

НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ *

Ж. Ж. Трилла, Париж

ИЗУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ. ПРИМЕНЕНИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

А. ИЗУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

В этой статье идет речь о применении рентгеновых лучей к изучению металлов — применении, основанном на явлениях дифракции рентгеновых лучей в кристаллах. Другие применения, которые являются не менее важными, например методы просвечивания, описываются нами в другом месте.

Рентгеновская спектроскопия в области изучения металлов имеет огромное значение как с чисто научной точки зрения, так и с точки зрения применений в промышленности. Полученные до настоящего времени результаты поддаются, вообще говоря, довольно легкому истолкованию и благодаря этому приводят к целому ряду данных, представляющих огромный интерес для металлургии.

Главнейшие применения, о которых идет речь ниже, можно перечислить следующим образом: 1) определение атомной структуры металлов и сплавов, 2) определение величины „зерна“, 3) изучение внутренних натяжений, 4) явления ориентации; влияние физической или механической обработки, 5) практические применения в металлургии.

1. Определение атомной структуры металлов и сплавов.

а) Чистые металлы. Определение структуры метал-

* Глава из книги J. J. Trillat, Les applications des Rayons X. См. Успехи физических наук, т. XI, вып. 3, стр. 493 и вып. 4, стр. 595.

лов и сплавов было предметом множества очень важных работ. Здесь мы дадим краткое резюме этих работ, указывая только те результаты, которые имеют существенное значение.

Металлы обычно представляют себе как агрегаты, состоящие из большого количества микрокристаллов, или иногда — как кристаллы достаточно больших размеров. В первом, более общем случае, для изучения металлов применяется метод Дебая-Шеррера. Во втором случае для этого исследования подходит метод Лауэ. Не останавливаясь на технике самой работы, а также на последовательном ходе в истолковании диаграмм, мы ограничимся

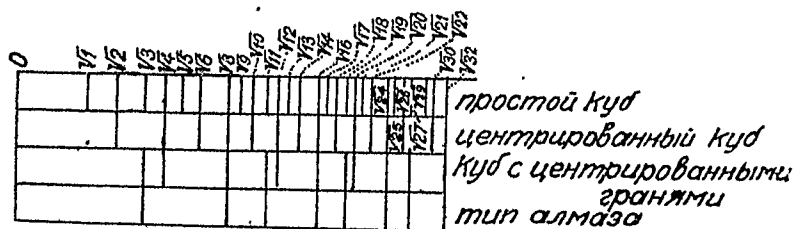


Рис. 1. Наглядная диаграмма спектров порошков кубической системы (по Кларку).

только указанием, что, в общем случае применения метода Дебая-Шеррера, закон относительного положения линий позволяет определять род решетки, а точная мера абсолютного положения данной линии — абсолютную величину элементарной ячейки кристалла. Рис. 1 дает общее представление о распределении линий в случае кубических решеток. В случае более сложных кристаллических систем также существует способ графического изображения, который был предложен Хэллом и Дэви.

Результаты, получаемые при помощи этих методов, могут быть проверены следующим образом. Каждому роду пространственной решетки соответствует определенное число атомов в элементарной ячейке. Это число определяется на основании результатов рентгенографического анализа. С другой стороны, если через ρ обозначить плотность металла, через d — длину ребра ячейки и через M — атомный вес, де-

ленный на число Авогадро ($N = 6,07 \cdot 10^{23}$), то это число атомов в ячейке можно вычислить из соотношения:

$$n = \frac{\rho d^3}{M},$$

которое позволяет вычислить также и d , если известно n . Этот результат, основанный на гипотезе, всегда оказывается в превосходном согласии с результатами рентгенографического анализа.

В следующей таблице приведены размеры и типы кристаллических ячеек важнейших чистых металлов.

Кубическая система с центрированными гранями.

Атомный номер	Металл	a	Атомный номер	Металл	a
13	Al	4,043	45	Rh	3,820
26	Fe(γ)	3,63	47	Ag	4,079
27	Co	3,554	78	Pt	3,913
28	Ni	3,540	79	Au	4,075
29	Cu	3,603	82	Pb	4,920

Кубическая центрированная система.

Атомный номер	Металл	a	Атомный номер	Металл	a
11	Na	4,30	42	Mo	3,143
24	Cr	2,875	73	Ta	3,272
26	Fe(α)	2,855	74	Tu	3,155

Гексагональная компактная система.

Атомный номер	Металл	a	c/a	Атомный номер	Металл	a	c/a
12	Mg	3,22	1,624	30	Zn	2,657	1,86
22	Ti	2,92	1,59	40	Zr	3,23	1,57
24	Cr	2,714	1,625	48	Cd	2,960	1,89
27	Co	2,514	1,633	76	Os	2,714	1,59

Некоторые металлы обладают особой решеткой, например индий и марганец (γ) (квадратичная призма с центрированными гранями).

Спектрографическое исследование металлов позволяет также изучать различные аллотропические формы твердых тел. В качестве примера можно привести исследования

Вестгрена и Фрагмена¹ над различными аллотропическими видоизменениями железа. Пользуясь нитью диаметром 0,3 мм и различными температурами, это авторы получили хорошие диаграммы, которые и изображены на рис. 2. Верхняя диаграмма получена при температуре 20°; это зона ферро-магнитного α -железа (феррит), которое кристаллизуется в кубической центрированной системе ($a=2,87 \text{ \AA}$). Вторая диаграмма, полученная при 800°, соответствует немагнитному β -железу; здесь линии расположены так же, как и в первом случае; небольшое смещение обусловлено расширением благодаря высокой температуре ($a=2,90 \text{ \AA}$). Третья диаграмма, полученная при 1100°, относится к случаю γ -железа (аустенит); легко видеть, что здесь решетка совершенно изменена, но она также принадлежит к кубической системе с центрированными гранями ($a=3,63 \text{ \AA}$). Наконец при 1450° мы переходим в область δ -железа, которое нельзя обнаружить при помощи микрофотографии, но существование которого доказывается при помощи магнитных измерений. Здесь решетка оказывается подобной двум первым решеткам (центрированный куб, $a=2,93 \text{ \AA}$), так что вполне можно говорить о повторении α -модификации.

Подобным образом с успехом изучены и другие модификации железа, например мартенсит, который обладает решеткой с центрированными гранями и который состоит из чрезвычайно малых кристаллов (влияние закалки).

б) Сплавы. Изучение сплавов и их структуры представляет большой интерес, так как оно позволяет не только устанавливать кристаллическую систему и размеры элементарной ячейки, но также и наблюдать модификацию фаз по изменениям диаграмм, образование эвтектик, твердых растворов и т. д. Эти исследования велись главным образом Бэном², Вестгреном³, Фрагменом, Оуеном; Престоном⁴, Хэллом⁵, Шмидом, Гелером, Заксом и др.

Сплавы могут состоять либо из нескольких фаз (несколько сортов кристаллов), либо из одной фазы (кристаллы опре-

деленного состава и твердые растворы). Очевидно, в первом случае, где приходится иметь дело со смесью кристаллов, спектрограммы будут образовываться путем наложения линий, соответствующих каждой кристаллической системе; именно такая картина получается например в том случае, когда смешиваются два мелкокристаллических порошка. Этот случай не представляет особого интереса с теоретической точки зрения, так как получаемые таким образом диаграммы, естественно, являются очень сложными и почти недоступными для истолкования. Однако на практике они представляют большой интерес, так как обычно достаточно бывает сравнить их со спектрограммами соответствующих образцов, чтобы непосредственно видеть, соответствуют ли они взятому для сравнения типу, присутствуют ли примеси (новые линии), кристаллизуются ли они так же хорошо и т. д. Таким образом этот способ является чисто качественным и пригодным только для наблюдений путем сравнения, хотя в некоторых случаях и очень полезным. Во всяком случае здесь невозможно получить данные относительно сетчатой и атомной структуры каждой из фаз.

По этой причине второй случай (сплавы с одной фазой) представляет наибольший интерес. При этом следует сделать подразделение на две категории: кристаллы определенного состава и твердые растворы, которые обладают тем свойством, что они существуют в состоянии одной фазы для всего ряда составов, взятых в данных пределах. Кристаллы с определенным составом дают характеристические диаграммы, которые можно легко истолковать при помощи обычных методов; наоборот, твердые растворы имеют структуру, установить которую труднее, причем наши знания о них еще несколько недостоверны.

Эвтектики. В 1921 г. Бэнном² было установлено, хотя это было известно и прежде, что эвтектики состоят из механической смеси двух фаз.

Изучение бинарных сплавов. Изучение бинарных сплавов, дающих сплошные твердые растворы при изменении концентрации двух выбранных металлов, дало повод для исследований очень большой важности.

Возьмем например сплавы меди ($a = 3,60 \text{ \AA}$) и никеля ($a = 3,54 \text{ \AA}$). Эти два металла кристаллизуются всегда в кубической решетке с центрированными гранями, причем их элементарные ячейки имеют очень близкие друг к другу размеры. Изучение различных рентгенограмм, полученных для разных концентраций, показывает, что оба эти металла смешиваются во всех пропорциях, давая целый ряд смешанных кристаллов, где один элемент проникает в другой; спектры соответствуют той же пространственной решетке, как и у чистых металлов, с той лишь разницей, что размеры ячейки имеют промежуточный характер. Получающиеся линии располагаются между линиями меди и никеля, причем их положение может быть вычислено наперед на основании простого правила пропорции. Обычно линии получаются весьма тонкими, что является доказательством, что решетка построена единообразно и совершенно правильно.

Такого же рода картина получается и для сплавов Ag—Pd и Ag—Au . Но если ячейки двух исходных металлов имеют достаточно различные размеры (например $\text{Cu } a = 3,60 \text{ \AA}$ и $\text{Au } a = 4,075 \text{ \AA}$), то получается несколько иная картина: быстрое изменение решетки наблюдается только в случае средних концентраций, между тем как в случае слабых концентраций того или иного металла решетка почти не меняется. Таким образом можно заменить до 25% атомов меди атомами золота, причем не будет наблюдаться заметных изменений.

Каким же образом можно представлять себе структуру смешанных кристаллов, например сплавов Cu—Ni ? Факт получения тонких и совершенно определенных диаграмм ведет к неизбежному заключению, что мы имеем дело с весьма совершенной и единообразной смесью и что кристаллическая структура едина. Эта структура состоит из кубов с центрированными гранями, в которых узлы заняты атомами двух металлов, причем например атомы меди могут быть замещены атомами никеля без изменения общей структуры. Весьма вероятно, что для некоторых concentra-

ТАБЛИЦА I

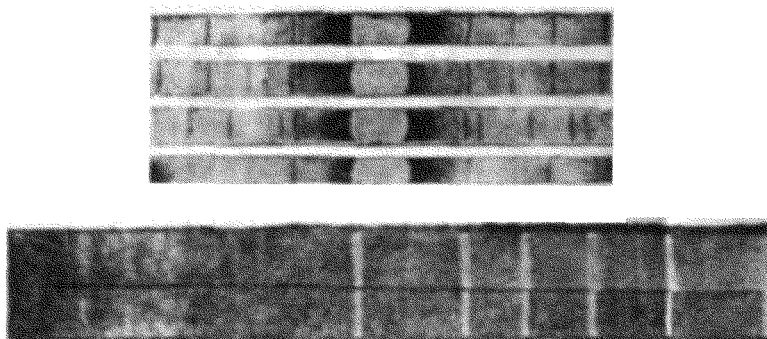


Рис. 2. Сверху — диаграммы α -, β -, γ - и δ -железа. Внизу — дифракционные спектры α -железа (ср. ширину линий).

