

КРИСТАЛЛОФИЗИКА И ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ.

С. Т. Конобеевский.

В 1912 году Лауэ впервые получил явление диффракции рентгеновских лучей, воспользовавшись в качестве диффракционной решетки той естественной решеткой, которую представляет собою кристалл. Измерения Лауэ и в особенности Брэггов положили начало анализу внутренней структуры кристалла, который стал рассматриваться, как трехмерная система точек, обладающая определенным периодом по каждому из трех измерений. Такое представление не было новым, оно имело свои корни в теории Браве, который еще в 1848 году высказал мысль о том, что в основе кристалла должна лежать пространственная решетка. Однако новым оказывалось то, что центры пространственной решетки, имевшие в теориях кристаллографов формальное значение, после опытов Брэггов приобрели ясный физический смысл. Эти точки оказывались центрами атомов кристалла.

Дальнейшее развитие точности рентгенографического исследования позволило внести некоторую поправку в эти представления и заставило рассматривать в качестве элементарных частиц решетки не атомы, а ионы.

С другой стороны, современная теория атома, отправляясь от представлений Резерфорда-Бора о планетарном строении атома из электронов, — представлений, получивших подтверждение и опору почти во всех отраслях физики и химии, позволяет учесть те силы, которые должны проявляться между отдельными ионами, а следовательно, и силы, связывающие всю систему частиц кристалла.

Поэтому кристалл может быть рассчитан как механическая система, так как и строение, и внутренние связи его известны. Первая попытка в этом направлении принадлежит Борну и его школе. Борну удалось вычислить внутреннюю энергию ряда кристаллов, строение которых было определено рентгенографическим способом, и показать, что по крайней мере порядок величины внутренней энергии исследованных кристаллов согласуется с данными опыта¹⁾.

¹⁾ См. об этом статью В. Р. Бурсияна. — Электрическая природа молекулярных сил в кристаллах. Усп. Физич. Наук, т. III.

Зависимость величины внутренней энергии кристалла от расстояния между его частицами дает возможность теоретически вывести упругие свойства кристалла; коэффициент упругости, сопротивление разрыву, предельное удлинение и т. д.

Частью эти выводы теории оправдались полностью, например, в случае всестороннего сжатия, частью же они резко расходились с опытом. Особенно резкое противоречие с опытом получалось при вычислении предельной нагрузки для разрыва кристалла, которая в действительности оказывалась в несколько сот раз менее того, что следовало по теории.

Однако А. Ф. Иоффе недавно удалось показать, что, например, для каменной соли, это несоответствие теории и опыта является случайным результатом и происходит от того, что обычно кристалл испытывается не в надлежащих условиях. Производя разрыв столбика каменной соли под водой, Иоффе удавалось увеличивать нагрузку в 150 раз против обычного раньше, чем кристалл разрывался. Таким образом, повидимому, возможно и „упрочнение“ кристалла, по крайней мере, до пределов его теоретической прочности.

Становится очевидным, что результаты, к которым приходит физика кристалла, должны быть с пользой учтены той областью практического знания, которая занимается свойствами твердого вещества как материала, — в первую очередь металлургией.

Мелкокристаллическое строение технического металла не ставит каких-нибудь препятствий для применения к нему методов рентгенографического анализа. Во-первых, исследование пространственной решетки отдельных металлических кристаллов можно производить по методу Лауэ и Брэггов, так как в настоящее время легко получают крупные кристаллы многих (более легкоплавких) металлов, как, например, Zn, Sn, Al, Cu и др.; во-вторых, то же исследование можно произвести по методу Дебая и Шеррера, который состоит в просвечивании рентгеновскими лучами микрокристаллической среды: получающиеся при этом рентгенограммы позволяют легко рассчитать структуру отдельных кристалликов смеси и, следовательно, производить анализ кристаллов металла в его естественном, „техническом“ состоянии.

Теория взаимодействия частиц металла, хотя и не может считаться вполне разработанной, но тем не менее также в состоянии дать некоторые основы для подсчета упругих сил в металлических кристаллах.

Таким образом по отношению к металлическому кристаллу теория стоит в таком же положении, как и ко всякому другому, позволяя вывести его упругие свойства чисто математически из строения его решетки и сил взаимодействия между ионами.

