_2(2211)$, b - structure $6M_3(3111)$

W komórkach elementarnych politypów sześciowarstwowych istnieje pięć sposobów ułożenia warstw:

```

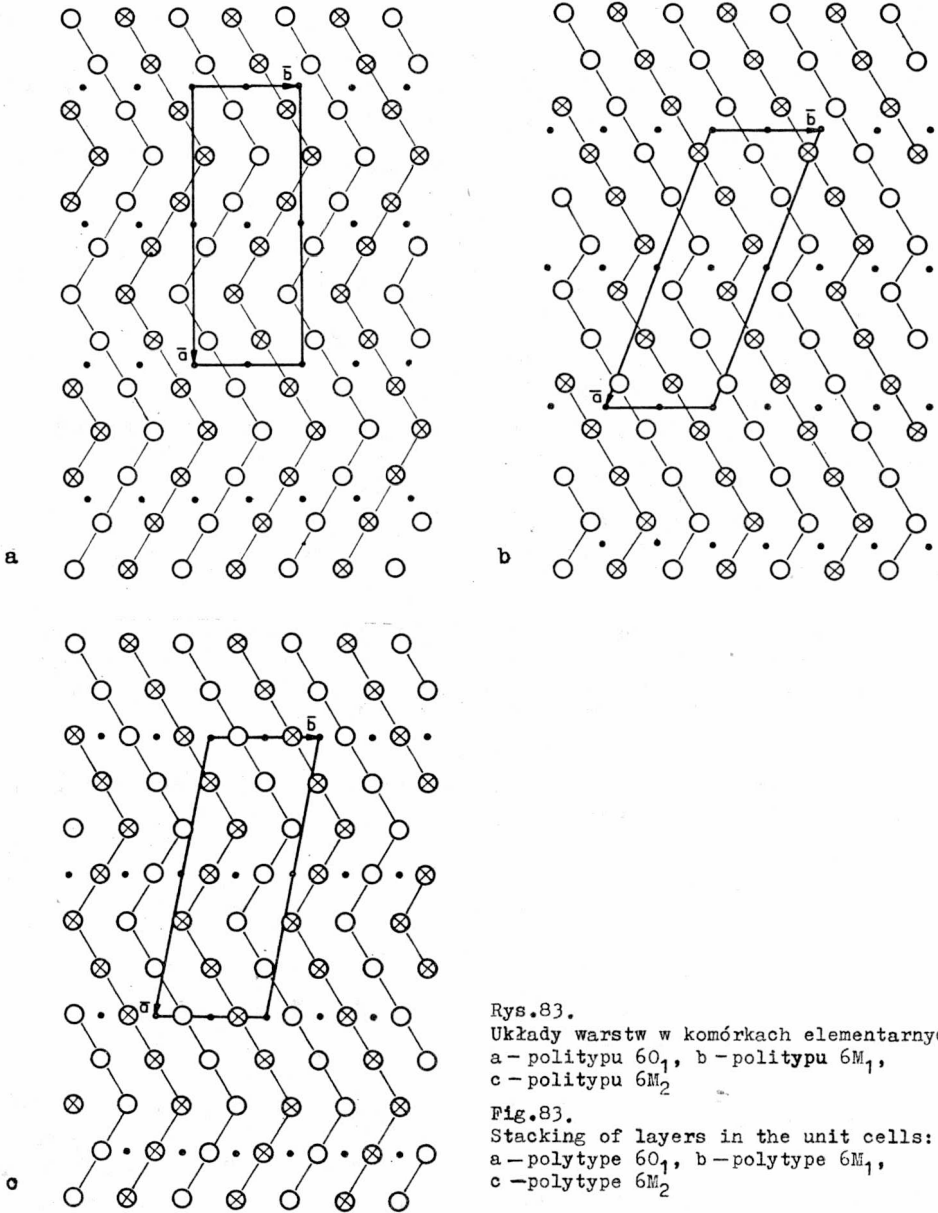
. . . + + + - - - . . .
. . . + + - - + - . . .
. . . + + + + + - . . .
. . . + + + + - - . . .
. . . + + + - + - . . .

```

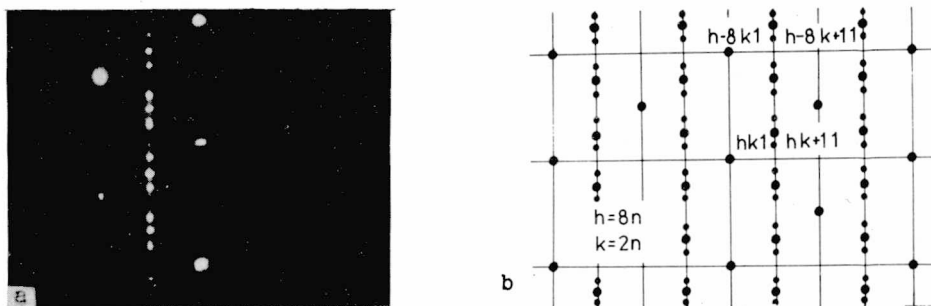
Układ warstwy opisany symbolem 33 należy do grupy przestrzennej Pc_{ab} układu ortorombowego, a struktura typu 2211 do grupy przestrzennej $Pc2_1b$ również układu ortorombowego. Struktury 51, 42 i 3111 należą do grupy przestrzennej $P2_1/b$ układu jednoskośnego. Oznaczenia wymienio-

nych struktur za pomocą zapisu Ramsdella są następujące:

60_1 , 60_2 , $6M_1$, $5M_2$ i $6M_3$.

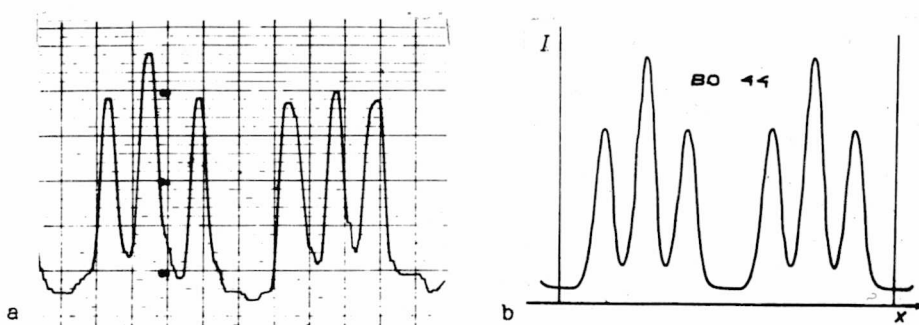


W badanych węglkach stwierdzono występowanie trzech typów politypów złożonych z sześciu warstw, których obrazy dyfrakcyjne pokazano na rysunku 80. Porównanie rozkładu intensywności refleksów dyfrakcyjnych obserwowanych wzdłuż smug dyfuzyjnych tych struktur z wykresami teoretycznymi, pokazanymi na rysunku 81b,d,f i 82, pozwoliło określić występujące ułożenia warstw jako: 60_1 , $6M_1$ i $6M_2$.



Rys.84. Obrazy dyfrakcyjne politypu ośmiowarstwowego 80_1 : a - dyfraktogram pierwszej strefy Lauego pasa $[001]$, b - rozwiązanie dyfraktogramu z rys. a

Fig.84. Diffraction patterns of eight-layer 80_1 polytype: a - diffraction pattern of first-order Laue zone, axis zone $[001]$, b - indexing of the diffraction pattern shown in fig. a



Rys.85. Rozkład intensywności refleksów dyfrakcyjnych politypu $80_1(44)$: a - określony doświadczalnie, b - obliczony teoretycznie

Fig.85. Intensity distribution of diffraction spots of $80_1(44)$ polytype: a - intensity determined experimentally, b - intensity calculated theoretically