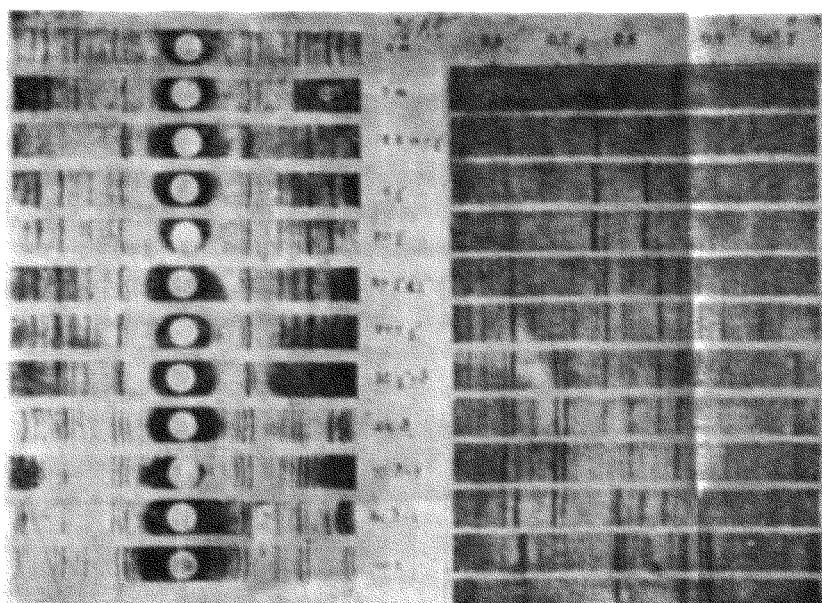


Рис. 4. Слева — сплавы Cu — Al (метод Дебая-Шеррера). Справа — сплавы Cu — Sn (Вестгрен и Фрагмен).

ций эти оба состава атомов распределены не как-либо случайно, а с известной правильностью.

Сплавы Ni—Cr, Ni—Fe, Cu—Mn. В этих сплавах один из металлов имеет кубическую центрированную решетку (Fe- α , Cr, Mn), другой — кубическую решетку с центрированными гранями (Ni, Cu); получаемые сплавы, как показывают микрофотографии и термический анализ, представляют собой сплошные твердые растворы одного металла в другом.

При изучении этих особых случаев Бэн, Мак Кинэн⁶ и мисс Эндрюс нашли, что добавка к одному металлу небольшого количества другого металла не меняет заметно решетки металла, служащего растворителем. Так например в случае сплава Fe—Ni структура железа остается прежней вплоть до 25%-ной замены атомов железа атомами никеля; в этом случае длина ребра ячейки увеличивается с 2,872 Å всего только до 2,89 Å. То же самое получается и в том случае, когда в никеле 30% его атомов заменяются железом; здесь ребро увеличивается с 3,51 Å до 3,60 Å. Наоборот, в промежуточной области получаются диаграммы с линиями, соответствующими двум различным решеткам; это служит доказательством, что сплав содержит два сорта кристаллов, чего при помощи микрофотографии обнаружить сейчас невозможно.

Если в этом особом случае Fe—Ni нагреть сплав выше 900° (точка превращения α -железа в γ -железо кубическое с центрированными гранями), то такой смеси двух составных частей уже более не наблюдается. Здесь обе решетки состоят из кубов с центрированными гранями, и диаграмма показывает только линии, соответствующие такой решетке. При этом концентрация, при которой появляется смесь двух решеток, оказывается зависящей от состояния закалки образца.

Сплавы Cu—Zn. Эти сплавы, изученные сначала Бэн и его учениками, затем Оуэном и Престоном (l. c.) и наконец Вестгреном и Фрагменом, состоят из металла, обладающего кубической решеткой с центрированной

ными гранями (Cu), и металла, кристаллизующегося в компактной гексагональной системе (Zn). Полученные результаты, а также термические диаграммы (рис. 3) позволяют сделать следующие заключения.

Для 100% меди диаграмма состоит только из линий, соответствующих кубической решетке с центрированными гранями. До 32% цинка решетка не меняется, хотя известное число атомов меди и замещается на атомы цинка. Эти два элемента, имеющие довольно близкий атомный номер, не обнаруживают заметной разницы в интенсивности дифракции, и ребро ячейки меняется, очень мало.

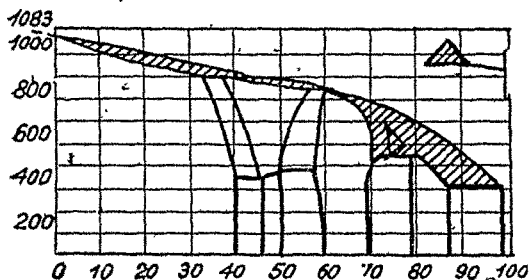


Рис. 3. Сплавы цинка с медью (термическая диаграмма).

Начиная с 44% цинка, получается новая решетка, которая пока еще слабо напоминает структуру латуни β.

При 47% цинка получается чистая латунь β, которая характеризуется центрированным кубом, содержащим атомы меди в каждом узле и атом цинка в середине.

При 56% цинка рядом с решеткой латуни β появляется новая решетка, принадлежащая модификации латуни γ. Обилие линий показывает сложность нового элементарного куба, который содержит 52 атома.

При 73% цинка наряду с модификацией γ появляется модификация ε, особенно хорошо заметная при 80 — 86% цинка.

Наконец при 95% цинка наряду с модификацией ε начинает появляться чистый продажный цинк, а при более высоких концентрациях решетка переходит в решетку чистого цинка (гексагональная компактная).

Теперь возникает вопрос: как следует понимать то, что в некоторых предельных твердых растворах (алюминиевая бронза, α-латунь) спектр получается такой же природы, как и у чистого металла, и что размеры ячейки меняются

лишь в незначительной степени? Для объяснения можно было бы выдвинуть две гипотезы: либо атомы алюминия или цинка вылетают между атомами меди в интервалах решетки, либо они занимают места атомов меди в решетке. Последняя гипотеза подтверждается измерениями плотности как непосредственным способом, так и при помощи рентгеновых лучей.

Сплавы Cu—Al . После первых исследований Оуэна и Престона появились прекрасные работы Джетта, Фрагмена и Вестгрена ⁷, которые основываются на термических диаграммах Стокдала. Фотографии, полученные этими авторами, воспроизведены на рис. 4. Легко видеть, что по мере перехода от одной фазы к другой некоторые линии иногда сохраняются (переход от γ к γ'); кроме того сплавы с двумя фазами дают спектры, на которых можно видеть наложение составляющих фаз.

В случае этих кристаллов Фрагмен и Вестгрэн установили, что сплав Cu—Al_2 обладает квадратной центрированной системой с ячейкой, содержащей 4 молекулы CuAl_2 . Твердый раствор (от 16 до 25%) имеет кубическую ячейку, содержащую 50 атомов, не подчиняющихся закону простой замены, о котором говорилось ранее. Здесь, видимо, два атома Al заменяют три атома Cu , и число атомов, содержащихся в ячейке, меняется с 52 на 49.

Другие сплавы. Структура очень большого количества других сплавов начала исследоваться также с успехом. Из наиболее важных исследований следует сказать об исследованиях сплавов Fe—C , о которых говорилось выше и которые представляют большой интерес в металлургии стали, где сложность термических диаграмм, обусловленная аллотропическими формами железа, является причиной множества разноречивых мнений о составе различных фаз. Рентгеновы лучи дали возможность получить в этой области много ценных результатов. При подходящей технике исследований, при хорошо определенных образцах и особенно при хороших термических диаграммах рентгенографический анализ позволяет решить много металлургических проблем особенно если эти исследования сопровождаются металло-микроскопическими исследованиями.

Эти работы дают возможность предвидеть те глубокие соотношения, которые связывают два крайних случая: совершенное определенное соединение и совершенный твердый раствор. В первом случае атомы не могут взаимно замещать друг друга и играют в известной степени специфическую роль. Во втором случае атомы могут замещаться неопределенно в различных ячейках решетки. Возможно также существование промежуточных случаев, где группы или комплексы атомов могут заменяться одни на другие. Легко понять отсюда, какие широкие горизонты для металлурга открывает спектрография сплавов при помощи рентгеновых лучей. В дополнение к этим результатам научного порядка не следует также пренебрегать получением диаграмм, иногда очень сложных и трудных для истолкования (случай специальных сталей с Ni, Cu, Tu, Va), благодаря которым металлург может быть осведомлен о тождестве данного продукта с образцом, представляющим определенные механические или физические характеристики.

2. Определение величины зерна

Знание величины зерна металла или, если угодно, среднего числа малых кристаллов в данном объеме, представляет в металлургии интерес первостепенного порядка. Уже изучение микрографических шлифов позволяет получить представление о порядке этой величины, особенно в том случае, когда число кристаллов мало для данной полированной поверхности. Применение рентгеновых лучей позволяет дальше расширить это исследование и представляет кроме того преимущество в том, что здесь требуется только небольшое количество вещества, которое не нуждается ни в какой обработке. При этом рентгенографический метод годится для исследования не только металлов, но также и всех микрокристаллических и даже коллоидных веществ (об этом см. например статью о целлюлозе и др. *).

* Ср. Успехи физич. наук, II, вып. 3 и 4, 1931 г.

Определение величины зерна металлов может проводиться двумя различными способами, а именно путем использования смешанного излучения (метод Лауе) или монохроматического излучения (метод Дебая-Шеррера).

а) Метод Лауе. Если при помощи трубки с вольфрамовым антикатодом, работающей например при 80—100 kV освещать один единственный кристалл, то на фотографической пластинке получаются так называемые характеристичные пятна. Если тем же пучком рентгеновых лучей вместо одного кристалла пронизывается два кристалла, то на пластинке получается два изображения Лауе, пятна которых отражают взаимное расположение обоих кристаллов. Чем большее количество кристаллов будет пронизываться данным пучком лучей, тем больше появится пятен Лауе, так что сравнение изображений позволяет с известной точностью определить число кристаллов в элементе объема, откуда и определяется величина этих кристаллов.

Чокральский⁸ занимался весьма интересными исследованиями числа кристаллов, содержащихся в данном объеме различных металлов, главным образом в алюминии. Рис. 5 (табл. II) достаточно хорошо воспроизводит полученные рентгенограммы рядом с микрографическим шлифами, так что метод почти не оставляет желать ничего лучшего.

Дж. Кларк^{*} воспользовался этим способом с целью изучения влияния величины зерна на магнитные свойства стали (гистерезис), применяемой для трансформаторов. Известно, что наиболее важным фактором является здесь размер частиц, но это определение делается исключительно при помощи эмпирических методов, основанных на потерях при гистерезисе. Метод рентгеновых лучей, примененный к кремневой стали, которая подвергалась различной термической обработке, дает диаграммы с самым разнообразным количеством пятен Лауе. Кларк нашел для числа P этих пятен и потери на гистерезис W на с.и³ следующее эмпирическое соотношение:

$$W = 112 \sqrt{P} + 400,$$

^{*} G. Clark, Applied X-Rays, см. библиографию.

которое оказывается справедливым для величин индукции до 60 тыс. гаусс и для частоты в 60 периодов. Полученные рентгенограммы показывают, что по мере того, как дифракционные пятна раздвигаются и становятся все более и более редкими, потери на гистерезис уменьшаются; наилучшие магнитные качества получаются в идеальном случае металла, состоящего из одного кристалла.

б) Метод Дебая-Шеррера. Если пользоваться монокроматическим излучением, то также можно получить ценные данные о составе кристаллитов, образующих зерно металла или изучаемого вещества. Для этого достаточно поместить малый кусочек металла или изучаемого вещества на конце коллиматора или в середине круглой камеры Дебая-Шеррера. При этом получают кольца или линии, структура которых может служить указанием на среднюю величину зерна. Для решения вопроса достаточно иметь несколько типичных рентгенограмм, соответствующих известным размерам зерна; тогда путем простого сравнения с достаточным приближением можно определить размеры изучаемого образца. В различных местах мы указываем на различные применения этого метода (см. например рис. 2, 18 и 19). В качестве примера приводим таблицу Бема¹⁰, в которой фигурируют размеры зерен окиси железа в связи с характером интерференционных линий.

Таблица Бема

Линии, состоящие из больших точек	Кристаллы $> 0,1 \text{ мм}$
Линии, состоящие из мелких точек	Кристаллы около $0,1 \text{ мм}$
Сплошные резкие линии	От $0,01$ до $0,007 \text{ мм}$
Широкие размытые линии	Коллоидальные размеры 10^{-4} мм

Из этой таблицы видно, что по мере уменьшения размеров зерна получающиеся линии становятся все более и более чистыми и однородными; при уменьшении этих размеров линии расширяются и становятся более размытыми эта происходит в то время, когда величина частиц достигает коллоидных размеров.

Это последнее обстоятельство приводит нас к очень интересной проблеме определения величины коллоидных частиц при помощи рентгеновых лучей. Этот вопрос, который представляет собой огромную важность как с научной, так и с промышленной точки зрения, изучался также и при помощи различных других методов, о которых мы здесь не можем говорить. Шеррер ¹¹ и Лауе ^{11а}, основываясь на измерении ширины интерференционных линий, во многих случаях могли определить величину коллоидных частиц главным образом у коллоидных металлов, различных окислов и т. д.