Однако отличие микрокристаллического тела, которым является металл, от отдельного кристалла заключается еще и в том, что, по-

мимо особенностей, которые связаны со строением и силами пространственной решетки отдельных кристаллов, здесь приобретает значение также величина кристалликов, их взаимная ориентировка, часто присутствие не одной, а нескольких кристаллических фаз и пр. Металл является как бы сложно организованной микрокристаллической системой, и эта система в высшей степени чувствительна по отношению к термическим и механическим воздействиям. Именно потому в применении к металлу еще так в ходу выражения, не вполне свободные от антропоморфических представлений, заимствованные из языка биологии: стареться, уставать, отравляться и пр.

Дополнением к анализу металлических кристаллов, рассматриваемых со стороны их внутреннего строения, должно поэтому явиться исследование всей кристаллической массы металла в целом, нахождение закона или выяснение характера размещения в металле составляющих его зерен. Задача эта в отдельных случаях также разрешена методами рентгенографического анализа. Так, определение микрокристаллических структур в металлах, подвергнутых однородной деформации (протяжка, вальцовка), не представляет особых трудностей и может быть доведено до конца.

Тем не менее вопрос о прочности металлов теоретически не охватывается только теорией Борна, анализом их пространственной решетки и анализом микроструктуры. Это связано главным образом с тем, что металл представляет собою тело пластическое и вязкое. Его упругие свойства характеризуются не столько предельной нагрузкой, необходимой для разрыва, сколько пределом совершенной упругости, когда металл начинает течь и в нем появляется остаточная деформация. Это свойство пластичности не связано непосредственно с микрокристаллической структурой металла, оно в еще большей мере принадлежит отдельным металлическим кристаллам.

Механизм деформации металлических кристаллов есть один из существенных вопросов теоретической металлографии. Он важен также и потому, что деформация металлических кристаллов неизменно сопровождается повышением предела упругости, т.-е. ведет к тому, что практически называют упрочнением металла.

В настоящее время существуют на ряду друг с другом две теории, которые пытаются объяснить свойство текучести металла, а вместе с тем и то замечательное явление упрочнения, которое связано с холодной обработкой его. Одна из них усиленно защищается Чокральским (Czochralski), другая предложена Г. Тамманном (Tammann) и его школой.

Теория Чокральского, — так называемая теория искажения (Verlagerungstheorie), — опирается на факты металлографического характера. Исчезновение характерной зернистой структуры металла при сильной механической обработке, отсутствие ясно выраженных фигур вы-

травления на шлифах его и, наоборот, появление волокнистой структуры, например, в вальцованных металлах, служит, по мнению Чокральского, указанием на то, что кристаллическое строение металла в этих случаях испытывает глубокое изменение, и правильное строение пространственной решетки нарушается. Если до деформации кристалла ионы его располагались по прямым линиям, то после нее эти прямые линии изгибаются и переплетаются подобно волокнам древесины¹⁾. Подобное состояние нельзя назвать вполне аморфным, но оно и не есть кристаллическое, поскольку для кристаллического состояния характерна правильная решетка, являющаяся результатом равновесия сил между ионами и соответствующая минимуму потенциальной энергии кристалла.



Рис. 1.

Действительно, в некоторых случаях можно наблюдать, что внутренняя энергия обработанного холодным способом металла изменяется; это обнаруживается, например, в изменении электрохимического потенциала, растворимости, также проводимости и удельного веса металла. Следует, однако, сказать, что изменения эти не настолько велики, чтобы свидетельствовать о том глубоком искажении пространственной решетки, которое, согласно Чокральскому, происходит в металле при вальцовке или протяжке.