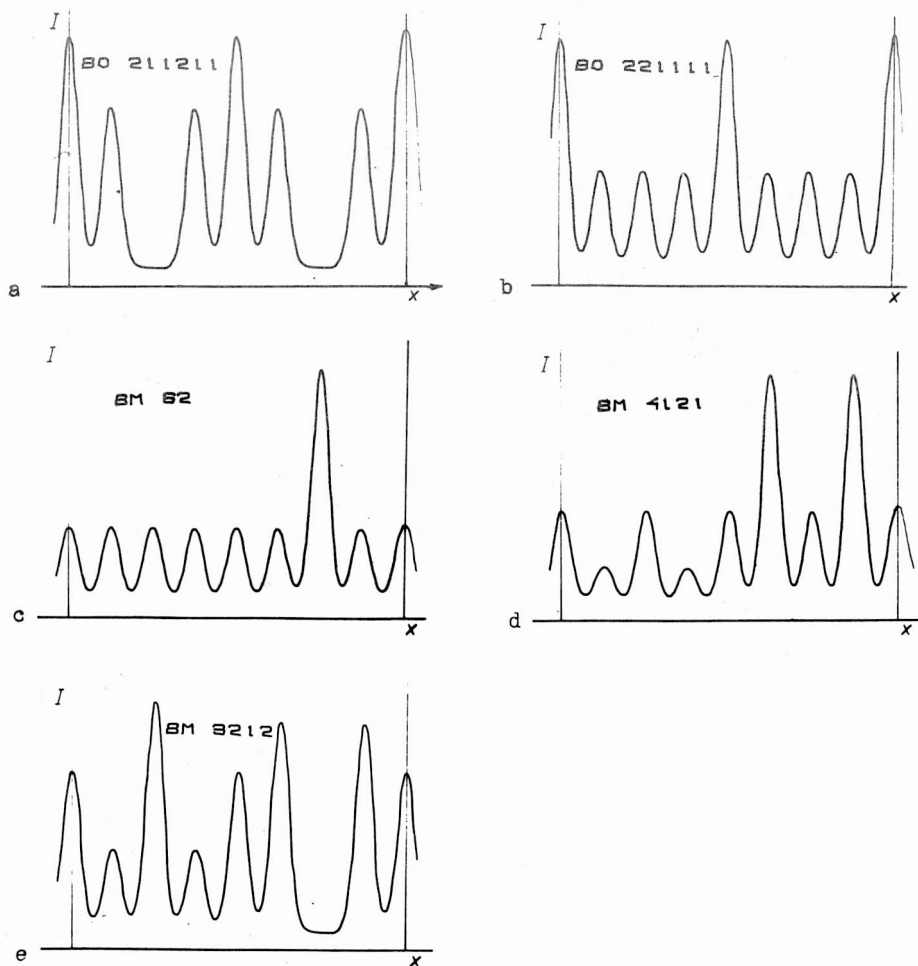
Parametry sieciowe politypu $60_1(33)$ są następujące:

$a = 3,626$ nm, $b = 1,396$ nm, $c = 0,450$ nm.

Parametry politypów $6M_1$ (51) i $6M_2$ (42) wynoszą odpowiednio:

$6M_1$: $a = 3,886$ nm, $b = 1,396$ nm, $c = 0,450$ nm, $\gamma = 111,05^\circ$,

$6M_2$: $a = 3,693$ nm, $b = 1,396$ nm, $c = 0,450$ nm, $\gamma = 100,89^\circ$.



Rys.86. Rozkłady intensywności refleksów dyfrakcyjnych politypów ośmiowarstwowych określone teoretycznie: a - struktura $8O_2(211211)$, b - struktura $8O_3(221111)$, c - struktura $8M_1(62)$, d - struktura $8M_2(4121)$, e - struktura $8M_3(3212)$

Fig.86. Intensity distribution of diffraction spots of eight-layer polytypes calculated theoretically: a - structure $8O_2(211211)$, b - structure $8O_3(221111)$, c - structure $8M_1(62)$, d - structure $8M_2(4121)$, e - structure $8M_3(3212)$

Układy warstw w komórkach elementarnych tych politypów pokazano na rysunku 83. Struktury te spotykano bardzo rzadko, wyłącznie w próbkach

stopu 4 napawanego na płytę o temperaturze 77 K.

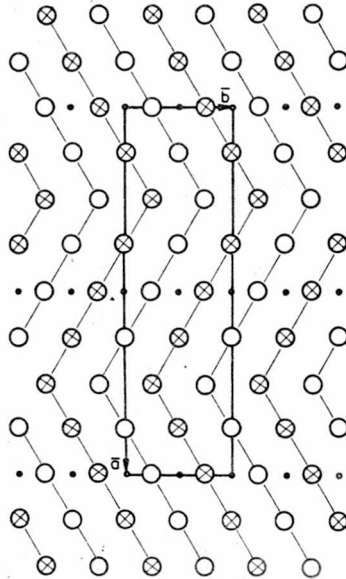
4.10.6. Politypy ośmio-,dziewięcio- i dwunastowarstwowe

Sześć sposobów ułożenia warstw w komórkach elementarnych politypów ośmiowarstwowych można przedstawić następująco:

```

. . . + + + - - - . . .
. . . + + - + - - + - . . .
. . . + + - - + - + - . . .
. . . + + + + + - - . . .
. . . + + + - + + - . . .
. . . + + + - - + - - . . .

```



Rys.87.
Układ warstw w komórce elementarnej
politypu $80_1(44)$

Fig.87.
Stacking of layers in the unit cell
of polytype $80_1(44)$

Struktury opisane symbolami 44 i 211211 należą do grupy przestrzennej Pc_{ab} układu ortorombowego, zaś struktura 221111 do grupy $Pc2_1b$ również do tego samego układu. Struktury 62, 4121 i 3212 należą do grupy przestrzennej $P2_1/b$ układu jednoskośnego.

W badanych węglkach stwierdzono występowanie jednego politypu złożonego z ośmiu warstw, którego dyfraktogramy pokazano na rysunku 84. Rozkład intensywności refleksów obserwowanych wzdłuż smug dyfuzyjnych tego politypu (rys. 85a) wykazuje zgodność z przewidywanym dla struktury typu 44 (rys. 85b).

Dane krystalograficzne politypów węgla ortorombowego M_7C_3

Polityp		Grupa przestrzenna	Parametry sieciowe			
Symbol Ramsdella	Symbol Żdanowa		a (nm)	b (nm)	c (nm)	γ ($^\circ$)
20	11	Pcab	1,209	1,396	0,450	-
3M	21	$P2_1/b$	2,094	1,396	0,450	120,00
40	22	Pcab	2,418	1,396	0,450	-
4M	31	$P2_1/b$	2,516	1,396	0,450	106,10
5M ₁	41	$P2_1/b$	3,042	1,396	0,450	96,59
5M ₂	32	$P2_1/b$	3,198	1,396	0,450	109,11
5M ₃	2111	$P2_1/b$	3,198	1,396	0,450	109,11
60 ₁	33	Pcab	3,626	1,396	0,450	-
6M ₁	51	$P2_1/b$	3,886	1,396	0,450	111,05
6M ₂	42	$P2_1/b$	3,693	1,396	0,450	100,89
80 ₁	44	Pcab	4,835	1,396	0,450	-
9M ₁	4131	$P2_1/b$	5,539	1,396	0,450	100,89
12M ₁	32211111	Pb	7,286	1,396	0,450	95,50

Parametry sieciowe tej struktury są następujące:

$$a = 4,835 \text{ nm}, \quad b = 1,396 \text{ nm}, \quad c = 0,450 \text{ nm}.$$

Rozkłady intensywności refleksów dyfrakcyjnych określonych teoretycznie dla pozostałych typów struktur pokazano na rysunku 86, a układ warstw w komórce elementarnej struktury typu [44] pokazano na rysunku 87.

Stosując identyczną procedurę identyfikacji stwierdzono również występowanie politypów złożonych z 9 i 12 warstw [80]. Struktura politypu 9M₁ opisana układem warstw typu 4131 należy do grupy przestrzennej $P2_1/b$ układu jednoskośnego i ma następujące parametry sieciowe:

$$a = 5,539 \text{ nm}, \quad b = 1,396 \text{ nm}, \quad c = 0,450 \text{ nm}, \quad \gamma = 100,89^\circ.$$

Struktura politypu 12M₁ opisana układem warstw 32211111 należy do grupy przestrzennej Pb i krystalizuje w sieci jednoskośnej o parametrach:

$$a = 7,286 \text{ nm}, \quad b = 1,396 \text{ nm}, \quad c = 0,450 \text{ nm}, \quad \gamma = 95,50^\circ.$$

Wymienione struktury spotykano bardzo rzadko, wyłącznie w próbkach stopu 4 napawanego na płytę o temperaturze 77 K.

Dane krystalograficzne zaobserwowanych politypów zestawiono w tabeli 10.