Шеррером было установлено следующее соотношение для кристалла кубической системы:

$$B = 2 \sqrt{\lg_e 2} \cdot \frac{\lambda}{\pi} \cdot \frac{1}{D \cos \frac{\theta}{2}} + b.$$

Здесь B означает угловую ширину линии или кольца между двумя точками, где интенсивность равна половине максимальной интенсивности (это соответствует половине ширины линии), θ означает угол дифракции для длины волны λ , D — толщину кристалла в направлении, параллельном грани куба, b — константу аппарата (минимальная ширина, даваемая аппаратом).

При помощи этого метода Дебай и Шеррер могли определять величины частиц коллоидного золота до $18,6 \text{ \AA}$, каковая величина соответствует частице, в которой по каждому направлению укладывается 4—5 элементарных кубиков. Таким образом мы видим, что металлы в коллоидном состоянии, даже при очень большой дисперсии, все еще обладают кристаллическим строением.

Следует заметить, что пока эта формула применяется только к случаю элементов, кристаллизующихся в кубической системе. Тем не менее она может быть распространена и на другие случаи, и тогда ее применение будет более общим.

Метод определения величины зерна сделался предметом множества новых работ, из которых укажем на работы

Марка и Генгстенберга³⁶, Паттерсона³⁷, Брилля³⁸, Меллера и Рейса³⁹ и Марка⁴⁰; из этих важных работ следует, что существует заметное влияние абсорбции рентгеновых лучей изучаемым образцом на ширину интерференционных линий. Поэтому при производстве измерений такого рода необходимо принимать очень большие меры предосторожности.

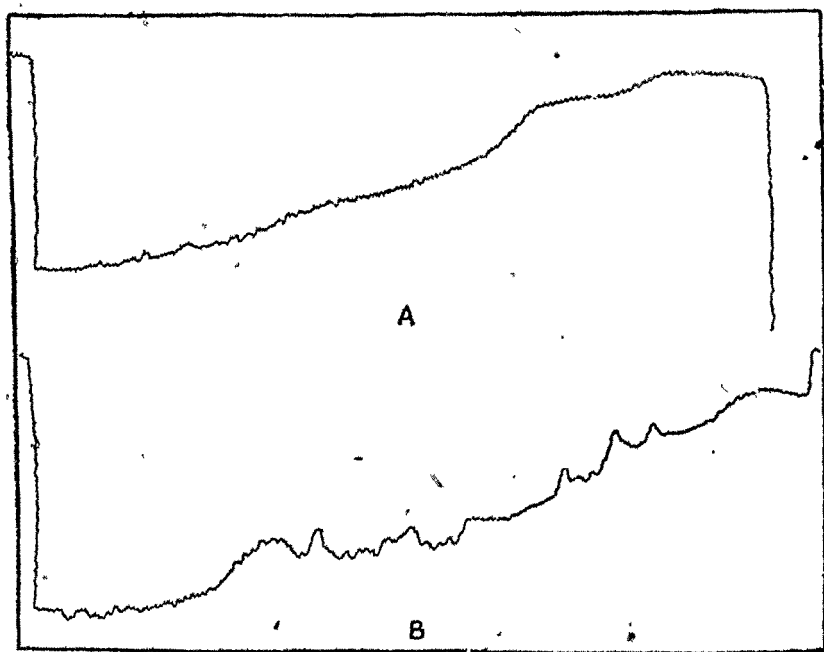


Рис. 6. Каталитический никель (по Кларку).

В качестве другого примера применения рентгенографического метода к изучению металлов можно процитировать весьма интересную работу Кларка, Асбери и Вика¹², касающуюся исследования размера частиц никеля и его каталитической активности. Делая фотометрические определения ширины дифракционных линий никеля, препарированного в различных условиях и обладающего различными активностями, эти авторы получили кривые (рис. 6), из которых они находят, что возрастание активности катализатора не идет параллельно с уменьшением величины

ТАВЛІЦА II

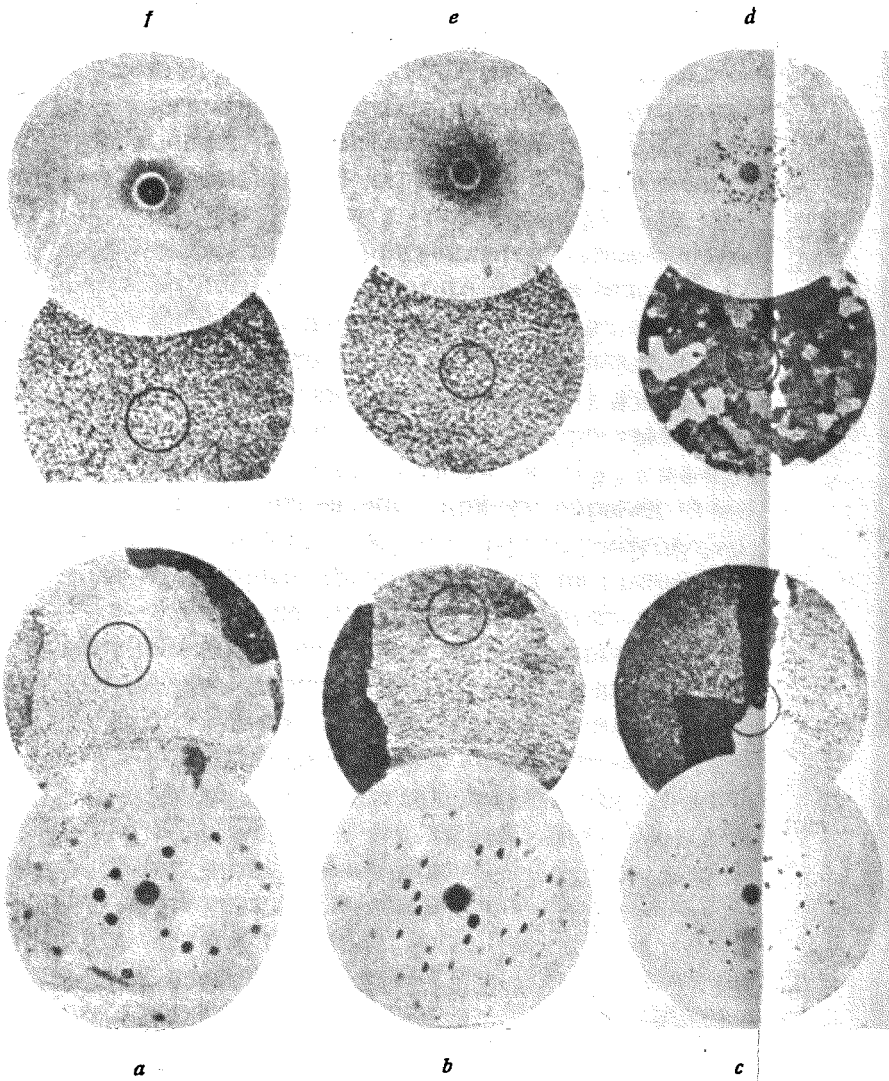


Рис. 5. *a*—1 кристалл Al; *b*—2 кристалла; *c*—5 кристаллов; *d*—120 кристаллов; *e*—2 тыс. кристаллов; *f*—1 млн. кристаллов (по Чокральскому).



Рис. 7. Эффект астеризма в кристалле гипса
— (Чокральский).

частиц, как этого следовало бы ожидать. Здесь наблюдается даже обратный ход этих величин, по крайней мере в некоторых определенных пределах. Другие исследования, описанные в работах Кларка и Эборна ¹² и Леви и Хаардта ¹³ и касающиеся платины (катализатора в производстве серной кислоты контактным способом), показали, что существуют оптимальные размеры частиц. Легко понять, какой интерес представляют эти исследования для тех отраслей промышленности, где применяются катализаторы.

Другие интересные применения этого метода относятся к изучению состояния металлических поверхностей. Иногда бывает очень полезно знать, состоит ли поверхность образца из тонких зерен (полированный металл) и на какое расстояние вглубь от этой поверхности распространяется эта структура. Для этой цели Кларк и Бругман ¹⁴ воспользовались методом отражения, причем образец помещался так, чтобы можно было получать пучок рентгеновых лучей под углом θ , который может меняться по произволу. Фотографическая пластинка помещается с наклоном под углом 2θ по отношению к направлению падающих лучей. Таким путем возможно изучать более или менее тонкую структуру зерен в зависимости от проникновения лучей; например один образец дуралюмина с американского дирижабля при очень малом угле падения показал присутствие чрезвычайно тонкого зерна, которое характеризуется очень широкими линиями, накладывающимися друг на друга; происходит это под влиянием прокатки, которая разбивает все частицы. В случае больших углов, т. е. для слоев, расположенных на расстоянии нескольких атомных слоев от поверхности, появляются резкие кольца, характерные для обычной структуры металла.

В заключение следует указать на некоторые исследования коллоидных растворов углерода в α -железе. Мартенсит дает широкие линии дифракции, соответствующие кубической центрированной решетке α -железа (частицы порядка 10^{-6} — 10^{-7} см). Влияние термической обработки увеличивает размеры зерен и дает при 625° спектр, аналогичный спектру цементита Fe_3C (рис 2).

Чрезвычайно важную группу применений этого метода представляет собой изучение отжига и его влияние на величину зерна и рекристаллизацию. Отжиг, вообще говоря, ведет к увеличению кристаллов, отчетливо видных на диаграммах. По этому вопросу мы будем говорить далее.

3. Исследование внутренних напряжений в металлах

Если кристалл испытывает деформацию, превосходящую его предел упругости, то получающиеся пятна Лауэ, сначала эллиптические, значительно удлиняются, и диаграмма принимает совершенно особый вид (рис. 7, табл. II). Пятна принимают вид длинных-следов или полос, которые называются „полосами астеризма“. Что же это за причины, которые в деформированном таким образом кристалле ведут к появлению такой картины? В результате множества работ теперь считают, что внешние или термические усилия ведут к скольжению различных сетчатых плоскостей и в то же время к искажению или искривлению вокруг некоторых кристаллографических направлений. Отражение рентгеновых лучей идет в таком случае не на плоскостях, а на цилиндрических поверхностях, откуда и происходит удлинение пятен и получение радиальных полос такого вида. Если вместо одного кристалла таким механическим деформациям или термическим обработкам подвергается целая группа микрокристаллов, составляющих например целый металлический лист, то полученный эффект будет представлять собой сумму элементарных эффектов, и при помощи метода Лауэ можно будет получить диаграммы, где появляется множество радиальных полос, характеризующих внутренние напряжения. Таким образом явление астеризма представляет собой доказательство существования остаточных внутренних напряжений в изучаемом металле.

Очень хорошие рентгенограммы были опубликованы Кларком в связи с его исследованиями внутренних напряжений, которые играют такую важную роль с точки

зрения металлургии. Для этих исследований лучше всего применять метод Лауе, пользуясь сплошным спектром рентгеновых лучей.

Согласно указаниям того же автора, возможно изучать также влияние термической обработки на исчезновение внутренних напряжений. Вообще говоря, рентгенограммы замечательным образом показывают благоприятное влияние достаточно сильного нагревания. Практически весьма трудно оценить количественно величину внутренних натяжений, но очень легко, наоборот, по сравнению различных рентгенограмм проследить постепенное исчезновение этих напряжений, что придает этому методу весьма большой интерес. В качестве непосредственного применения Кларк (Applied X-Rays, p. 223) проделал графическое определение распределения эквивалентных зон внутренних напряжений в различных металлических образцах, а также и исчезновения слабых точек. Таким путем можно предвидеть линии разлома и следовательно добиться при помощи систематических исследований усовершенствования техники фабрикации металлов. Этому же автору удалось также изучить различные методы сварки в воздухе и в водороде и определить величину зерна и внутренних напряжений в каждом отдельном случае, каковые исследования принесли огромную пользу для развития этих методов.

Трилл¹⁵ в своих исследованиях по закалке стальных наконечников для инструментов также обнаружил изменения в величине зерна в различных точках образца, а также существование более или менее выраженных внутренних напряжений и дал графическое изображение их локализации. Укажем еще на множество работ Закса, посвященных изучению аналогичных вопросов (см. библиографию).