Теория Чокральского входит в противоречие с результатами рентгенографического исследования по методу Дебая и Шеррера. Так, при просвечивании даже очень сильно вальцованных пластинок металла всегда наблюдается ясная интерференционная картина в виде ряда колец (см. рис. 1), указывающая на кристаллическое строение металла, при чем только ширина интерференционных колец в иных случаях делается больше, указывая на чрезвычайно сильное размельчение кристалликов. Предложенный Дебаем способ расчета величины кристалликов по расширению интерференционных полос дает для них значение приблизительно 10^{-6} — 10^{-7} . Попытка Чокральского объяснить появление своеобразной лучистой фигуры около центрального пятна (так называемое явление астеризма) в сильно вальцованных пластинках металла или тянутых проволоках отражением рентгеновых лучей на деформированных внутренних гранях кристалла не обоснована с физической точки зрения и базируется главным обра-

¹⁾ См., напр., Czochralski. *Moderne Metallkunde in Theorie und Praxis*. Berlin 1924. Также: *Die Naturwissenschaften*. 1925. №№ 20 и 21.

зом на мало убедительных и поверхностных аналогиях с рентгенограммами от упруго деформированных кристаллов (например пластинок слюды). Мы увидим далее, что это явление гораздо более говорит именно в пользу теории Тамманна, стоящего на противоположной Чокральскому точке зрения.

Теория скольжения (*Gleitungstheorie*), выдвинутая Тамманном и разделяемая большинством физиков, занимающихся вопросами строения металлов, стоит на той точке зрения, что металл и до обработки и после нее является физически одним и тем же телом, сохраняя большинство своих физических свойств и лишь испытывая изменения в своих упругих свойствах. Кристаллическая решетка не деформируется, и изменение формы металлических кристаллов происходит за счет особых скольжений, в которых участвуют отдельные слои кристалла, а при больших степенях деформации — также за счет измельчения крупных кристаллов, разделяющихся на более мелкие части, сохраняющие тем не менее свое нормальное кристаллическое строение.

Существование таких скольжений обнаруживается уже при наблюдении под микроскопом многокристалльных металлов, подвергаемых сжатию; следствием этих скольжений является то, что отдельные зерна металла покрываются рядом параллельных штрихов — каждый из них представляет границу двух соседних слоев, сдвинутых несколько один по отношению другого (рис. 2).



Рис. 2.

Еще более убедительны в этом случае опыты с однокристалльными металлами. Если растягивать однокристалльную проволочку цинка, она покрывается косыми насечками и ясно разделяется на слои, которые, соскальзывая, придают круглой проволочке при дальнейшем растяжении форму плоской ленты.

Весьма существенно при этом то обстоятельство, что сдвиг слоев сопровождается их поворотом, так что деформированную растяжением цинковую палочку уже нельзя считать более одним кристаллом.

Факт скольжения отдельных слоев в металлических кристаллах настолько хорошо известен металлографам, что и Чокральский не считает нужным его отрицать, он указывает только, что сдвиги, подобные описанным, характерны лишь для начальной стадии деформации кристалла, и в дальнейшем на их место приходит новый механизм перемещения ионов, уже не имеющий закономерного характера.

благодаря тому, что ряды сдвигающихся ионов перестают быть прямыми линиями, строение решетки нарушается.

Однако то, что кристаллографически определенные плоскости скольжения сохраняются и при весьма значительном изменении формы металлических кристаллов, доказывает изучение дифракционных рентгенограмм с сильно вальцованных металлических пластинок (см. рис. 3). Здесь можно наблюдать характерное изменение Дебай-Шерреровской картины, заключающееся в том, что кольца, соответствующие определенным внутренним граням микрокристаллов, разделяются на ряд



Рис. 3.

максимумов, имеющих при правильной ориентировке пластинки по отношению к лучу строго симметричное расположение.

При пользовании не монохроматическим, а белым рентгеновским светом можно наблюдать также явление астеризма, которое, однако, уже по одному тому не может быть истолковано в смысле Чокральского, что расположение лучей строго закономерно и симметрично, указывая не на беспорядочное расположение дифракционных центров решетки, но, наоборот, на некоторое статистически упорядоченное размещение отражающих кристаллов в толще металла.

Если Дебай-Шерреровские кольца возникают как следствие равномерного распределения осей микрокристаллов по двум степеням свободы, соответственно вращению около двух взаимно перпендикулярных осей, то рентгенограммы вальцованных металлов указывают, что одна кристаллографически определенная ось во всех кристаллах остается параллельной направлению прокатки металлической пластинки, и вращение микрокристаллов происходит вокруг этой оси¹⁾.