4.11. Rozkład intensywności wzdłuż smug dyfuzyjnych kryształów zawierających nieuporządkowane błędy ułożenia i mikrobliźniaki

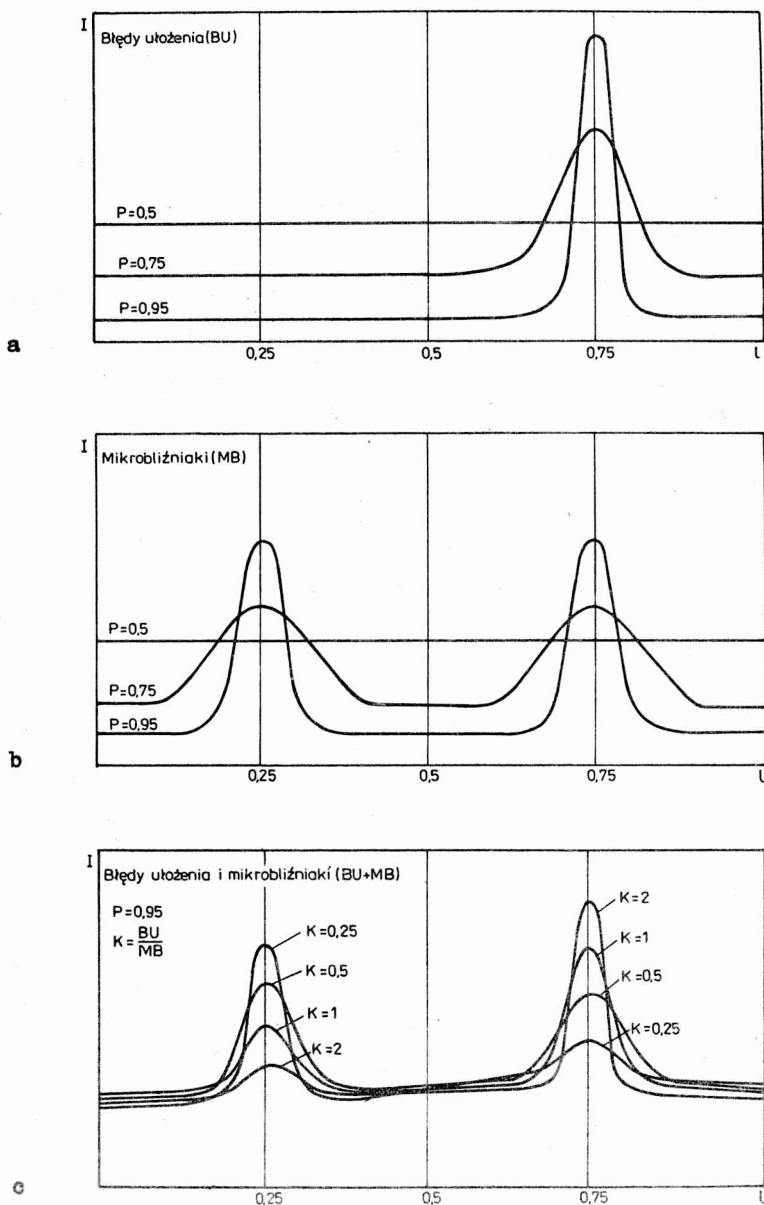
W rozdziale 4.9 stwierdzono, że błędy ułożenia i mikrobliźniaki występujące w sposób nieuporządkowany w strukturze węglików ortorombowych zmieniają intensywność smug dyfuzyjnych. Obliczenia rozkładu intensywności wzdłuż tych smug wykonano podobnie jak dla politypów, przyjmując model kryształu zbudowanego z 1000 warstw. Opracowany w tym celu program DIFLIN 1 [61] wykonywał obliczenia przy zadanym prawdopodobieństwie wystąpienia płaskich błędów strukturalnych P oraz wzajemnym stosunku udziałów błędów ułożenia i mikrobliźniaków K. Na podstawie obliczeń wstępnych stwierdzono, że wraz ze wzrostem liczby warstw w przyjętym do obliczeń modelu kryształu maleje rozrzut między lokalnymi (minimalnymi i maksymalnymi) wartościami intensywności. Krzywe przedstawiające względną zmianę intensywności smugi dyfuzyjnej są gładzsze. Do obliczeń przyjęto model kryształu złożonego z 1000 warstw, ponieważ wielkość obserwowanego obszaru, ograniczonego przesłoną dyfrakcyjną w mikroskopie elektronowym, odpowiadała złożeniu około 1000 warstw w kierunku prostopadłym do występujących smug dyfuzyjnych. Wybór tej liczby warstw był spowodowany również koniecznością ograniczenia czasu pracy maszyny cyfrowej. Czas obliczeń dla jednej smugi dyfuzyjnej w takim kryształcie wynosił bowiem około 2 godzin.

Wyniki obliczeń przedstawiające względną zmianę intensywności smug dyfuzyjnych dla wybranych wartości P pokazano na rysunku 88.

Z przebiegu krzywych przedstawionych na rysunku 88a wynika, że wraz ze wzrostem prawdopodobieństwa wystąpienia nieuporządkowanych błędów ułożenia P wzrasta intensywność smugi dyfuzyjnej dla wartości odciętej $x = 0,75$ (wg oznaczeń na rys. 67). Wraz ze wzrostem wartości intensywności względnej tego piku, charakteryzującego obecność ułożenia, maleje intensywność poziomu tła.

Rozkład intensywności względnej smugi dyfuzyjnej dla kryształu zawierającego nieuporządkowane mikrobliźniaki, występujące z prawdopodobieństwem P, pokazano na rysunku 88b. Wzdłuż tej smugi dla odciętych $x = 0,25$ i $x = 0,75$ występują dwa maksima intensywności, których wartości rosną ze wzrostem P. Podobnie jak w przypadku błędów ułożenia, w miarę wzrostu wartości tych maksimów intensywność poziomu tła maleje.

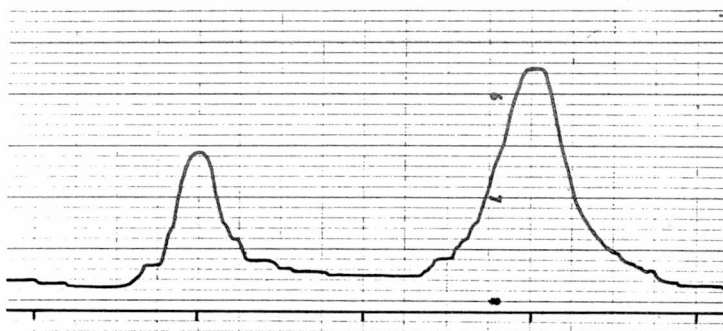
Przykładowe wyniki obliczeń rozkładu intensywności względnej smugi dyfuzyjnej dla kryształu zawierającego zarówno nieuporządkowane błę-



Rys.88. Względne zmiany intensywności smug dyfuzyjnych na dyfraktogramach kryształów węglików ortorombowych M_7C_3 zawierających: a - błędy ułożenia, b - mikrobliźniaki, c - błędy ułożenia i mikrobliźniaki

Fig.88. Relative intensity modifications of streaks, calculated for electron diffraction patterns of M_7C_3 type, orthorhombic carbide crystals containing: a - stacking faults, b - microtwins, c - stacking faults and microtwins

dy ułożenia, jak i mikrobliźniaki, pokazano na rysunku 88c. Podobnie jak w wykresach poprzednich (rys. 88a i 88b), współczynnik $P = 0,95$ określa prawdopodobieństwo pojawienia się tych błędów, a współczynnik K określa stosunek ich udziałów. Wykresy rozkładu intensywności obliczone dla innych wartości $P \in (0,1)$ mają identyczny charakter. Z przebiegu krzywych wynika, że można je traktować jako złożenie wykresów ilustrujących rozkład intensywności dla mikrobliźniaków i błędów ułożenia. Przewaga udziału jednego z tych błędów decyduje o wielkości pików charakteryzującego jego obecność.



Rys.89. Zmiany intensywności smugi dyfuzyjnej pokazanej na rys. 51b
Fig.89. Modification of intensity of the streak showed in fig. 51b

Porównanie przedstawionych wyników obliczeń z rozkładem intensywności smug dyfuzyjnych obserwowanych w kryształach węglików rzeczywistych, zawierających rozłożone w sposób nieuporządkowany błędy ułożenia i mikrobliźniaki, pozwala szacunkowo ocenić udział tych błędów. Na przykład rozkład intensywności zmierzonej wzdłuż smugi dyfuzyjnej (rys. 51b) przedstawiono na rysunku 89. Położenia maksimum intensywności wskazują na współistnienie w badanym obszarze kryształu błędów ułożenia i mikrobliźniaków. Porównanie intensywności względnej obserwowanych refleksów z rozkładem teoretycznym (rys. 88c) wskazuje na udział błędów ułożenia i mikrobliźniaków w stosunku około 2/1. Prawdopodobieństwo P wynoszące około 0,95 wskazuje, że błędy te występują okresowo w co pięćdziesiątej płaszczyźnie.

5. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

W wyniku badań stwierdzono, że węgliki typu M_7C_3 występujące w strukturach wysokochromowych żeliw białych i napoin krystalizują przede wszystkim w sieci ortorombowej, należącej do grupy przestrzennej $Pnma$, o następujących parametrach sieciowych:

$$a = 0,6979 \text{ nm}, \quad b = 1,2088 \text{ nm}, \quad c = 0,4495 \text{ nm}.$$

Węgliki te, zarówno pierwotne, jak i eutektyczne, są polikryształitami występującymi w postaci igieł (graniastosłupów o podstawie sześciokąta) złożonych z ziarn oddzielonych granicami niskokątowymi. Tworzące powierzchnie granic tych ziarn są w przybliżeniu równoległe do osi igieł (kierunek $[001]$). Osie \bar{c} w ziarnach są równoległe, zaś osie \bar{a} i \bar{b} są obrócone względem siebie o kąty 120° i 240° .

W igłach węglików o sieci ortorombowej występują także nieliczne ziarna krystalizujące w sieci trygonalnej o parametrach:

$$a = 1,3958 \text{ nm}, \quad c = 0,4495 \text{ nm},$$

należące do grupy przestrzennej $P31c$.