В заключение следует заметить, что деформации кристаллических решеток обычно не являются единственным результатом напряжения микрон; они, вообще говоря, сопровождаются увеличением размеров кристаллов или появлением новых фаз; кроме этого деформации вследствие механической работы являются причиной возникновения пре-

обладающих направлений. На основании рентгенограмм эти явления могут получить правильное объяснение.

4. Явления ориентации. Влияние физической или механической обработки

Общие замечания. Эта область изучения металлов чрезвычайно развилась за последние годы, и металловедение обогатилось очень большим количеством новых сведений благодаря рентгеновской спектрографии. Можно сказать, что первым, открывшим путь в этом направлении, был М. де-Бройль¹⁴, который впервые изучал картину дифракции, получаемую при прохождении пучка рентгеновых лучей через металлический листочек.

Большое число теоретических исследований, опубликованных главным образом Поланьи и его сотрудниками, послужило исходным пунктом для этих работ; теория „фазердиаграмм“, установленная Поланьи, послужила прочной основой для всех дальнейших работ на этом пути. Здесь мы ограничиваемся изложением различных применений, которые вытекают из этой теории.

Изучение деформаций металлов при помощи рентгеновых лучей представляет весьма большой интерес; полученные таким образом сведения оказываются гораздо более многочисленными, чем полученные при помощи любого другого метода; кроме этого весьма важно, что для исследования требуются лишь небольшие количества вещества, что несколько не влечет за собой каких-либо неудобств; далее здесь совершенно не требуется прибегать к каким-либо точным приготовлениям, как это делается в металлографии, и наконец диаграммы показывают полную внутреннюю структуру образца, даже в его глубоких слоях, а не только вид поверхности шлифа.

Преимущества этого метода станут ясными сразу, если вспомнить, что качество металла даже после тепловой обработки часто зависит от механической обработки, которая вызывает волокнистое строение, и что в большинстве продажных металлов дефекты должны быть приписаны механи-

ческой обработке и неполному отжигу, уничтожающему свойства, присущие волокнистому состоянию. Истолкование диаграмм позволяет определять количественно эти различные структуры и вывести отсюда механизм деформации металлов. Различные физические свойства, в особенности те, которые имеют отношение к сопротивлению или к твердости, тесно связаны с более или менее волокнистой структурой металла; отсюда понятен интерес такого метода, который позволяет не только осуществлять известный контроль, но иногда и предвидеть некоторые свойства и оказывать влияние на термическую или механическую обработку, имея в виду получение желаемого качества.

В дальнейшем изложении нам представляется трудным в каждом отдельном случае полностью разграничивать то, что имеет отношение к явлениям ориентации и деформации в собственном смысле слова и к явлениям, которыми сопровождается повышение температуры. Поэтому при описании некоторых исследований мы будем говорить в одно и то же время об обоих процессах, останавливаясь по мере надобности на деталях, касающихся того или иного процесса.

Экспериментальный метод. Для этих исследований подходит метод Дебая-Шеррера, который состоит в: прикреплении к концу коллиматора малой частицы изучаемого металла и в помещении сзади нее фотографической пластинки, причем все предосторожности сводятся только к тому, чтобы избежать вредных влияний, например вторичных лучей, центрального пятна и т. д. Здесь можно работать с трубкой с вольфрамовым или молибденовым антикатадами при напряжениях в 40—60 kV или даже более, смотря по толщине образца, которая может достигать 2—3 мм; впрочем, выгоднее было бы пользоваться менее тонкими образцами, а именно толщиной от 0,1 до 0,2 мм и употреблять трубку либо с молибденовым, либо с медным антикатодом. Желаемая толщина получается например путем растворения части металла в кислоте, отчего не меняется внутренняя структура металла; можно также сошлифовать часть металла, стараясь только, чтобы не происходило его нагревания и расслоения, что получается иногда очень легко.

Образец должен быть фиксирован на вращающейся подставке с круговыми делениями так, чтобы его можно было изучать под различными углами падения.

Изучение вытягивания. Эффект вытягивания металлов очень часто происходит на практике главным образом в тех случаях, когда металлу приходится выдерживать при работе сильную тягу. Поэтому представляет большой интерес получить знание о внутренних явлениях, которые происходят в таких случаях в металле.

Мы дадим здесь несколько примеров важнейших результатов, полученных на этом пути.

Растяжение образцов монокристалла алюминия. После своих опытов с получением гигантских кристаллов алюминия и их растяжением Тейлор, Мюллер, Карпентер и Элам¹⁷ исследовали при помощи рентгеновых лучей, не будут ли плоскости скольжения, наблюдаемые путем чисто геометрического метода, связаны с ориентацией кристаллической решетки по отношению к оси бруска.

Метод заключался в следующем. Однокристаллический брусок помещался вертикально, так чтобы одна из его образующих проходила через ось вращения спектрографа. На одну и ту же пластинку снимается серия рентгенограмм при вращении бруска вокруг вертикальной оси на различные углы. Получающиеся при этом пятна отражения легко могут быть отнесены к определенным плоскостям решетки алюминия. Работая с образцами, которые подвергались различной степени удлинения, возможно установить изменения в ориентации различных плоскостей под влиянием вытягивания. Мюллеру удалось доказать таким образом, что плоскостью скольжения является плоскость (111) и что направлением скольжения в этой плоскости является направление (101). Далее, вытягивание производит также искажение плоскостей решетки, которое сказывается на расширении пятен дифракции. Эта частичная дезагрегация начинается с малых удлинений; бороться с нею при помощи отжига невозможно, даже если удлинение не превышает 7% при 600°. Наоборот, если перейден этот предел, то получается

полная рекристаллизация бруска в один или несколько кристаллов, смотря по степени деформации, и пятна дифракции становятся совершенно резкими. Тогда между ориентацией старого кристалла, ориентацией решеток этих новых кристаллов и направлением усилия уже не существует никакой связи.

Описанный метод позволяет установить, что главная причина увеличения прочности вызывается этим первым размельчением кристалла. Вероятно, в этом и заключается причина хорошо известного упрочнения металлов, которое наблюдается при холодной обработке металлов.

Изучение монокристаллических и обыкновенных нитей. Первая серия работ, выполненная Поланьи, Марком и Шмидом¹⁸ в 1922 г., показала, что деформации нитей вытянутого монокристаллического цинка происходят путем скольжения вдоль одной из плоскостей, смотря по направлению вытягивания. Цинк имеет гексагональную решетку, а скольжение происходит в плоскости основания

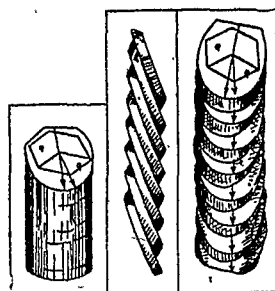


Рис. 8. Деформация кристаллов цинка.

призмы; в то же самое время постепенно происходит новая ориентация, которая стремится сблизить направление скольжения в этих плоскостях с осью нити, т. е. с направлением тяги. Рис. 8 представляет собой схему, которая объясняет, как идет деформация при растяжении (случай цинка).

Изучение вопросов протяжки или волочения было принято Марком, Поланьи и Вейсенбергом¹⁹. Можно ожидать а priori, что при прохождении металла через глазок волочильного станка микрокристаллы, составляющие металл, должны приобретать некоторую преобладающую ориентацию, и, действительно, некоторые направления имеют тенденцию ориентироваться при деформации, благодаря скольжению вдоль оси протяжки. При помощи метода фазердиаграмм возможно добиться количественного изучения всех явлений, связанных как с протяжкой, так и с прокаткой.

Таким путем Поланьи и его сотрудники пришли к следующим результатам: проволоки из Cu, Al, Pd (кубическая решетка с центрированными гранями) ориентируются параллельно оси протяжки направления (111) (или диагональ куба), иногда направления (100) (или ребро куба). Для проволок из Ti, Fe, Mo, которые имеют кубические решетки с центрированными гранями, ориентация таким путем происходит по направлению (101) (или диагональ грани). Эти направле-

ния ориентации не являются совершенно строгими и образуют конус с полуотверстием до 10° . Рис. 9 (табл. III) показывает очень хорошую диаграмму сильно вытянутой алюминиевой проволоки.

Как мы уже говорили выше, разработанная Поланьи теория позволяет открывать направления ориентации и плоскостей скольжения; обратно, она позволяет устанавливать наперед, каковой должна получиться диаграмма агрегата микросталлов, имеющих некоторое преобладающее на-

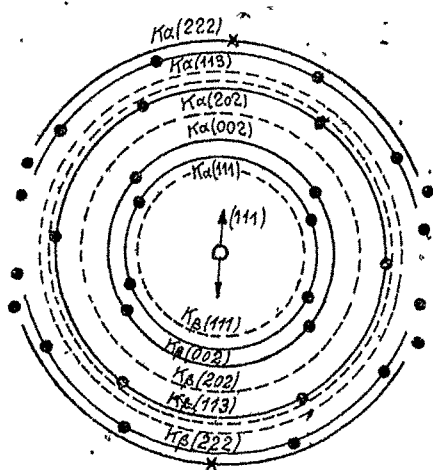


Рис. 10. Теоретическая диаграмма тянутого алюминия.

правление ориентации. Если взять например случай алюминия (кубы с центрированными гранями), то на основании теории должна получиться диаграмма, представленная на рис. 10, если положить, что ось (111) параллельна оси проволоки. Очевидно, что эта схема очень напоминает диаграмму рис. 13 (табл. III), полученную из опыта.

Эти опыты позволили Поланьи доказать, что во время протяжки ось симметрии тем легче располагается по направлению проволоки, чем меньшим является острый угол, который образует эта ось с одним из направлений скольжения.

Новейшие исследования Танака²⁰ показали, что в случае продажного алюминия ось (210) легче всего ориен-

ТАБЛИЦА III

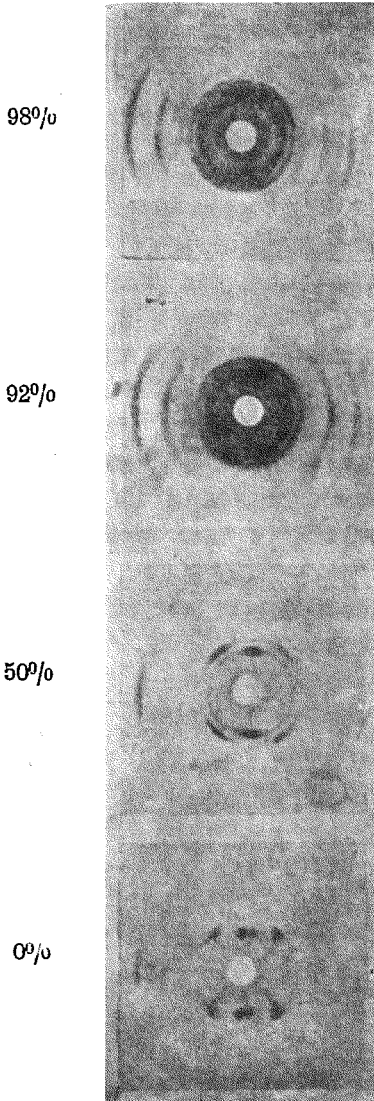


Рис. 13. Структура алюминия холоднопрокатанного в зависимости от степени плющения.

Справа:
Рис. 15. Плющение листа меди. Вверху — в одном направлении; по середине — в двух направлениях, перпендикулярных друг другу; внизу — во многих направлениях.

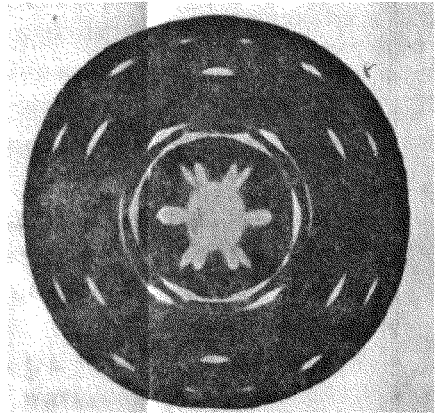
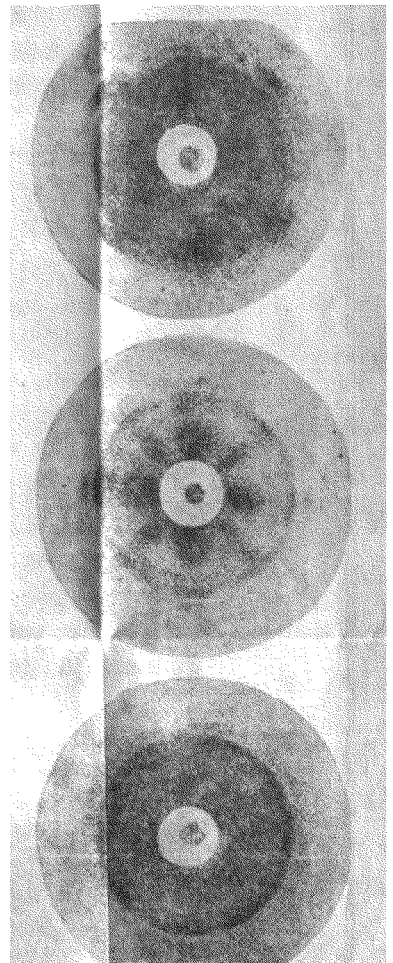


Рис. 9. Алюминиевая проволока, тянутая холодным способом (Зесман и Шубольд).