Смысл подобного рода структуры становится понятен, если принять в соображение вероятный механизм сдвигов микрокристаллов при вальцовке. Отдельный кристалл должен разбиваться на множество слоев, повернутых друг относительно друга по правилу винта, причем плоскость скольжения в силу механических условий устанавливается перпендикулярно направлению прокатки. Определяя из рентгенограммы углы, образуемые осью ориентировки с основными гранями

¹⁾ При этом луч, отраженный кристаллографической гранью с определенным значением $\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}$, пересечет соответствующее ей кольцо рентгенограммы Дебай-Шеррера лишь в известных точках, определенных величиной угла, образуемого ею с осью ориентировки. Uspenski u. Konobeevski Zeit. f. Physik. 1923. В. 16. Н. 3, Mark u. Weissenber Zeit f. Phys. 1923. 14.

кристалла, легко узнаем также и индексы плоскости скольжения. В случае, когда рентгенограмма снята на цилиндрической пленке радиуса R , максимумы располагаются по горизонтальным линиям (зоны 1, 2... n порядка) и сумму $h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$ можно вычислить из формулы:

$$\frac{Z^2}{R^2 + Z^2} = \frac{\lambda^2}{a^2} \frac{n}{\sum_{i=3} h_i^2},$$

где Z расстояние максимума 1, 2... n -го порядка от экваториальной линии рентгенограммы, λ — длина волны и a — параметр решетки (в случае правильной системы кристаллов).

Таким способом можно, например, найти, что в кристаллах Al, Cu, Ag и некоторых других металлов, имеющих кубическую решетку с центрированными гранями, плоскость скольжения имеет индексы 211. В кристаллах α -железа плоскостью скольжения служит плоскость ромбического додекаэдра 110 и т. д.¹⁾

Скольжение и поворот слоев в металлических кристаллах не должны непременно сопровождаться разрушением кристалла. Силы сцепления между сдвинутыми частями кристалла сохраняются. В случае простой трансляции дело происходит так, что каждый следующий слой сдвигается относительно предыдущего на целое число периодов решетки, и, следовательно, кристалл изменяет свою форму, оставаясь в то же время одним цельным кристаллом. Подобным способом могут возникать также двойниковые кристаллы, следы которых нередко можно обнаружить на шлифах металлов, испытавших легкую деформацию. Но и трансляция, сопровождаемая поворотом, также должна вести не к разрушению кристалла, а скорее к повышению его механических качеств, так как в силу углового смещения слоев между ними возникают добавочные натяжения, делающие систему более упругой. В этом, по всей вероятности, и следует видеть причину того упрочнения металлов, которое имеет место при холодной обработке их механическим способом.

В результате возникающих между отдельными слоями кристалла натяжений в решетке должны возникать некоторые смещения, конечно, исключительно упругого характера. Изгибая отчасти поверхности скольжения, они могут затруднять дальнейшее скольжение вдоль определенных поверхностей, что при неправильном характере деформации (например, при ковке) ведет к появлению в каждом из кристалликов новых плоскостей скольжения (понятно, эти новые плоскости будут принадлежать к той же группе кристаллографически определенных граней) и, следовательно, к дальнейшему размельчению кристаллитов металла. Повидимому, такими упругими деформациями решетки следует

¹⁾ См. С. Конобеевский. О кристаллической структуре вальцованных пластинок Fe и Ni. Журн. Прикладн. Физики, т. II, вып. 1—2. Москва 1925.

объяснить наблюдавшееся недавно Ф. Аркелем (V. Arkel)¹⁾ на рентгенограммах вольфрамовой проволоки аномальное расширение спектральных линий.

Более редкий случай аномальной интерференционной картины наблюдался автором при исследовании кристаллической структуры вальцованного никеля (рис. 4). Надо думать, впрочем, что в дан-



Рис. 4.

ном случае дело идет не столько о деформации, сколько о том предельном размельчении, когда нормальные условия диффракции в силу приближения металла к аморфному типу уже не имеют места.