Węgliki Cr_7C_3 występujące w warstwach nawęglanego dyfuzyjnie chromu (stop 5) krystalizują w sieci heksagonalnej w postaci dowolnie zorientowanych, równoosiowych ziarn rozdzielonych granicami szerokokątowymi. Parametry sieciowe tych węglików, należących do grupy przestrzennej $P6_3mc$, wynoszą:

$$a = 0,6979 \text{ nm}, \quad c = 0,4495 \text{ nm}.$$

Budowę komórek elementarnych trzech typów sieci węglików można przedstawić za pomocą modelu przestrzennego, zbudowanego z warstw wieloatomowych, wykazującego wspólne cechy ich budowy krystalicznej. Analiza takiego modelu prowadzi do wniosku, że sieci węglików trygonalnych, ortorombowych i heksagonalnych są odpowiednio uporządkowanymi wariantami hipotetycznej "średniej" komórki elementarnej. Parametry sieciowe takiej komórki są identyczne z parametrami komórki heksagonalnej typu Ru_7B_3 , w której łańcuchy triad są skierowane z jednakowym prawdopodobieństwem w górę lub w dół.

Słuszność przyjętej hipotezy, że analizowane struktury są "doskonałe symetryczne", tj. odległości między atomami węgla i metali w narożach graniastosłupów są identyczne, a kąty między podstawą graniastosłupa i jego tworzącymi wynoszą 90° , została potwierdzona w wyniku pomiarów intensywności linii dyfrakcyjnych. Wykazały one, że najlepszą korelację wyników uzyskanych eksperymentalnie z wynikami obliczonymi

teoretycznie osiąga się stosując zaproponowane wartości współrzędnych.

Analiza warstwowych modeli struktury węglików wykazała, że w wyniku określonych przemieszczeń poszczególnych warstw możliwe jest utworzenie błędów ułożenia i mikrobliźniaków. Energię potrzebną do utworzenia tego typu defektów, określoną na podstawie oceny zmian położeń atomów występujących w otoczeniu triad uznano za bardzo małą. Potwierdzeniem prawidłowości przyjętego modelu jest częste występowanie bardzo licznych płaskich błędów struktury, obserwowanych w kryształach rzeczywistych obok obszarów o strukturze idealnej.

W wyniku analizy modelu warstwowego stwierdzono, że płaszczyzny błędów ułożenia oraz płaszczyzny bliźniakowania węglików krystalizujących w sieci ortorombowej są identyczne. Są to płaszczyzny $\{110\}$, w których wektor błędu $\bar{R} = (a_0 \pm b_0)/2$. W strukturze węglików trygonalnych występowanie mikrobliźniaków jest wykluczone. Błędy ułożenia mogą występować w płaszczyznach $\{10.0\}$ z wektorem błędu:

$$\bar{R}_{(01.0)} = \frac{\bar{a}_T}{2},$$

$$\bar{R}_{(10.0)} = \frac{\bar{b}_T}{2},$$

$$\bar{R}_{(11.0)} = \frac{\bar{a}_T + \bar{b}_T}{2}.$$

Jednakowa orientacja triad w komórce elementarnej węglików heksagonalnych (typu Ru_7B_3) wyklucza możliwość występowania płaskich defektów strukturalnych.

Wymienione możliwości utworzenia błędów struktury nie wyczerpują wszystkich przypadków. Są one najbardziej prawdopodobne ze względu na wielkość wektora błędu \bar{R} . W analizowanych typach struktur wyróżnić można bowiem inne kierunki i płaszczyzny krystalograficzne, w których występuje charakterystyczna budowa warstw, lecz ze zmienionymi odległościami między środkami symetrii triad.

Teoretycznie możliwe płaszczyzny błędów w węglkach ortorombowych określono jako: $\{130\}$, $\{150\}$, $\{170\}$ itp. Wielkości wektora błędu leżącego w tych płaszczyznach wynoszą:

$$\bar{R}_{\{130\}} = \frac{3\bar{a}_0 + \bar{b}_0}{2},$$

$$\bar{R}_{\{150\}} = \frac{5\bar{a}_0 + \bar{b}_0}{2},$$

$$\bar{R}_{\{170\}} = \frac{7\bar{a}_0 + \bar{b}_0}{2} \text{ itp.}$$

W sieci węglików trygonalnych dodatkowe płaszczyzny błędów są następujące: $\{11.0\}$, $\{12.0\}$, $\{13.0\}$ itp. Odpowiadające wielkości wektora błędu wynoszą:

$$\bar{R}_{\{11.0\}} = \frac{\bar{a}_T}{2} \sqrt{3},$$

$$\bar{R}_{\{12.0\}} = \frac{\bar{a}_T}{2} \sqrt{7},$$

$$\bar{R}_{\{13.0\}} = \frac{\bar{a}_T}{2} \sqrt{13} \text{ itp.}$$

Występowanie wymienionych płaszczyzn błędów w strukturze węglików ortorombowych potwierdziła analiza śladów.

Badania rentgenograficzne igieł węglików nie pozwalają na jednoznaczne określenie typu ich struktury. Wskazano na możliwości interpretacji wynikające z analizy przekrojów obrazów sieci odwrotnych, obserwowanych na cienkich foliach w mikroskopie elektronowym. W wyniku analizy intensywności refleksów dyfrakcyjnych wykazano, że zasadnicze różnice występują w obrazach nieparzystych stref Lauego pasa $[001]$. Obrazy te mogą stanowić podstawę do jednoznacznego określenia typu sieci analizowanych obszarów węglików. W wyniku analizy obrazów sieci odwrotnych kryształów węglików określono typy węzłów, które ulegają rozmyciu wskutek nieuporządkowanego rozłożenia płaskich błędów struktury. W sieci ortorombowej są to węzły dyfrakcyjne odpowiadające płaszczyznom (hkl) , dla których suma wskaźników $h + k$ jest nieparzystą. W węglikach o sieci trygonalnej są to węzły dyfrakcyjne, dla których wskaźniki h , k lub $h + k$ są nieparzyste. Węzły sieci odwrotnej węglików heksagonalnych, odpowiadające komórce elementarnej typu Ru_7B_3 , nie ulegają rozmyciu. W rozkładzie intensywności refleksów dyfrakcyjnych rozłożonych wzdłuż kierunków smug dyfuzyjnych, zawarte są informacje o sposobie ułożenia warstw w kryształach.

Na podstawie analizy teoretycznych rozkładów refleksów na obrazach dyfrakcyjnych pierwszej strefy Lauego pasa $[001]$ węglika ortorombowego, zawierającego częściowo uporządkowane płaskie defekty strukturalne wykazano, że powodują one pojawienie się lokalnych maksimów intensywności na smugach dyfuzyjnych w połowie odległości między refleksami sieci heksagonalnej typu Ru_7B_3 , wzdłuż jednego z kierunków $\langle 110 \rangle^*$. Porównanie wyników obliczeń intensywności tych smug z rozkładem inten-

sywności smug obserwowanych na obrazach dyfrakcyjnych kryształów węglików rzeczywistych pozwala na szacunkową ocenę udziału błędów ułożenia i mikrobliźniaków w strukturze kryształów.

Obserwacje mikroskopowe cienkich folii oraz obrazów dyfrakcyjnych wykazały zgodność z wynikami analizy teoretycznej modeli kryształów zawierających płaskie wady struktury. Przede wszystkim potwierdzono możliwość określenia struktury niewielkich obszarów węglików metodą obserwacji rozkładu refleksów dyfrakcyjnych w pierwszej strefie Lauego pasa [001]. Wykazano również zgodność między określonymi teoretycznie i doświadczalnie płaszczyznami bliźniakowania, płaszczyznami błędów ułożenia, wektorami błędów oraz dodatkowymi płaszczyznami błędów.

Uporządkowanie w rozłożeniu błędów ułożenia i mikrobliźniaków powoduje utworzenie nowych komórek elementarnych o zmienionej symetrii i parametrach sieciowych określanych jako politypy. Stwierdzono, że ich strukturę można opisać wykorzystując klasyczne zapisy stosowane do opisu struktur o gęstym ułożeniu atomów. Identyfikacji struktur tych politypów można dokonać na podstawie porównania intensywności refleksów dyfrakcyjnych określonych doświadczalnie i obliczonych teoretycznie oraz analizy symbolu Hägga, opisującego sekwencję ułożenia warstw. Politypy węglika ortorombowego typu M_7C_3 mogą krystalizować w sieciach ortorombowych należących do grup przestrzennych $Pcab$, $P2_1ab$ i $Pc2_1b$ oraz jednoskośnych należących do grup przestrzennych $P2_1/b$ i Pb . W badanych stopach występują politypy węglika ortorombowego M_7C_3 , w których liczby warstw w komórkach elementarnych wynoszą: 2, 3, 4, 6, 8, 9 i 12 i mają parametry krystalograficzne zestawione w tabeli 10.