тируется по оси проволоки. Этот результат не вполне согласуется с тем, что было сказано выше. Далее, возможно существование не одного, а двух направлений преобладающей ориентации, как это было показано Шмидом и Вассерманом. Для металлов кубической системы с центрированными гранями (Al, Cu, Ag, Au, Pd) могут существовать две оси волокна, а именно по диагонали куба и по ребру куба; относительная пропорция этих двух систем у различных металлов различна.

Можно теперь спросить, как меняется ориентация в зависимости от толщины протягиваемой проволоки? Иными словами, выравниваются кристаллы лучше в центре или по периферии проволоки?

На этот вопрос отвечает работа Беккера²¹. Если работать с тянутой вольфрамовой нитью (однокристалльной) и постепенно уменьшать ее диаметр при помощи железистосинеродистой щелочи, то можно очень ясно показать, что ориентация значительно сильнее выражена во внутренних слоях, чем во внешних. В данном случае внутренние слои состоят из монокристалла, тогда как внешние слои имеют тенденцию давать диаграмму порошков (микрокристаллы).



Рис. 11.

К этим исследованиям примыкают работы лаборатории General Electric Co (1924) с вольфрамовой нитью, обработанной таким образом, что кристаллы металла занимают все сечение нити. Если подвергнуть эту нить растягивающему усилию, то среди других кристаллов самопроизвольно выбирается такой, деформация в котором происходит по двум сериям плоскостей скольжения. Разлом происходит по клину согласно схеме рис. 11. Рентгенографические исследования позволяют определить плоскости скольжения; кристаллы скользят по плоскостям (112) вдоль направления (111). Искажения происходят в то же время под углами от 10 до 20°. Механизм деформации по клину объясняется легко, если заметить, что скольжение вдоль плоскостей (112) происходит наиболее легко, когда направление тяги идет примерно под углом в 40°. В самом деле, ось проволоки

составляет с каждой плоскостью (112) угол около 35° ; следовательно угол с одной из двух плоскостей всегда более близок к 40° , чем с другой. По этой плоскости и начинается скольжение; во время протягивания другая плоскость вследствие искажения становится в свою очередь ближе к 40° , и скольжение продолжается тогда вдоль последней и т. д. Легко убедиться, что биссектриса плоскостей (112), которая представляет собой направление (110), всегда совпадает с осью нити, каковой результат подтверждает взгляды По л а н ь и, о которых говорилось выше. Рис. 11 показывает механизм деформации и разрыва по клину вольфрамовой проволоки.

Изучение прокатки. Прокатка металлических листов объясняется, как и в случае протяжки, выравниванием микрористаллов по нескольким преобладающим направлениям. Однако наблюдаемые явления в обоих случаях не тождественны, особенно с точки зрения плоскостей, которые при этом возникают. Кроме того прокатка может идти по различным направлениям, откуда вытекает возможность более подробных исследований.

Метод исследования здесь таков же, как и в случае тянутых проволок: малый кусочек металла, предварительно снабженный метками в соответствии с направлениями прокатки, освещается при помощи монохроматического пучка рентгеновых лучей. Для достаточно полного изучения необходимо работать так, чтобы металлический листок, если это возможно, освещался в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Действительно, если ось ориентации находится в плоскости, нормальной к направлению падающего луча, то мы имеем возникновение фазердиаграммы; наоборот, если эта ось параллельна направлению рентгеновых лучей, то наблюдаются только полные кольца Дебаль-Шеррера. Точно так же весьма полезно изучать дифракционную картину, получающуюся при наклонении металлической пластинки под различными углами по отношению к пучку рентгеновых лучей.

По вопросу о вальцовке опубликовано множество исследований, главным образом в Германии, Англии и Соединенных

штатах. Здесь нет возможности дать детальный отчет о всех этих работах, и мы ограничимся лишь самым кратким обзором.

Как мы уже говорили выше, начало этих исследований было предпринято, повидимому, М. де-Бройлем¹⁶ в связи с вопросом о структуре прокатанных листов; первыми авторами, которые изучали эти явления с достаточными подробностями, были Поланьи, Марк и Вейсенберг (1923)²².

Этими авторами было установлено, что для прокатанных металлов кубической системы с центрированными гранями (Ag, Au, Cu, Pt, Al) можно получить две ориентации: одну с направлением (112) по оси прокатки, причем плоскость

(101) располагается по оси листка; другую, более редкую, с направлением (100) по оси прокатки и плоскостью (100) или гранью куба в плоскости листка. В результате этих данных Поланьи пришел к заключению, что биссектрисы, которые образуют с направлениями скольжения угол, насколько возможно более острый и меньший или равный 45° , ориентируются по оси прокатки. Кроме того, секущие плоскости, которые образуют с направлениями скольжения угол, насколько возможно более острый и меньший или равный 45° , ориентируются в плоскости листка.

Позднее Веффер²³ пришел к несколько иному заключению. Изучая листки алюминия и железа, прокатанные до различных толщин (от 0 до 99%), этот автор показал, что кристаллы алюминия, расплюснутые на 99%, располагаются симметрично по отношению к нормальной плоскости, проходящей через ось плющения W (рис. 12 и 13). Эта ось плющения совпадает с направлениями (111) решетки; направления (110) ориентируются в плоскости листа перпендикулярно к оси плющения, а направления (112) — нормально к листку.

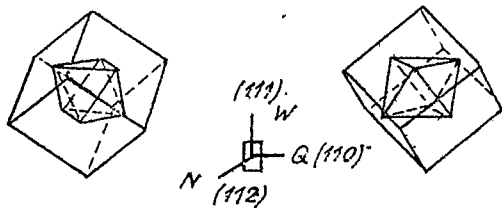


Рис. 12. Прокатка листа алюминия. Перспективный вид ориентации куба и октаэдра в алюминиевых развальцованных листочках (Веффер).

Наоборот, для пластинок, расплюснутых менее сильно (50%), Веффер получает результаты, находящиеся в согласии с результатами, полученными Поланьи. Для железа (кубическая центрированная решетка) он находит, что даже слабое плющение дает место значительной ориентации. Эти результаты согласуются с опытами Поланьи. Структура листа расплющенного железа может быть представлена в виде ориентации ромбического додекаэдра, показанной на рис. 14.

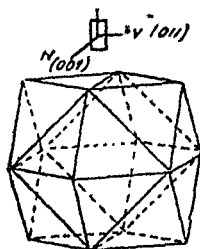


Рис. 14. Перспективный вид ориентации ромбического додекаэдра в листах прокатанного железа.

Вообще говоря, можно сказать, что в случае идеальной прокатки перпендикулярно к направлению плющения располагаются плоскости решетки, наиболее сильно занятые атомами. Эти плоскости для металлов кубической системы с центрированными гранями суть плоскости (111), затем (100), а для центрированной кубической системы — плоскости (110). Таким образом существует важное соотношение между эффектом механических деформаций и положением этих плоскостей, как это было найдено и для

протяжки. На практике это идеальное положение кристаллов несколько нарушается благодаря разбросанности кристаллов. В случае алюминия это состоит в том, что кристаллиты группируются попарно по отношению к плоскости плющения, рассматриваемой как плоскость симметрии по ту и другую сторону от этой плоскости; кристаллиты стремятся сместиться путем вращения вокруг вертикали в идеальное положение, а также путем вращения вокруг направления плющения, при чем это последнее вращение является гораздо менее выраженным. У железа кристаллиты стремятся вращаться главным образом вокруг направления плющения.

Результаты, полученные Веффером, целиком подтверждены Оуэном и Престоном²⁴ при помощи ионизационного спектрометра. Из других важных работ по этому вопросу следует указать на работы Таммана и Гейнцеля²⁵ с прокаткой слитков алюминия. Тамман и Гейнцель вычисляли относительные пропорции различных ориентаций

в зависимости от обработки (степень плющения, отжиг, более или менее быстрое охлаждение и т. д.); очевидно, эти исследования имеют большой практический интерес.

Наконец З а к с и его сотрудники²⁶, а также Г л о к к е р²⁷ предприняли важную серию исследований над различными металлами, прокатанными до различной степени; эти замечательные работы иллюстрируются превосходными рентгенограммами.

Исследования заключались в наблюдении листка под различными углами падения, что позволяло точно определять положение ориентации в пространстве, занятом кристаллитами. Кроме того при наблюдении прокатки по различным направлениям было установлено, что структура, сначала очень волокнистая, становится все более и более изотропной и приближается к структуре металла, составленного из неориентированных зерен (рис. 15). Таким образом оказывается возможным количественно контролировать прокатку и ее влияния, что представляет собой большой технический интерес.

Различные механические деформации. Помимо протяжки и вальцовки множество других исследований, выполненных при помощи рентгеновых лучей, касалось механической деформации кристаллов. Можно сказать, что в настоящее время возможно изучать качественно, а иногда даже и количественно влияния, которые производят кручение, ковка, сгибание, чеканка и т. д. Известно например, что удары ведут металлы кубической системы с центрированными гранями к такой ориентации, что диагонали грани (110) располагаются по направлению давления. Для металлов с центрированными кубами (железо) параллельно направлению давления располагаются главным образом диагонали куба (111). В результате кручения структура металлов первой группы выражается ориентацией диагонали куба вдоль оси; для металлов второй группы вдоль оси волокна располагается диагональ грани (110), между тем как направление (121) располагается по направлению слабого давления.

Чеканка, влияние которой является более сложной, была изучена Ж. Ж. Т р и л л а¹⁵ (1928), который показал,

что вполне возможно выяснить влияния ориентации, вызванной в случае такой обработки. В случае листов из мягкой стали, обработка наконечников вызывает выравнивание микросталлов металла, причем одно из кристаллографических направлений становится осью волокна; эта ось совпадает с направлением (110), т. е. с диагональю грани куба, которая помещается параллельно направлению деформиро-

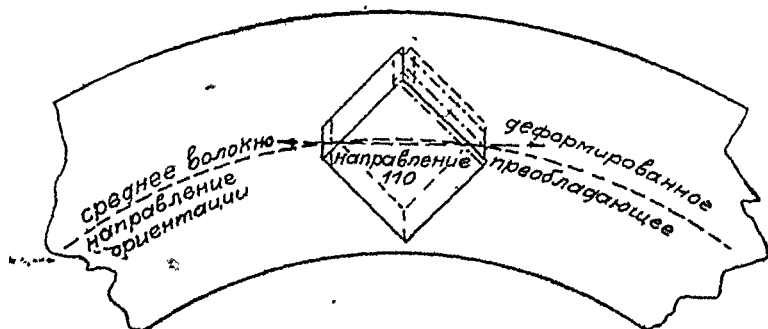


Рис. 16.

— — — — — некоторые из плоскостей, деформированных при ковке и закалке.
 - - - - - направление оси ориентации.

ванного среднего волокна (рис. 16). Этот эффект ориентации является особенно сильным в области наибольшей кривизны и сопровождается изменениями в размерах зерен; эти различные явления прекращаются на небольшом расстоянии от областиковки (рис. 17).

Влияние отжига. Рекристаллизация. Кристаллы, подвергнутые холодной обработке, претерпевают изменения во время нагревания, что возвращает им свойства необработанных металлов (отпуск) и ведет к рекристаллизации.