Итак, поскольку экспериментальные данные позволяют сделать выбор между двумя теориями, приходится признать точку зрения Тамманна более обоснованной и считать, что наиболее существенную роль в механизме пластической деформации металла играет внутреннее скольжение слоев в металлических кристаллах.

С теоретической стороны явление скольжения еще очень мало освещено. Плоскости скольжения, как они определяются из опыта, не имеют, повидимому, ничего общего с плоскостями спайности, то есть теми плоскостями, по которым кристалл легче всего разрывается. Самое положение их в кристаллической решетке, если рассматривать последнюю, как решетку центров атомов, ничем не выделено. Без сомнения, выбор именно этих плоскостей должен быть связан с определенной ориентировкой электронных орбит в ионах решетки, силовое поле которых мы, конечно, не имеем никаких оснований считать изотропным. Однако пока данных для характеристики этого поля имеется слишком мало.

Так как пластические свойства металла связаны с существованием плоскостей скольжения, то предел упругости для цельного металлического кристалла прямо характеризует величину внутреннего трения при скольжении его слоев, и увеличение этого трения должно, конечно, сопровождаться повышением предела упругости. Подобное явление хорошо известно, оно наблюдается, например, при образовании твердых растворов.

Твердые растворы во многих случаях исследованы рентгенографическим методом. В общем они бывают двух типов.

В одном случае частицы растворенного вещества становятся на место ионов хозяина, образуя род смешанной решетки. Так как

¹⁾ Die Naturwissenschaften, 30. 1925.

эффективный объем частиц растворенного вещества и растворителя различен, то параметр решетки изменяется, хотя все геометрические соотношения в ней сохраняются. Такое изменение легко обнаруживается в виде изменения удельного веса сплава, который, например, в случае мартензита — твердого раствора углерода в α -железе описанного типа — уменьшается пропорционально увеличению процента С.

Спорным является вопрос, распределяются ли частицы растворенного компонента по определенному периодическому закону в решетке растворителя, или они расположены вполне случайно. Тамманн придерживается первой точки зрения, так как по его мнению в ряду некоторых твердых растворов внутренняя энергия кристаллов меняется скачком там, где атомные проценты одного компонента относятся к другому, как $n:8$ (n — целое число) (см. рис. 5).

Однако Броне (Broomé), исследуя рентгенографически подобные кристаллы, не нашла подтверждения взглядам Тамманна, так что, по видимому, нельзя считать, что частицы растворенного вещества распределяются в решетке растворителя в каком-либо определенном порядке.

Вместе с тем весьма возможно, что эти частицы внутри решетки обладают некоторой свободой миграции, по крайней мере при высокой температуре. Это должно объяснять образование из одного и того же сплава то твердых растворов, то изоморфных смесей или, в случае металлов — эвтектики, в зависимости от способа термической обработки.

Примером второго типа твердых растворов может служить аустенит (раствор углерода в γ -железе), в котором, по исследованиям Вестгрена (Westgren)¹⁾ и Веффера (Wever)²⁾, частицы углерода не замещают ионов железа, образующих кубическую решетку с центрированными гранями, но вклиниваются в промежутках между этими ионами, оставляя решетку железных ионов неизменной и лишь несколько раздвигая их. Опыт показывает, что в этом случае изменение плотности в зависимости от увеличения атомного процента углерода выражается также приблизи-

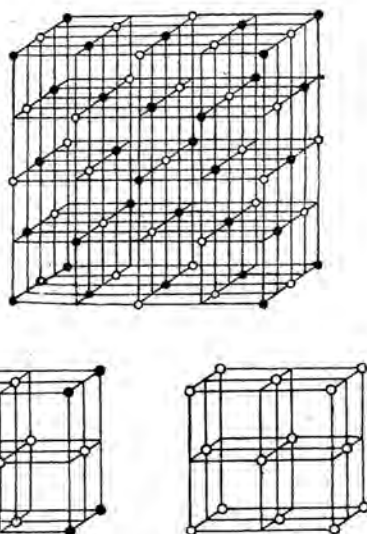


Рис. 5.

¹⁾ Zeit. f. phys. Chem. 102. 1922.

²⁾ Mitteilungen a. d. K. Wilhelm. Inst. f. Eisenforschung. Dusseldorf III-45. 1922.