Wszystkie zbadane politypy zbudowane są z bloków nie wykazujących obecności płaskich wad sieciowych. Budowa krystaliczna tych bloków jest określona charakterystycznym ułożeniem trzech kolejnych warstw; co odpowiada występowaniu jednowarstwowej struktury ortorombowej, oznaczonej symbolem 10 lub dwuwarstwowej struktury ortorombowej o symbolu 20.

W rezultacie wszystkie politypy ortorombowe węglika M_7C_3 można podzielić na cztery grupy strukturalne:

Grupa I: politypy złożone z bloków o strukturze 10 rozdzielonych błędami ułożenia. Są to politypy oznaczone symbolami 21, 31, 41, 51 i 4131.

Grupa II: politypy złożone z bloków o strukturze 10 wykazujących orientację bliźniaczą. Są to politypy 22, 32, 33, 42 i 44.

Grupa III: politypy złożone z bloków o strukturze 20 rozdzielonych błędami płaskimi, np. polityp 2111.

Grupa IV: politypy mieszane złożone z bloków o strukturze 10 i 20, np. polityp 32211111.

Należy sądzić, że występowanie wymienionych typów struktur politypów spowodowane jest lokalnymi zmianami ich składu chemicznego w trakcie krystalizacji. Informacje zawarte w pracach [16,26,28,31,66] wskazują bowiem na możliwość podstawienia atomów żelaza w miejsce atomów chromu, co powoduje zmniejszenie jego zawartości na powierzchni kryształu w stosunku do części środkowej. Na przekroju poprzecznym obserwowanych węglików należałoby więc oczekiwać regularnych zmian struktury. W grupie badanych stopów przypuszczenie to nie zostało potwierdzone, bowiem obszary o strukturze idealnej, jak i wykazujące różny stopień zdefektowania, były rozmieszczone w sposób nieregularny. Uwzględnienie założenia Vermy i Krishny [44] o identycznym składzie chemicznym politypów i struktury podstawowej sugeruje hipotezę o zmiennej zawartości pierwiastków węglilotwórczych oscylującej, w badanych politypach, wokół wartości średniej. Należy nadmienić, że skład chemiczny oraz warunki krystalizacji stopów użytych do badań zostały dobrane tak, aby umożliwić doświadczalną weryfikację prawidłowości opisu teoretycznych modeli powstawania płaskich wad strukturalnych. Wydaje się, że uzyskane wyniki stanowią tego potwierdzenie.

Próby jakościowej oceny wpływu szybkości wzrostu kryształów na ich strukturę dokonano w tej sposób, że zmieniano szybkość stygnięcia warstw napawanych. Uzyskane wyniki sugerują, że wzrost szybkości krystalizacji prowadzi do zwiększenia częstości występowania i różnorodności obserwowanych struktur. Ocena częstości występowania politypów, oparta na określeniu częstości uzyskiwania określonych typów obrazów dyfrakcyjnych, nie może być zastosowana do obszarów nieuporządkowanych, różniących się stopniem zdefektowania. Nie można więc jednoznacznie określić wpływu szybkości krystalizacji na zmianę udziału obszarów nieuporządkowanych w objętości krystalizujących węglików. W celu prowadzenia dalszych badań należałoby więc opracować odpowiednie technologie przygotowania preparatów węglików, pozwalające na kontrolowanie warunków ich krystalizacji i składu chemicznego.

Przedstawiona metoda identyfikacji politypów może być stosowana w badaniach innych faz o strukturze złożonej, o niewielkiej liczbie warstw w komórkach elementarnych. W strukturach o większej liczbie warstw, ze względu na wymaganą zdolność rozdzielczą, należałoby stosować metody pozwalające na dokładniejsze porównywanie intensywności względnej refleksów. Dodatkowe informacje dotyczące budowy węglików można byłoby uzyskać stosując wysokorozdzielczą mikroskopię elektrono-

wą, elektroniczny system przetwarzania obrazu oraz technikę obrazów sieci [81,82], ułatwiającą analizę obserwowanych obszarów.

6. WNIOSKI

Na podstawie uzyskanych w pracy wyników sformułowano następujące wnioski:

1. Węglik typu M_7C_3 krystalizują przede wszystkim w sieci ortorombowej o następujących parametrach sieciowych:

$$a = 0,6979 \text{ nm}, \quad b = 1,2088 \text{ nm}, \quad c = 0,4495 \text{ nm}.$$

W zależności od składu chemicznego oraz warunków krystalizacji występują również węgliki o sieci trygonalnej:

$$a = 1,3958 \text{ nm}, \quad c = 0,4495 \text{ nm},$$

oraz sieci heksagonalnej o parametrach:

$$a = 0,6979 \text{ nm}, \quad c = 0,4495 \text{ nm}.$$

2. Sieci węglików ortorombowych, trygonalnych i heksagonalnych są odpowiednio uporządkowanymi wariantami hipotetycznej komórki elementarnej typu Ru_7B_3 z odpowiednią orientacją triad.

3. Przedstawiona hipoteza o identycznych odległościach między atomami węgla i metali w narożach graniastosłupów tworzących triady została potwierdzona wynikami doświadczalnymi.

4. W strukturze badanych węglików, w wyniku określonych przemieszczeń poszczególnych warstw, możliwe jest tworzenie błędów ułożenia i mikrobliźniaków. Energia potrzebna do utworzenia tego typu defektów jest bardzo mała. Istnieje zgodność między określonymi teoretycznie i doświadczalnie płaszczyznami bliźniakowania, płaszczyznami błędów ułożenia, wektorami błędów oraz dodatkowymi płaszczyznami błędów.

5. Uporządkowane przesunięcie warstw w zaproponowanym modelu struktury powoduje utworzenie politypów. Istnieje zgodność między określonymi teoretycznie i doświadczalnie parametrami tych struktur.

6. Analiza położenia oraz intensywności określonych refleksów dyfrakcyjnych w przekrojach sieci odwrotnych nieparzystych stref Lauego pasa [001] może stanowić podstawę do jednoznacznego określenia typu sieci oraz parametrów badanych struktur.

7. Informacje o sposobie ułożenia warstw w kryształach węglików zawarte są w rozkładzie intensywności refleksów dyfrakcyjnych, rozłożonych wzdłuż kierunków smug dyfuzyjnych. Porównanie wyników obliczeń intensywności tych smug z rozkładem intensywności smug obserwowanych na obrazach dyfrakcyjnych kryształów węglików rzeczywistych pozwala na szacunkową ocenę udziału błędów ułożenia i mikrobliźniaków w strukturze kryształów.

8. W badanych węglkach ortorombowych występuje 13 politypów, które można podzielić na cztery grupy złożone z bloków o strukturach 10 i 20, rozdzielonych błędami ułożenia lub wykazującymi orientację bliźniaczą.

9. Uzyskane wyniki badań sugerują, że obserwowane struktury i błędy w ułożeniu warstw powstają podczas wzrostu kryształów, a zwiększenie szybkości krystalizacji powoduje zwiększenie częstości i różnorodności obserwowanych struktur.

10. Przedstawiona metoda identyfikacji struktur politypów może być stosowana w badaniach innych faz o strukturze złożonej o niewielkiej liczbie warstw w komórkach elementarnych. Dla struktur o większej liczbie warstw należałoby stosować metody pozwalające na dokładniejsze porównywanie intensywności względnej refleksów dyfrakcyjnych.

LITERATURA

- [1] WESTGREN A., De trigonala krom - och mangankarbidernas kristallbyggnad och sammansattning, Jernkontorets Annaler, Haft 6, 118, 1935, 231-240.
- [2] HAGG G., Gesetzmässigkeiten im Kristallbau bei Hydriden, Boriden, Carbiden und Nitriden der Übergangselemente, Z. f. Physikalische Chemie, Abt. B 12, 1931, 33-56.
- [3] GOLDSCHMIDT H.J., The structure of carbides in alloy steels, Trans. J.I.S.I., 160, 1948, 345-361.
- [4] ROUAULT M.A., HERPIN P., FRUCHART M.R., Etude cristallographique des carbures Cr_7C_3 et Mn_7C_3 , Ann. Chim. 5, 1970, 461-470.
- [5] NAKAGURA S., OKETANI S., Structure of transition metal carbides, Trans. J.I.S.I., 8, 1968, 265-292.
- [6] KUO K., Carbides in chromium, molybdenum and tungsten steels, Trans. J.I.S.I., 173, 1953, 363-375.
- [7] KUO K., Carbide precipitation in tungsten - chromium steels below 700 C, Trans. J.I.S.I., 185, 1957, 297-303.
- [8] BEECH J., WARRINGTON D.H., M_7C_3 to $M_{23}C_6$ transformation in chromium containing alloys, Trans. J.I.S.I., 204, 1966, 460-468.
- [9] ROLAND T.M.F., BODSWORTH C., Changes in mechanical properties during the fourth - stage tempering of chromium steels, Trans. J.I.S.I., 203, 1965, 252-259.
- [10] SCHAW S.W.K., QUARRELL A.G., The formation of carbides in low - carbon chromium - vanadium steels at 700°C, Trans. J.I.S.I., 185, 1957, 10-22.