Изучение отжига и рекристаллизации является одним из наиболее плодотворных с точки зрения результатов, полученных при помощи рентгеновского анализа. И действительно, вполне возможно, с одной стороны, получить сведения о средней величине кристаллитов (см. выше, определение величины зерна), с другой стороны — прослеживать изменения этих размеров в результате термической или

механической обработки, а также и явления „дезориентации“ или рекристаллизации, которые возникают при такой обработке.

Вообще говоря, простой чистый отжиг объясняется увеличением размеров зерен и обратимым изменением в их положении. Для случая тянутой металлической нити, например алюминиевой, которая очень хорошо представляет явления

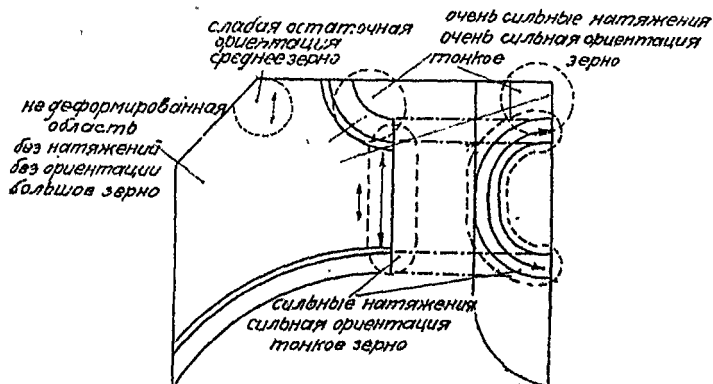


Рис. 17. Обведены пунктиром изучаемые области. Линии со стрелками показывают направление ориентации. Они являются тем большими, чем более отчетливо ориентирована структура.

ориентации в результате холодной обработки, Закс и Гелер²⁸, а также Шмид, Вассерман²⁹, Глоккер и Видман³⁰ показали, что полная рекристаллизация получается у всех сортов алюминия при нагревании выше 250°. Специальный 99,9%-ный алюминий принимает структуру больших кристаллов выше 400°; продажный алюминий — только выше 600°. Кроме того все промежуточные этапы были зафиксированы на рентгенограммах (рис. 18, табл. IV), которые позволяют проследивать и изучать эти явления после протяжки и нагревания одновременно с изучением механических свойств.

Отожженные металлы обыкновенно показывают более или менее хорошую общую ориентацию; даже в случае металлов с родственной структурой, как алюминий, серебро и медь, наблюдаемая текстура ориентации является совершенно раз-

личной. Наиболее часто получаемая структура представляет собой беспорядочное расположение больших кристаллов, как например это видно на рис. 18. Однако в некоторых случаях получается настоящая текстура рекристаллизации с новыми ориентациями. Глоккером²⁷ было показано, что при отжиге листа рафинированного серебра (99,7% Ag, 0,2% Cu) появляется структура рекристаллизации, которая ясно отличается от расположения кристаллов в прокатанном листе: между 200 и 212° направление (112) располагается параллельно направлению плющения, а направление (113) перпендикулярно к плоскости плющения. Выше 750° имеет место возврат к беспорядочному состоянию.

На листе меди Закс³¹ также показал существование значительно более заметной структуры рекристаллизации, в которой кубические кристаллы располагаются одним ребром куба по направлению плющения, а другим ребром — перпендикулярно к плоскости плющения. Из работы Закса и Гелера следует, что существует высокая чувствительность расположения рекристаллизации в зависимости от различий в процессе прокатки и процента загрязнений. Продолжительность отжига, температура и скорость нагревания оказывают свое действие на величину зерен и на уменьшение их ориентации. Если работать с медной нитью вместо медного листа, то можно убедиться, что после отжига при 1000° кристаллы располагаются своим направлением (112) вдоль оси нити.

Рентгеновская спектрография позволяет также изучить изменения в структуре тянутого вольфрама и показать, что спираль из тонкой нити, полученная протяжкой спрессованного порошка, превращается при высокой температуре в однокристалл больших размеров, чем и объясняется хрупкость обожженных нитей.

Существование или исчезновение волокнистой структуры, полученной при помощи той или иной механической обработки, также может быть изучено при помощи рентгеновского анализа, как это показывают предыдущие примеры. При этом возможно проследить все внутренние изменения, которые сопровождают отжиг. С практической точки зрения эти

новые применения к изучению и к контролю термической обработки представляют значительную ценность. Они показали (см. следующий параграф), что самая главная причина неуспехов в металлургии кроется в несовершенстве отжига.

5. Расположение кристаллов и механические свойства

Теперь уместно поставить следующий важный вопрос: существует ли связь между кристаллической структурой и расположением, какую можно обнаруживать на рентгенограммах, и различными физическими и механическими свойствами металлов?

Превосходные исследования по этому вопросу сделаны Лаксом³¹, который изучал механические свойства параллельно с рентгенограммами.

У большинства металлов существует тесная связь между рекристаллизацией и потерей механического сопротивления. В некоторых случаях, где величина зерна растет по мере хода рекристаллизации, представляется возможным получить непосредственное заключение о свойствах сцепления. Но в других случаях уменьшение механического сцепления („декохезия“) и рекристаллизация не идут параллельно друг другу. Этот случай наблюдается в особенности тогда, когда идет медленное превращение кристаллов цинка и олова путем растягивания. Тогда замечается почти полное уничтожение сопротивления, не сопровождающееся рекристаллизацией. В случае микрорекристаллических агрегатов, которые составляют большинство металлов, существует, по видимому, гораздо большая связь между эффектами ориентации, наблюдаемыми на фазердиаграммах, и сопротивлением растяжению в различных направлениях. Мы уже указывали, что рентгеновые лучи представляют собой здесь в известном роде метод количественного исследования, применимого не только к металлам, но также и ко множеству других веществ (волокна, коллоиды и т. д.). Наоборот, не всегда имеется простая связь между механической декохезией и рекристаллизацией. Например в случае

продажного алюминия, изученного З а к с о м, некоторые отдельные точки на кривых зависимости между температурой и сопротивлением растяжению (после отжига) не совпадают с изменениями рентгенограмм. Этот результат показывает, что причины этих изменений свойств следует искать в другом месте. Получаемые результаты не имеют одинакового происхождения. Например образец алюминия, отожженный при 150° , обладает сильно уменьшенным сопротивлением. Однако рентгеновский анализ, а также и микрография не показывают никакого признака рекристаллизации. Далее при 250° , т. е. при температуре, когда образец теряет все сцепление (сопротивление сильно ослабленное), диаграммы показывают только весьма несовершенную рекристаллизацию, и только начиная с 300° можно действительно наблюдать полную рекристаллизацию. Сопоставление этих результатов показывает, что очень сильное уменьшение сцепления может происходить и без сколько-нибудь заметных изменений в рентгенограммах.

Однако во множестве случаев Г л о к к е р, К а у п п и В и д м а н³⁰ могли показать, что механические свойства остаются связанными с изменениями, наблюдаемыми на рентгенограммах. Далее Г е л е р и З а к с при исследованиях свойств прокатанной и отожженной медной жести также пришли к весьма интересным результатам. Мы можем сослаться в связи с этим на работы лаборатории Г л о к к е р а в Штуттгарте. Следует наконец отметить, что не только механические свойства, но также и свойства физические или химические должны зависеть от структуры кристаллических агрегатов, например коррозия, термическое расширение, скорость испарения и т. д.

Как бы там ни было, но, повидимому, требуется еще очень много работ на этом пути, который открывает заманчивые перспективы.

6. Различные практические применения

Различные результаты, о которых мы говорили в предыдущих параграфах, показывают тот интерес, который

представляет применение рентгеновых лучей к исследованию структуры металлов и их деформаций. В металлургии широко пользуются этими методами, и в настоящее время не только в исследовательских институтах, но и на больших производствах существуют хорошо оборудованные рентгенографические лаборатории. Эти лаборатории имеют своей целью, с одной стороны, научные исследования и, с другой — контроль материалов, но они стремятся главным образом к развитию техники производства, при которой было бы возможно получение металлов с желаемой структурой. По такому пути идет Кларк в Соединенных штатах, и сейчас можно сказать, что такие исследования являются прочной основой для непрерывного прогресса в этой области.

Для характеристики промышленных применений рентгеновского анализа мы считаем достаточным резюмировать некоторые из исследований Кларка, описанные в его книге „Applied X-Rays“:

Влияние обработки металлов. Весьма важно бывает знать, каким образом объясняются различные влияния обработки металлов. Различные методы исследования позволяют легко ответить на этот вопрос. Иногда не бывает никакой надобности в том, чтобы прибегать к теоретическим объяснениям или к сложным вычислениям. Обычно одного изучения рентгенограмм бывает достаточно для того, чтобы качественно объяснить явление.

Кларк с сотрудниками выполнили таким путем весьма важные для промышленности работы со сталями. Диаграммы показывают с большой ясностью, как мало гомогенной является масса после плавления. Обычная термическая обработка еще недостаточна для приведения металла в состояние равномерного распределения. Один из успехов этого метода в том и заключается, чтобы определить, какой должна быть термическая обработка, чтобы привести к идеальной структуре, т. е. к существованию только малых кристаллов, расположенных по закону случая, без внутренних напряжений; в этом состоянии механические характеристики являются превосходными.

Как мы уже указывали, Кларк определил в образцах литой стали области внутренних напряжений (линии одинаковых напряжений), так чтобы можно было предвидеть слабые точки в куске и видоизменять таким образом обработку. Последние следы астеризма очень трудно заставить исчезнуть, и для этого требуются при отжиге иногда весьма значительные промежутки времени. Эффекты более или менее быстрого охлаждения, эффекты закалки и др. также легко могут быть изучаемы.

К этому же ряду вопросов относятся также и исследования автора над влиянием чеканки на структуру листового стали (стр. 874).

Кларк также занимался вопросами дуговой и водородной сварки, контролируя полученные им результаты при помощи микрофотографии и опытов с растяжением, благодаря чему удалось добиться усовершенствований в этой технике.

Заводские продукты. Весьма важно было бы уметь определять при помощи какого-либо практического метода, каковым будет состояние металла во время заводского производства; очень часто требуются исследования на отсутствие направляющих свойств, а также и на отсутствие внутренних напряжений. Эти свойства не могут быть обнаружены с достаточной ясностью ни при помощи механических опытов, ни при помощи микрофотографии. В качестве примера этому диаграммы на рис. 20 (табл. IV), заимствованные у Кларка, представляют хорошую листовую сталь (внизу) и плохую (вверху). Вторая из них содержит разрывы, получившиеся во время работы, между тем как микрофотографии для обоих образцов получаются совершенно одинаковыми. Различные стали (мягкая, твердость $1/4$, твердость $1/2$, твердая) также дают совершенно различные диаграммы в отношении физических свойств.

Причина разрыва стальных проволок во время протяжки также была установлена Кларком. Она кроется в остаточном волокнистом состоянии в протягиваемой проволоке. Далее Кларком же изучались стальные рельсы, содержащие поперечные трещины, с целью определения проис-

хождения этих трещин. Следует здесь еще раз указать на работы того же автора относительно влияния величины зерна на магнитные свойства жести из кремневой стали (см. выше 857), а также на практическое изучение штампованной стали (Ж. Ж. Трилла).

Исследование структуры электролитических осадков также сделалось предметом множества работ, главным образом Глоккера, Кауппа³², Бозорта³³, Кларка, Бругмана, Аборна, Фрелиха³⁴ и Трилла³⁵. Влияние плотности тока, концентрации, температуры, p_H и перемешивания на структуру осадка также изучены с большими подробностями. Таким путем возможно открыть наилучший метод для получения наиболее однородных и наиболее прочных слоев. Эти работы показали существование „древовидной“ структуры некоторых осадков, ориентацию частиц на электроде (перпендикулярно к поверхности катода), изменения в величине зерна при некоторых условиях и т. д. Так например Трилла и Мари³⁵, работавшие с осадками электролитической меди, получаемыми в присутствии или в отсутствии небольшого количества желатина, показали, что этот агент оказывает значительное влияние на уменьшение величины зерна, а также на присутствие остаточных внутренних натяжений. Точно так же Кларк, Фрелих и Аборн³⁴ пришли к аналогичным результатам для электролитических осадков свинца.