тельно прямой линией, но имеющей меньший наклон по отношению к оси абсцисс (ось абсцисс — атомные проценты углерода).

Как мартензит, так и аустенит отличаются от чистого железа значительно более высоким пределом упругости. Если упругость зависит от величины трения вдоль плоскостей сдвига, то очевидно, что в твердых растворах скольжение затруднено. Оно тормозится включением в решетку посторонних атомов.

Такое торможение само собой понятно в кристаллах, подобных аустениту. Какова бы ни была плоскость скольжения в кристаллах γ -железа, ясно, что включение внутрь решетки посторонних частиц должно производить тот же эффект, что и насыпание песка между трущимися поверхностями. Движение соскальзывающих слоев будет сильно затруднено. Само собой разумеется, что количество этого песка не должно быть велико, чтобы создать уже заметное трение, и это находит свое отражение в том, что в области металлических сплавов иногда весьма небольшое количество того или иного компонента производит сильное упрочняющее действие.

То же самое явление трения между соскальзывающими слоями будет наблюдаться и в случае твердых растворов, подобных мартензиту.

Замена ионов хозяина частицами растворенного компонента, имеющими иной эффективный объем, а возможно, и иную симметрию силового поля, должно приводить к тому, что плоскости скольжения чистого металла, бывшие ранее „гладкими“, становятся теперь как бы шероховатыми, благодаря чему скольжение затрудняется.

Так как, повидимому, следует приписать элементам пространственной решетки способность миграции, то здесь, быть может, и лежит ключ к объяснению малопонятных пока явлений „уставания“ металла при быстро переменных сотрясениях его, приводящих к такой передвижке растворенных частиц, которая „освобождает“ некоторые плоскости скольжения и делает возможным появление остаточной деформации.

Систематическое изучение влияния различных примесей на механизм скольжения в металлических кристаллах может производиться как путем микроскопического исследования шлифов, так и с помощью рентгенографического анализа.

Оно должно дать руководящие указания металлургии на связь между химическим составом сплава и его техническими свойствами, а потому и наметить, быть может, некоторый теоретический путь к решению практических ее задач. Здесь должна лежать первая граница, разделяющая пока что области кристаллофизики и металлургии.

Вторая граница проходит там, где вопросы прочности металла связываются с характером его микрокристаллической структуры. Предел упругости для металла, обработанного холодным способом, как правило, всегда увеличивается, но в таких случаях, как вальцовка или протяжка

проволоки, упругие свойства еще зависят от направления. Так, упругость вдоль волокон вальцованного металла иная, нежели перпендикулярно к ним. Знание конечной структуры кристаллической массы металла при том или ином способе механической обработки может поэтому дать указания на те манипуляции, которые в состоянии придать изделию нужную прочность и силу сопротивления в любом желаемом направлении.

Кристаллофизика здесь должна как бы помочь металлургу построить скелет, укрепляющий „рабочие“ направления в металле.

Третья задача, стоящая перед физикой металла, — это создание обстоятельной и исчерпывающей теории строения металлических кристаллов, включающей сюда и объяснение механизма скольжения. Эта теория должна дать основания для расчета всех упругих свойств металлических кристаллов и, следовательно, установить понятие теоретической прочности металла. Не исключена возможность того, что эта теоретическая прочность окажется иной, чем прочность, которую металл показывает в обычных условиях, что в свою очередь может подвинуть научно-техническую работу к отысканию новых условий, позволяющих упрочнить металл, подобно тому как Иоффе удалось „упрочнить“ кристалл каменной соли.

Таковы лишь наиболее вероятные и прямые пути, следуя которым физика твердого тела должна приблизиться к актуальным проблемам металлургии. Но и целый ряд других задач, которые современная техника не перестает ставить металлургии, делает настоятельной необходимостью привлечения на помощь ей точных методов физического исследования. Получение сплавов с теми или иными магнитными свойствами, изготовление нержавеющей стали, легкоплавких и тугоплавких металлов и т. п. — вся эта область, в которой господствует пока искусство, изобретательность и случай, должна быть поставлена на твердую и надежную теоретическую базу.