- [11] SEAL A.K., HONEYCOMBE R.W.K., Carbide precipitation in several steels containing chromium and vanadium, *Trans. J.I.S.I.*, 188, 1958, 9-15.
- [12] INOUE A., ARAKAWA S., MASUMOTO T., In situ transformation of cementite to M_7C_3 and internal defect of M_7C_3 in high carbon - chromium steel by tempering, *Trans. J.I.M.*, 19, 1978, 11-17.
- [13] INOUE A., MASUMOTO T., Carbide reactions ($M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$) during tempering of rapidly solidified high carbon Cr - W and Cr-Mo steels, *Metallurgical Transactions A*, 11 A, 1980, 739-747.
- [14] WESTGREN A., PHRAGMEN G., Den kromkarbidens kristallbyggnad och sammansättning, *Kgl. Svenska Vetenskapsakad, Handl.* III, 2, 1926, 5.
- [15] ARONSSON B., The crystal structure of Ru_7B_3 , *Acta Chemica Scandinavica*, 13, 1959, 109-114.
- [16] DRZENIEK H., LUGSCHEIDER E., Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Struktur von mit Fulldrahtelektroden auf Eisen-Chrom-Kohlenstoff-Basis metalllichtbogengeschweissten Auftragungen, *Schweissen und Schneiden*, 35, 1983, Heft 8, 362-365.
- [17] PEARCY J.T.H., Examination of M_7C_3 carbides in high chromium cast irons using thin foil transmission electron microscopy, *Journal of Materials Science Letters*, 2, 1983, 428-432.
- [18] DUDZIŃSKI W., MORNIROLI J.P., GANTOIS M., Stacking faults in chromium, iron and vanadium mixed carbides of the type M_7C_3 , *Journal of Material Science*, 15, 1980, 1387-1401.
- [19] MORNIROLI J.P., GANTOIS M., Etude microstructurale de carbures M_7C_3 , *J. Appl. Cryst.*, 16, 1983, 1-10.
- [20] BOUCHAUD J.P., FRUCHART R., Structure pseudohexagonale du carbure de manganese Mn_7C_3 , *C.R., Acad. Sc. Paris*, 259, 1964, 160-161.
- [21] BOUCHAUD J.P., Etude structurale des carbures de manganese. *Ann. Chim.*, 2, 1967, 353-366.
- [22] HERBSTEIN F.H., SNYMAN J.A., Identification of Eckstrom - Adcock iron carbide as Fe_7C_3 , *Inorg. Chem.*, 6, 1964, 894-896.
- [23] MORNIROLI J.P., DUDZIŃSKI W., GANTOIS M., Microstructural study of M_7C_3 carbides, W: Węgliki, azotki, borki, II Międzynarodowa Konferencja, Poznań-Koźobrzeg 1981, 131-142.
- [24] BAUER-GROSSE E., MORNIROLI J.P., Le CAER G., Etude des défauts de structure dans le carbure de fer metastable " Fe_7C_3 " forme lors de la cristallisation d'alliages amorphes fer carbone, *Acta Met.*, 29, 1981, 1983-1992.
- [25] ARONSSON B., RUNDQVIST S., Structural features of some phases related to cementite, *Acta Cryst.* 15, 1962, 878-882.

- [26] GŁOWACKI Z., Wpływ temperatury i czasu austenitizowania na węgliki stali chromowych, *Hutnik*, XXXV, 1968, 10, 465-471.
- [27] GŁOWACKI Z., KALUBA W., NIEMCZURA Z., Wybrane reakcje węglików chromowych. Reakcja perytektoidalna w stalach chromowych. Kinetyka, morfologia i mechanizm powstawania chromowych warstw węglkowych, PWN, Warszawa 1981.
- [28] BENZ R., ELLIOT J.F., CHIPMAN J., Thermodynamics of the carbides in the system Fe-Cr-C, *Metall. Trans.*, 5, 1974, 2235-2243.
- [29] MARATRAY F., Contribution a l'etude du systeme Fe-Cr-C. Influence du molybdene, *Mem. Sc. Rev. Metall.*, LXVIII, 1971, 2, 67-74.
- [30] GŁOWACKI Z., BAER J., Influence of chromium contents on Curie point in synthetic carbide $(Cr,Fe)_7C_3$, *Trans. J.I.S.I.*, 204, 1966, 1033-1034.
- [31] DYSON D.J., ANDREWS K.W., Carbide M_7C_3 and its formation in alloy steels, *Trans. J.I.S.I.*, 207, 1969, 208-219.
- [32] LASSUS M., RIVIERE R., MONNIER G., Sur la structure et l'evolution des parametres cristallins de la solution solide $(Cr,Fe)_7C_3$, *C.R. Acad.Sc. Paris*, 264c, 1967, 1057-1060.
- [33] HETMAŃCZYK M., WOŹNICA H., BARCİK R., Oddziaływanie czynników strukturalnych w procesie pęknięcia stali narzędziowej, *Prace IV Konferencji Mikroskopii Elektronowej Ciała Stałego*, Gliwice-Wisła 1975, 329-332.
- [34] CIEŚLAK Ł., MANDZIEJ S., MARCINIĄK J., Wpływ odkształcenia i warunków wyżarzania na przemiany fazowe w stali zaworowej H10S2M, IX Konferencja Metaloznawcza, Kraków-Krynica 1977, 344-348.
- [35] CIEŚLAK Ł., MARCINIĄK J., MANDZIEJ S., Przemiana węglika $M_{23}C_6$ w M_7C_3 w stali zaworowej H10S2M, *Prace V Konferencji Mikroskopii Elektronowej Ciała Stałego*, Warszawa-Jadwisin 1978, 257-260.
- [36] KOWALSKI M., DUDZIŃSKI W., Mikrostruktura węglików $(Cr,Fe)_7C_3$, XI Konferencja Metaloznawcza, Częstochowa 1983, 283-288.
- [37] FRANK F.C., KASPER J.S., Complex alloy structures regarded as sphere packings. I. Definitions and basic principles. *Acta Crystallographica*, 11, 1958, 184-190.
- [38] FRANK F.C., KASPER J.S., Complex alloy structures regarded as sphere packings. II. Analysis and classification of representative structures, *Acta Crystallographica*, 12, 1959, 483-499.
- [39] SCHMITT B., Les defaults de structure dans la cementite, *These de Docteur es-Sciences Physiques*, E.N.S.M.I.M., Nancy 1971.
- [40] HIRSCH P.B., HOWIE A., NICHOLSON R.B., PASHLEY D.W., WHELAN M.J., *Electron microscopy of thin crystals*, Butterworths, London 1965.
- [41] GEVERS R., On the dynamical theory of electron transmission microscope images of dislocations and stacking faults, *Phys. Stat. Sol.* 3 1963, 415.

- [42] SAADA G., Microscopie electronique des lames minces cristallines, Masson et Cie, Paris 1966.
- [43] HMG G., Some notes on MX_2 layer lattices with close-packed X atoms, Arkiv. For. Kemi. Mineralogi Och Geologi, 16 B, 1943, 1-6.
- [44] VERMA A.R., KRISHNA P., Polymorphism and polytypism in crystals, Wiley, New York 1966.
- [45] ŻDANOW G.S., The numerical symbol of close-packing of spheres and its application in the theory of close-packings, Comt. Rend. Acad. Sci. URSS, 48, 1945, 43.
- [46] RAMSDELL L.S., Studies on silicon carbide, Am. Mineralogist, 32, 1947, 64-82.
- [47] OTT H., Die Gitterstruktur des Karborunds SiC , Z. Krist. 61, 1925, 515-531.
- [48] FRANK F.C., The growth of carborundum, dislocations and polytypism, Phil. Mag., 42, 1951, 1014-1021.
- [49] PAULING L., Nature of chemical bond, Cornell Univ. Press. Ithaka 1945.
- [50] WYCKOFF R.W.G., Crystal structures, I. Interscience Publishers, New York 1948.
- [51] JAGODZIŃSKI H., Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen, I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus den Röntgenintensitäten, Acta Cryst. 2, 1949, 201-207.
- [52] MICHALIK J., Wpływ prędkości krzepnięcia stopów typu Fe-Cr-C na ich strukturę oraz własności, praca nie publikowana Instytutu Technologii Budowy Maszyn Politechniki Wrocławskiej, Swidnica 1980.
- [53] DUDZIŃSKI W., Urządzenie do elektrolitycznego ścieniania cienkich folii metodą strumieniową, praca nie publikowana Instytutu Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1980.
- [54] DUDZIŃSKI W., Urządzenie do ścieniania cienkich folii metodą bombardowania jonowego, praca nie publikowana Instytutu Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1980.
- [55] MORNIROLI J.P., DUDZIŃSKI W., Analiza linii dyfrakcyjnych metodą numeryczną - program IUCA, ENSMIM, Nancy 1978, praca nie publikowana.
- [56] ZIAJA J., Wariacyjna analiza linii dyfrakcyjnych - program WALD, praca nie publikowana Instytutu Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1981.