Подобным же образом может быть рассмотрено множество других применений, которые касаются всех отраслей промышленности, где употребляются металлы или их сплавы, так что можно сказать, что эти применения могут варьировать почти бесконечно, в зависимости от особенностей задач, возникающих в каждом отдельном случае. Методы, основанные на применении рентгеновского анализа, обещают дать толчок значительному развитию промышленности, и надо полагать, что в самом недалеком будущем каждый сколько-нибудь значительный завод, помимо своих лабораторий по микрофотографии и механическим испытаниям, будет иметь и рентгеновскую лабораторию, предназна-

ченную как для исследований, так и для усовершенствования продукции и для контроля.

Читатель найдет в конце этой статьи перечень опубликованных до 1929 г. работ, где подробно изложены все те вопросы, которые резюмировались выше.

В. РАЗЛИЧНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОГРАФИИ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Выше мы рассматривали применение рентгеновской спектрографии только к случаю металлов. Существует однако еще целый ряд применений, которые являются интересными для различных областей человеческой деятельности. Примеры этих применений мы и даем в дальнейших строках.

1. Изучение извести, цементов, глины, фарфора и т. д. Метод Дебая-Шеррера является весьма удобным для практического изучения порошкообразных или мелкокристаллических веществ, например песка, извести, цементов, мрамора, фарфора и т. д. Таким путем нетрудно проследивать появление различных структур при обжиге; известно например, что при 550° метакеолин не показывает признаков кристаллизации, при 1000° отчетливо появляются кристаллы муллита, тридимита и кристобаллита, которые появляются в результате превращения первых. Уайкоф, Григ и Боуэн¹, а также Кларк и Фарнсворт² изучали целый ряд глин с различной степенью пластичности; некоторые из них дают диаграммы, соответствующие чистой окиси кальция в извести, дающей пластичные гидраты; другие дают диаграммы более сложные, показывающие линии Ca(OH)_2 , CaCO_3 и т. д. Проследиванием кальцинации занимался Азби³, причем полученным практические результаты позволяют возлагать на этот метод весьма большие надежды.

Различные глины и каолины, применяемые в керамике, а также массы с различной степенью обжига исследовались Трилла, который нашел, что спектрографическое изучение позволяет проследивать постепенное превращение

микrokристаллической массы в аморфные продукты, а также дифференцировать глины и каолины по степени их чистоты и особенно по тонкости зерна, что для керамики играет чрезвычайно важную роль. Когда некоторые кристаллические плохо растертые частицы находятся в массе, то на диаграммах можно видеть более или менее расширенные пятна, соответствующие пятнам Лауэ. В Бюро стандартов⁴ таким же образом изучались портландские цементы в различных состояниях.

Парижский гипс показывает уменьшение сопротивления на растяжение после рекальцинации. Согласно указаниям Фарнswortha² это зависит от величины частиц, которая может быть уменьшена путем прибавки 25% алюминия.

На основании этих новых результатов можно полагать, что при помощи несколько более сложных приемов можно изучать пластичность глин, а также влияние различных способов обработки на структуру и различные физические свойства результирующих продуктов.

2. Изучение пигментов и красок в живописи. Как мы уже указывали выше, формула Шеррера позволяет определять порядок величины коллоидальных частиц. Тонкость же пигментов, как известно, имеет в живописи громадное значение. Поэтому делались попытки изучать при помощи рентгеновского анализа размеры частиц пигментов, красок, эмалей и т. д. Эти исследования относились к различным пигментам, например к угольной черной краске, титановой белой, литофону и т. д.

Так например окись олова SnO_2 в форме касситерита, метаоловянная кислота или искусственно приготовленная окись дают характеристические спектры тетрагональной решетки, подобной решетке рутила TiO_2 . Рис. 19 (табл. IV) показывает слева спектры, полученные с образцами SnO_2 , содержащими частицы размером $10^{-3} - 10^{-5}$ см (при работе с CaMo). Средний рисунок представляет спектр образца, содержащего еще меньшие частицы и показывающего расширение линий (порядка величины 2×10^{-6} см), причем здесь ширина частиц примерно в 50 раз больше элементарной призмы. Наконец правый рисунок соответствует еще

меньшим частицам, едва открываемым при помощи рентгеновых лучей. Здесь линии сильно расширены, их можно заметить всего около четырех. Измерения показывают, что мы здесь имеем дело с D порядка $5 \cdot 10^{-7}$ см (ширина частицы равна примерно 10-кратному размеру элементарной ячейки). Таким путем мы достигаем крайней степени коллоидной дисперсности. Легко понять интерес этих исследований, если вспомнить, что непрозрачность и покрывающая способность краски чрезвычайно сильно меняются с изменением размеров частиц. Вообще говоря, известно, что существуют некоторые оптимальные размеры частиц, стоящие в связи с непрозрачностью и покрывающей способностью.

Естественно, что эти изменения не ограничиваются только одними пигментами; возможно таким же образом изучать также и различные минеральные краски, которые входят в состав разнообразных продуктов, как например каучук, синтетические смолы и т. д., главным образом с точки зрения того влияния, которое может оказывать их структура и их размеры на физические качества окончательных продуктов.

3. Изучение асбеста. Асбест, или горный лен, как известно, представляет собой гидратированный силикат магния. Волокна асбеста способны давать прекрасные диаграммы, как это и было показано Кларком, Эборном и Бругманом⁶. По этим диаграммам возможно изучать различные типы волокон, а также их видоизменения при химической обработке (кислоты, нагревание и т. д.) и определять качества, которые являлись бы наиболее пригодными для применения асбеста как вещества для пропитывания его катализаторами (рис. 21, табл. V).

Ж. Ж. Трилла также изучал видоизменения, претерпеваемые асбестом во время его тканья при различных условиях. Ему удалось проследить также и влияние различных механических обработок.

4. Изучение фотографических эмульсий. Фотографические эмульсии состоят из бромистого серебра в желатине и иногда содержат также небольшое количество хлористого и иодистого серебра. Оказывается вполне

ТАБЛИЦА IV

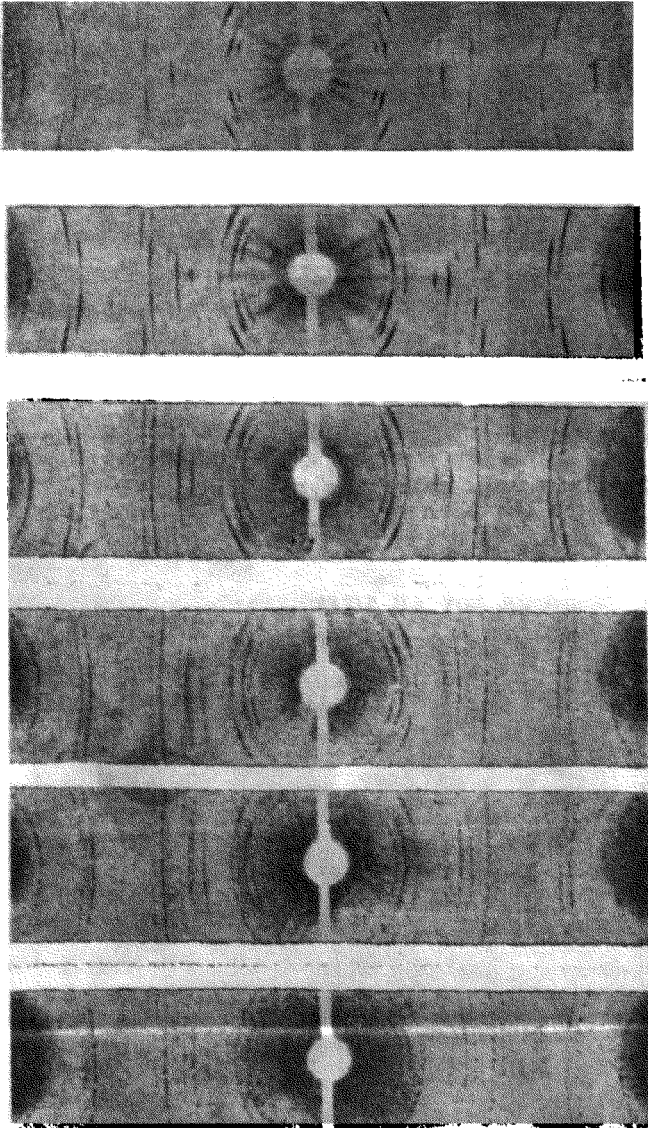


Рис. 18. Рекристаллизация алюминиевого листа при различных температурах.

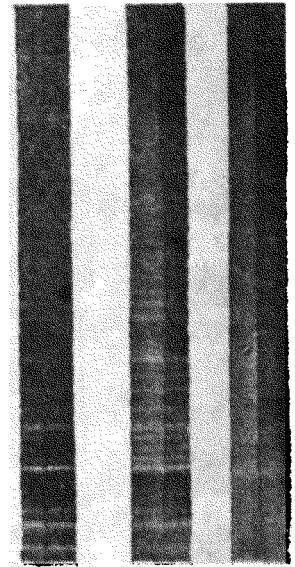


Рис. 19. Спектры SnO_2 , показывающие эффект расширения линий в зависимости от уменьшения величины зерна (по Кларку).

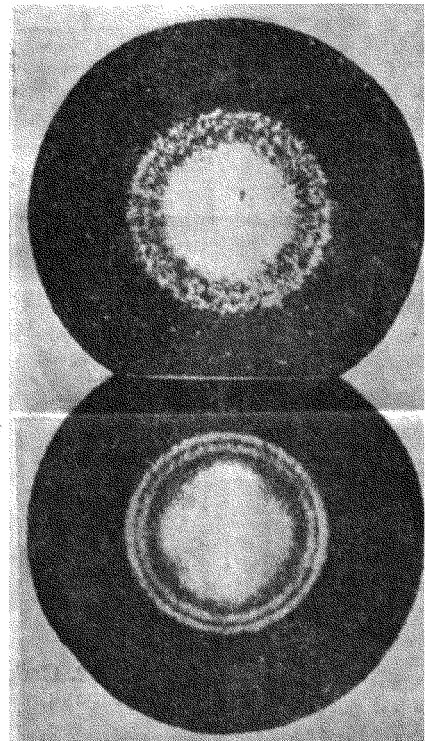


Рис. 20. Диаграмма стали (по Кларку).

ТАБЛИЦА V

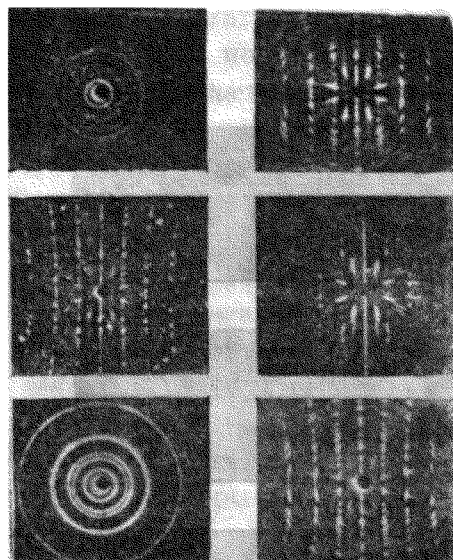


Рис. 21. Диаграммы различных асбестов (по Кларку).

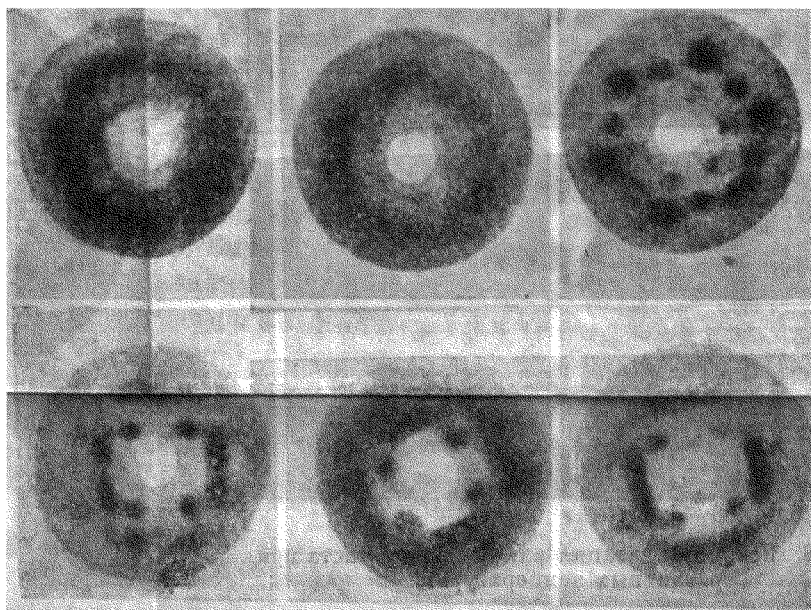


Рис. 22. Сверху — чистые жемчуги (круглые ореолы или псевдо-гексагональная структура); внизу — искусственные жемчуги (по Ризигеру и Гамбургру).