- [57] BELK J.A., Electron microscopy and microanalysis of crystalline materials, Applied Science Publishers Ltd, London 1979.
- [58] MORNIROLI J.P., DUDZIŃSKI W., Korekcja wyników mikroanalizy przeprowadzonej za pomocą mikrosondy - program ZAF, ENSMIM, Nancy 1978, praca nie publikowana.
- [59] DUDZIŃSKI W., KOWALSKI M., Obliczanie teoretycznej intensywności promieniowania rentgenowskiego - program WSKR 1, praca nie publikowana Bibl. Instytutu Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1979.
- [60] KOWALSKI M., DUDZIŃSKI W., Obliczenia teoretycznej intensywności smug dyfuzyjnych na dyfraktogramach elektronowych - program DIFLIN praca nie publikowana Bibl. Instytutu Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1982.
- [61] KOWALSKI M., DUDZIŃSKI W., Obliczanie teoretycznych intensywności refleksów dyfrakcyjnych dla określonych typów politypów węgla ortorombowego M_7C_3 - program DIFLIN 1, praca nie publikowana Bibl. Instytutu Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1982.
- [62] DUDZIŃSKI W., BOCK J., BERGLIER A., Rozwiązywanie dyfraktogramów elektronowych metodą numeryczną, VI Konferencja Mikroskopii Elektronowej Ciała Stałego, Krynica 1981, 100-103.
- [63] KOWALSKI M., DUDZIŃSKI W., Obliczanie teoretycznych złożań dyfrakcji elektronowych metodą numeryczną - program KATDYF, raport PRE nr 10 Instytutu Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1982.
- [64] DUDZIŃSKI W., BERGLIER A., Projekcja stereograficzna płaszczyzn i kierunków krystalograficznych na dowolną płaszczyznę projekcji - programy PSWP, PSZP, PSZK, praca nie publikowana, Bibl. Instytutu Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1980.
- [65] TARAN N.V., NOVIK V.I., NESTORENKO A.M., TEREŃTIEW V.T., Structure of Fe-Cr carbide crystals $(Cr,Fe)_7C_3$, Dopov. Akad. Nauk Ukrain. RSR., 9A, 1973, 851-855.
- [66] WOODYATT L.R., KRAUSS G., Iron-chromium-carbon system at $870^{\circ}C$, Metallurgical Transactions A, 7A, 1976, 983-989.
- [67] CULLITY B.D., Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich, PWN, Warszawa 1964.
- [68] International Tables for X-ray Crystallography, vol. IV, Revised and Supplementary Tables, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- [69] TRZEBIATOWSKI W., ŁUKASZEWICZ K., Zarys rentgenograficznej analizy strukturalnej, Wyd. Górniczo-Hutnicze, Katowice 1960.

- [70] BOKIJ G.B., PORAJ-KOŠIĆ M.A., Rentgenostrukturnyj analiz, t. I, Izd. Moskovskogo Universiteta, Moskva 1964.
- [71] International Tables for X-ray Crystallography, vol. 1, Symmetry Groups, Kynoch Press, Birmingham 1952.
- [72] GUINIER A., Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod, Paris 1956.
- [73] TANNER L.E., Diffraction contrast from elastic shear strains due to coherent phases, Phil. Mag., 14, 1966, 114-130.
- [74] REIMER L., Transmission electron microscopy, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York-Tokyo 1984.
- [75] RYMER T.B., Electron diffraction, Methuen, London 1970.
- [76] GEVERS R., Application of electron diffraction. Electron microscopy in material science, Academic Press, U. Valdré, New York 1972.
- [77] ANDREWS K.W., DYSON D.J., KEOWN S.R., Interpretation of electron diffraction patterns, Hilger and Watts, London 1967.
- [78] KAY D.H., Techniques for electron microscopy, Blackwell Scientific Publications, Oxford 1965.
- [79] CRAWFORD E.S., JEFFERSON D.A., THOMAS J.M., Electron microscope and diffraction study of polytypism in stilpnomelane, Acta Cryst., A 33, 1977, 548-553.
- [80] DUDZIŃSKI W., KOWALSKI M., 9M and 12M polytypes of orthorhombic M_7C_3 carbides, Roc. Ninth European Crystallographic Meeting, Torino 1985.
- [81] JEPPE N.W., The direct identification of stacking sequences in silicon carbide polytypes by high-resolution electron microscopy, Acta Cryst., A 35, 1979, 916-923.
- [82] RINALDI R., WENK H.R., Stacking variations in cancrinite minerals, Acta Cryst., A 35, 1979, 825-828.

Praca wpłynęła do Redakcji 1985-05-22

STRUCTURE DEFECTS IN THE CARBIDES OF THE TYPE M_7C_3

The results of investigations concerning some aspects of structure defects in crystalline lattices of the carbides of the type M_7C_3 are presented. The structure of these carbides was described using a layer model. The possibilities of formation of planar defects in hexagonal, trigonal and orthorhombic lattices were analysed. It has been shown theoretically these lattices can be identified by using the methods of transmission electron microscopy.

Analysis of the layer models has shown that hexagonal, trigonal and orthorhombic carbides lattices can be considered as suitably ordered variants of a hypothetical "average" elementary cell. A hypothesis saying, that the analysed structures are "perfectly symmetrical". It was confirmed by experimental results obtained by measuring the intensities of diffraction lines.

The microscopic observations of thin foils and electron diffraction patterns carried out in order to determine:

- types of lattices of analysed carbides
- twinning planes and stacking faults planes
- vectors and faults
- extra planes of faults

have shown a good agreement between experimental and theoretically predicted results.

It has been stated that an ordered distribution of the stacking faults and microtwins results in formation of new elementary cells - polytypes. Their structures were identified comparing the intensities of diffraction spots determined experimentally and theoretically and by analysing the Hägg's symbols describing stacking sequences of the layers.

The presence of the orthorhombic carbide M_7C_3 polytypes crystallising in orthorhombic (space groups $Pcab$, $P2_1ab$, $Pc2_1b$) and monoclinic lattices (space groups $P2_1/b$ and Pb) was found. In the elementary cells of these polytypes there are: 2,3,4,5,6,8,9,12 layers, lattice parameters of which are given in table 10.

Verified by Ruta Czaplińska

ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ В КАРБИДАХ ТИПА M_7C_3

Представленные результаты исследований позволяют объяснить некоторые проблемы, связанные с возникновением дефектов структуры в кристаллических решётках карбидов типа M_7C_3 . Структура этих карбидов описана при помощи слоевой модели, проведён также анализ возможности появления плоских структурных дефектов, выступающих в трёх типах их решёток: гексагональной, тригональной и орторомбической. Обнаружена теоретическая возможность их идентификации при помощи методов трансмиссионной электронной микроскопии.

На основе анализа слоевой модели установлено, что решётки тригональных, орторомбических и гексагональных карбидов являются соответственно упорядоченными вариантами гипотетической "средней" элементарной

ячейки. Возникла гипотеза, что анализируемые структуры "совершенно симметричны". Вероятность этой гипотезы подтверждают измерения интенсивности дифракционных линий.

В результате наблюдений электронномикроскопических тонких фолг и электронограмм проведённых для определения:

- типов решёток анализируемых карбидов,
- плоскостей двойникования и плоскостей дефектов упаковки,
- векторов дефектов,
- дополнительных плоскостей дефектов,

установлено согласие полученных результатов с выводами, вытекающими из анализа теоретических моделей кристаллов действительных карбидов.

Было установлено, что порядок в расположении дефектов упаковки и микродвойников приводит к возникновению новых элементарных ячеек-политипов. Идентификация структур этих политипов проведена на основе сравнения интенсивности дифракционных пятен, определяемых экспериментально и вычисленных теоретически, а также на основе анализа символов Хагга, описывающих секвенции расположения слоёв.

Наблюдается появление политипов орторомбического карбида M_7C_3 , кристаллизующих в орторомбических решётках (пространственные группы Pc_{2v} и $Pc2_1$) и в моноклинных решётках (пространственные группы $P2_1/b$ и Pb). Числа слоёв в элементарных ячейках этих политипов равны: 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9 и 12, а их кристаллографические параметры составлены в таблице 10.

SPIS RZECZY

1. Wstęp	5
2. Struktury węglików typu M_7C_3	6
2.1. Struktura trygonalna	7
2.2. Struktura heksagonalna	11
2.3. Struktura ortorombowa	13
2.4. Wady struktury w rzeczywistych kryształach węglików M_7C_3	14
3. Podsumowanie przeglądu literatury. Cel i zakres pracy	15
4. Badania własne	16
4.1. Modele sieci węglików typu M_7C_3	16
4.2. Analiza możliwości powstawania płaskich wad struktury w trzech typach sieci węglików M_7C_3	23
4.2.1. Struktura heksagonalna	23
4.2.2. Struktura trygonalna	25
4.2.3. Struktura ortorombowa	33
4.3. Materiały i metody badań	40
4.3.1. Przygotowanie próbek	40
4.3.2. Techniki eksperymentalne. Metody obserwacji ...	43
4.3.2.1. Przygotowanie próbek do badań mikro- skopowych i mikroanalizy	43
4.3.2.2. Przygotowanie izolatów węglików do badań rentgenograficznych oraz ana- lizy chemicznej	44
4.3.2.3. Metody badań i obserwacji	45
4.4. Wyniki badań za pomocą mikroskopu świetlnego i skanningowego	46
4.5. Wyniki analizy chemicznej i mikroanalizy	46
4.6. Badania rentgenograficzne	48
4.6.1. Obliczenia teoretycznej intensywności refleksów dyfrakcyjnych	49
4.6.2. Model struktury "doskonale symetrycznej" węglika typu M_7C_3	51

4.6.3. Badania metodą obracanego kryształu - metoda Wissenberga	59
4.7. Analiza możliwości identyfikacji typów sieci węglików metodą obserwacji stref Lauego	63
4.7.1. Sieci odwrotne kryształów węglików o strukturze idealnej	63
4.7.2. Obrazy sieci odwrotnych kryształów węglików M_7C_3 zawierających defekty strukturalne	65
4.7.2.1. Węglik trygonalny (grupa przestrzenna $P31c$)	66
4.7.2.2. Węglik ortorombowy (grupa przestrzenna $Pnma$)	68
4.7.2.3. Węglik heksagonalny (grupa przestrzenna $P6_3mc$)	68
4.8. Wyniki badań za pomocą mikroskopu elektronowego	73
4.8.1. Obserwacje płaskich defektów strukturalnych	73
4.8.2. Charakterystyka obserwowanych płaskich defektów struktury	76
4.8.2.1. Określenie typu sieci węglików metodą obserwacji stref Lauego	77
4.8.2.2. Analiza śladów płaszczyzn płaskich defektów strukturalnych	82
4.8.2.3. Określenie wektora błędu \bar{R}	84
4.8.2.4. Dodatkowe płaszczyzny błędów	86
4.8.3. Modyfikacje obrazów dyfrakcyjnych spowodowane obecnością płaskich defektów strukturalnych	88
4.8.3.1. Smugi dyfuzyjne	88
4.8.3.2. Refleksy dodatkowe	90
4.9. Analiza rozkładu intensywności refleksów wzdłuż smug dyfuzyjnych	92
4.9.1. Symetria i grupy przestrzenne politypów	93
4.9.2. Czynniki struktury politypów węglika ortorombowego	94
4.9.3. Intensywność refleksów dyfrakcyjnych	96
4.9.4. Identyfikacja politypów ortorombowych węglika M_7C_3	98
4.10. Wyniki obserwacji politypów	99
4.10.1. Politypy dwuwarstwowe	99
4.10.2. Politypy trójwarstwowe	102
4.10.3. Politypy czterowarstwowe	104
4.10.4. Politypy pięciowarstwowe	105

4.10.5. Politypy sześciowarstwowe	111
4.10.6. Politypy ośmio-, dziewięcio- i dwunasto- warstwowe	115
4.11. Rozkład intensywności wzdłuż smug dyfuzyjnych kryształów zawierających nieuporządkowane błędy ułożenia i mikrobliźniaki	117
5. Podsumowanie wyników badań	120
6. Wnioski	125
Literatura	126

CONTENTS

1. Introduction	5
2. Structures of carbides of the type M_7C_3	6
2.1. Trigonal structure	7
2.2. Hexagonal structure	11
2.3. Orthorombic structure	13
2.4. Defects of structure in real crystals of M_7C_3 -type ¹ carbides	14
3. Conclusions from the review of literature. Purpose and scope of the paper	15
4. The author's investigations	16
4.1. Models of lattices of M_7C_3 -type carbides	16
4.2. Analysis of the possibilities of formation of planar structural defects in three types of lattices of M_7C_3 -type carbides	23
4.2.1. Hexagonal structure	23
4.2.2. Trigonal structure	25
4.2.3. Orthorombic structure	33
4.3. Material and methods of investigations	40
4.3.1. Preparation of samples	40
4.3.2. Experimental techniques. Methods of observations	43
4.3.2.1. Preparation of samples for microscopic observations and microanalysis	43
4.3.2.2. Preparation of carbide isolates for X-ray examinations and chemical ana- lysis	44
4.3.2.3. Methods of investigations and observa- tions	45

4.4. Results of investigations with the help of light and scanning microscopes	46
4.5. Results of chemical analysis and microanalysis	46
4.6. X-ray examinations	48
4.6.1. Calculations of theoretical intensity of diffraction spots	49
4.6.2. Model of "perfectly symmetric" structure of M_7C_3 -type carbide	51
4.6.3. Investigations by Weissenberg's method	59
4.7. Analysis of the identification possibilities of the types of carbide lattices by the observations of Laue zones	63
4.7.1. Reciprocal lattices of the carbide crystals of ideal structures	63
4.7.2. Images of reciprocal lattices of M_7C_3 -type carbide crystals containing structural defects ...	65
4.7.2.1. Trigonal carbide (spatial group P31c)	66
4.7.2.2. Orthorhombic carbide (spatial group Pnma)	68
4.7.2.3. Hexagonal carbide (spatial group $P6_3mc$)	68
4.8. Results of electron microscope investigations	73
4.8.1. Observations of planar structural defects	73
4.8.2. Characteristic of the observed planar structural defects	76
4.8.2.1. Determination of the type carbide lattice by observations of Laue zones ...	77
4.8.2.2. Analysis of traces of planes of planar structural defects.....	82
4.8.2.3. Determining of the error vector \bar{R}	84
4.8.2.4. Additional planes of errors	86
4.8.3. Modifications of diffraction patterns caused by the presence of planar structural defects	88
4.8.3.1. Diffusion streaks	88
4.8.3.2. Additional reflections	90
4.9. Analysis of intensity distribution of reflections along diffusion streaks	92
4.9.1. Symmetry and spatial groups of polytypes	93
4.9.2. Factor affecting the orthorhombic carbide structure	94
4.9.3. Intensity of diffraction reflections	96
4.9.4. Identification of orthorhombic carbide M_7C_3 polytypes	98

4.10. Results of observations of polytypes	99
4.10.1. Two-layer polytypes	99
4.10.2. Three-layer polytypes	102
4.10.3. Four-layer polytypes	104
4.10.4. Five-layer polytypes	105
4.10.5. Six-layer polytypes	111
4.10.6. Eight-nine-and twelf-layer polytypes	115
4.11. Intensity distribution along diffusion streaks of crystals containing non-ordered stacking faults and microtwins	117
5. Results	120
6. Conclusions	125
7. References	126

PRACE NAUKOWE INSTYTUTU MATERIAŁOZNAWSTWA
I MECHANIKI TECHNICZNEJ
(wydrukowane w latach 1980—1985)

Nr 38, <i>Studia i Materiały nr 25, Wybrane problemy wibropęzania i zmęczenia tworzyw sztucznych</i> , Wrocław 1980	18,—
Nr 39, <i>Studia i Materiały nr 26, Mechanika pękania III</i> , Wrocław 1983	72,—
Nr 40, <i>Monografie nr 12, M. Nowak, Badanie wytrzymałości zmęczeniowej rur z tworzyw sztucznych</i> , Wrocław 1980	24,—
Nr 42, <i>Monografie nr 14, J. Deja, B. Kuźnicka, W. Oświęcimski, O możliwościach oceny stanu granicznego materiałów w płaskim stanie naprężeń zmęczeniowych</i> , Wrocław 1980	20,—
Nr 43, <i>Monografie nr 15, R. Zuchowski, Zmęczenie cieplne metali i elementów konstrukcji</i> , Wrocław 1981	68,—
Nr 44, <i>Monografie nr 16, M. Kulisiewicz, Konstrukcja metod identyfikacji dla wybranych skutków nieliniowych modeli dynamicznych układów mechanicznych</i> , Wrocław 1985	150,—

BIBLIOTEKA
Politechniki Wrocławskiej

A 4128 I

1986 nr 17/45

Subscription rates and orders should be adressed to:

"ARS POLONA"

Krakowskie Przedmieście 7, 00-068 Warszawa, Poland

or OR PAN, 00-901 Warszawa, PKiN, POLAND

Bank account number: NBP, VIII OM Nr 1550-6-81574 Warszawa/Poland

Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej

ma stale na składzie Księgarnia Wr 49

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

oraz Wojewódzka Księgarnia Techniczna

ul. Świdnicka 8, 50-067 Wrocław

ISSN 0324-9565