возможным изучать структуру зерен бромистого серебра, получать представление об их размерах и проследивать при помощи рентгеновской спектрографии различные процессы проявления и фиксирования. Такие опыты были предприняты с целью проверки некоторых гипотез относительно фотографического действия (Вилъси,⁶ Дэви,⁷ Бобровна⁸).

5. Изучение катализаторов и адсорбции. Мы уже указывали выше на те применения, которые Кларк⁹ и его сотрудники сделали из изучения при помощи рентгеновых лучей никеля как катализатора. Те же самые авторы, а также Дебай и Шеррер¹⁰, Руфф, Шмид и Ольбрик¹¹, также занимались изучением структуры угольного порошка при явлениях адсорбции в зависимости от термической обработки этого порошка. Совершенно ясные изменения в рентгенограммах дают доказательства существования промежуточных состояний между кристаллической формой (графитом) и аморфным состоянием. Некоторые из этих углеродов соответствуют очень высокой степени адсорбционной активности.

Наконец, недавно Дамианович и Трилла¹⁶ нашли, что порошкообразная платина, приготовленная при известных условиях, способна адсорбировать и даже химически соединяться с гелием.

Эти результаты указывают на тот высокий интерес, который представляет применение рентгеновых лучей к изучению этих пока еще мало известных явлений вроде катализа и адсорбции. В этом отношении метод подает очень большие надежды.

6. Распознавание естественного и искусственного жемчугов. Довийе¹² придумал чрезвычайно элегантный метод распознавания естественного и искусственного жемчугов. Последний, получаемый путем введения шарика перламутра в устрицу, представляется чистым жемчугом, имеющим все внешние характеристики естественного жемчуга. Однако относительно этой „чистоты“ мнения выдающихся зоологов и наиболее осведомленных специалистов расходятся. Проблема жемчуга сродится, по-

видимому, к вопросу о присутствии ядра увеличенных размеров, благодаря чему искусственный жемчуг много теряет в своей твердости. И все же пока не существует надежного метода, который позволял бы отличать искусственный жемчуг от естественного, что очень благоприятствует мошенникам.

Вещество жемчуга и перламутра, тождественные по своей природе, а также весьма близкие друг к другу плотность и упругость — все это не позволяет устанавливать это различие при помощи просвечивания рентгеновыми лучами. Но разница, имеющаяся только в одной структуре, позволила Довийе доказать, что для этой цели вполне годится анализ кристаллов при помощи рентгеновых лучей.

Аппарат, употреблявшийся для этой цели, состоит из кварцевой трубки со сменным антикатодом и из круглого спектрографа, позволяющего получать одновременно до 16 диаграмм. Как и следовало ожидать, только один перламутр дает картину, аналогичную картине Лауе, хотя она возникает и не за счет сплошного спектра. Симметрия пятен является гексагональной, когда лучи распространяются нормально к листочкам, и квадратной при перпендикулярном направлении. Наоборот, чистые жемчуги дают систему колец, иногда без единого пятна, тогда как жемчуги с ядром из перламутра дают одновременно и кольца и пятна, что указывает на структуру двойного рода (рис. 22, табл. V). Сравнение интенсивностей обеих фигур позволяет с несомненностью устанавливать глубину жемчужного слоя и следовательно определять настоящую цену жемчугу.

Дальнейшие исследования Шэкбая¹³ показали, что углекислый кальций существует в жемчуге в форме арагонита; последний находится в виде пустых кристаллов псевдогексагональной системы, напоминающих ячейки пчелиных сот, с гексагональной симметрией. Эта решетка сконструирована в виде оптической лестницы и дает следовательно происхождение интерференционным явлениям, за которые оттенок этих веществ и называются перламутровым.

Недавние исследования Ризигера и Галибурга¹⁴ позволили им усовершенствовать этот метод исследования жемчугов и ввести его в практический обиход.

7. Различные применения. Применения, которые можно предвидеть для спектрографии, почти бесчисленны. Поэтому мы ограничиваемся описанными выше примерами. Здесь только укажем на то, что таким путем можно различать пириты и маркаситы (Г. Фребольд), можно изучать ископаемые кости с точки зрения их истории, образование и разложение феррита цинка (Шварц и Краузкопф¹⁵), строение зубов и т. д.

Очевидно, что возможен целый ряд других применений теоретических и практических: кристаллическая структура, микрорекристаллическое состояние, явления ориентации вследствие различных обработок, размеры частиц, чистота, состояние химического соединения, идентификация смесей; типы решеток, внутренние натяжения и т. д. — все это также может с успехом изучаться в огромном количестве случаев. Таким образом эти методы должны находить все более и более почетное место в исследовательских и промышленных лабораториях.

ЛИТЕРАТУРА

А) ИЗУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

1. Westgren and Phragmen, *Iron and Steel*, 1, 241, 1922; 1, 160, 1924; *Institute of Metals*, 31, 193, 1924; *Phil. Mag.*, 1925; *Journ. of Iron and Steel Inst.*, 105, 241, 1922; *Zeit. f. phys. Chem.*, 58, 181, 1921; 102, 1, 1922.

2. Bain, *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.*, Feb. 1922; *Chem. Met. Eng.* 28, 21, 65, 1923; 24, 779, 1921; 26, 543, 1922; *Trans. Am. Soc. Steel Treating*, 8, 14, 1925.

3. Westgren and Phragmen, *Ergänzungsband der Kolloid Zeit.*, 36, p. 86; *Структурные аналогии сплавов*, *Arch. für Matem., Astronomi och Fysik*, 19 B, № 12, p. 1; *Рентгеновский анализ системы хром-углерод*, *Kundl. Svenska — Vetenskapsakademies handlingar*, 2, № 5; *Рентгеновский анализ системы вольфрам и молибден-углерод*, *Zeit. f. anorg. und allgem. Chemie*, 156, 27; *Состав феррохромовых*

сплавов, Iron and Steel Inst., (2), 397, 1926; *Закономерности в строении сплавов*, Metallwirtschaft, № 25, 700, 1928;

4. Owen and Preston, Proc. Phys. Soc., 36, 49, 1924; 35, 101, Phil. Mag., 2, 1266, 1926.

5. Hull, *Кристаллическая структура железа*, Phys. Rev., 9, 84, 1917; *Кристаллическая структура алюминия и кремния*, Phys. Rev., 9, 564, 1917; *Рентгенографический структурный анализ тринадцати обыкновенных металлов*, Phys. Rev., 17, 571, 1921.

6. Mac Keenan, Phys. Rev., 21, 402, 1923.

7. Jette, Phragmen, Westgreen, J. Inst. Metals, 31, 193, 1924.

8. Czochralski, Moderne Metallkunde, J. Springer, Berlin, 1924.

9. Clark, Applied X-Rays, New York, p. 237, 1927.

10. Böhm, Koll. Zeits., p. 276, 1927.

11. Sherrer, Zsigmondy „Kolloidchemie“, Appendix, 1920.

11a. Laue, Zeit. f. Krist., 64 — 115, 1926.

12. Clark, Asbury, Wick, J. Am. Chem. Soc., 47, 2661, 1925;

Clark, Aborn, Clark „Applied X-Rays“, p. 180.

13. Levi und Haardt, Atti. Accad. Lincei, (6), 3, 91, 1926.

14. Clark, Brugmann, Clark „Applied X-Rays“, p. 183.

15. J. J. Trillat, Chemie et Industrie, oct. 1928.

16. M. de Broglie, C. R. Acad. Sciences, 158, 833, 1914.

17. Taylor and Müller, Carpenter and Elam, Proc. Roy Soc. A, 102, 643, 1923; 105, 500, 1924; 107, 171, 1925.

18. Mark, Polanyi und Schmid, *Явления при расширении кристаллов цинка*, Zeits. f. Phys., 12, 58, 78, 111, 1922.

19. Mark, Polanyi, Weissenberg, Zeits. f. Phys., 12, 58; 13, 7, 149, 181; 10, 44; 14, 328; 76, 314; 18, 42.

20. Tanaka, Brit. Chem. Abst., A, p. 1012, 1927.

21. Becker, Zeit. f. Phys., 42, 226, 1927.

22. Mark und Weissenberg, *Рентгенографическое определение структуры вальцованной металлической фольги*, Zeits. f. Phys., 14, 328, 1923; 16, 1, 341, 1923.

Polanyi, Naturw., 2, 288, 1921.

23. F. Weyer, Zeits. f. Phys., 28, 69, 1924.

24. Owen and Preston, Proc. Phys. Soc., 38, 132, 1926.

25. Tamman und Heinzl, Zeits. f. Metallkunde, 19, 338, 1927.

26. Sachs und Göler, *Структура при рекристаллизации металлов с центрированными гранями*, Zeits. f. Phys., 41, 873, 1927.

Sachs und Schiebold, *Рекристаллизация в рентгеновском изображении*, Zeits. f. Metallkunde, p. 400, dec. 1925.

27. Glocker, *Прокатанные листочки серебра*, Zeits. f. Phys., 31, 386, 1925.

28. Sachs und Göler, *Структура и твердость очень чистого алюминия*, Zeits. f. Metallkunde, p. 90, 1927.

29. Schmidt und Wassermann, *О рекристаллизации очень тонкой алюминиевой проволоки*, Zeits. f. techn. Phys., 3, 106, 1928.

30. Glocker und Widmann, *Исследования по явлениям рекристаллизации у Ag, Cu, Al*, Zeits. f. Metallkunde, 18, 41, 1927.
- Widmann, *Исследования по рекристаллизации углерода и меди*, Zeits. f. Phys., 45, 200, 1927.
31. Sachs, *Выравнивание кристаллов путем рекристаллизации*, стр. 258, 1928.
32. Glocker und Kaupp, Zeits. f. Phys., 24, 121, 1924.
33. Bozorth, Phys. Rev., 26, 390, 1925.
34. Clark, Brugmann and Heath, Ind. Eng. Chem., 17, 1142, 1925.
- Clark und Frölich, Zeit. Elektroch., 31, 655, 1925. Clark, Frölich and Aborn, Am. Electrochem. Soc., 1926.
35. J. J. Trillat et Marie, *Изучение структуры электролитической меди при помощи рентгеновых лучей*, Rev. Metallurgie, 25, 286, 1928.
36. Mark und Hengstenberg, *О форме и величине мицелл у целлюлозы и каучука*, Zeit. f. Krist., 69, 271, 1928.
37. Patterson, *Об измерении величины кристаллических частичек при помощи рентгеновского излучения*, Zeits. f. Krist., 66, 637, 1928.
38. Brill, *Определение величины частиц при помощи рентгеновых лучей*, Zeits. f. Krist., 68, 387, 1928.
39. Möller und Reis, Zeits. f. Phys. Chem., 139, 425, 1928.
40. Mark, *Определение величины частиц*, Transact. Faraday, March 1929, Londres.

Другие библиографические ссылки по вопросу об изучении металлов при помощи рентгеновых лучей.

- Nishikawa and Osahara, *Некоторые данные по вопросу об изучении металлов рентгеновыми лучами*, Phys. Rev., 15, 38, 1920.
- Polanyi, *О структурных изменениях в металлах при холодной обработке*, Zeits. f. Phys., 17, 1928.
- Ettisch, Polanyi und Weissenberg, *О волокнистой структуре у металлов*, Zeits. f. Phys., 7, 181, 1921.
- Рентгенографические исследования на металлах*, Phys. Zeits., 22, 646, 1921.
- Волокнистая структура холодноотянутых металлических проволок*, Zeits. f. phys. Chem., 99, 332, 1921.
- Schiebold, Zeits. f. Metallkunde, 16, 462, 1924 (121 ссылка).
- Uspenski und Konobejewski, *Дифракция рентгеновых лучей в микрокристаллических структурах*, Zeits. f. Phys., 16, 215, 1923.
- Glocker, *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen*, Berlin, 1927.
- Sachs, *Plastische Verformung*, Handbuch der Experimentalphysik, Leipzig, 1928.
- Grundbegriffe der mechanischen Technologie der Metalle*, Leipzig,

1925. *Технологические свойства алюминиевых кристаллов*, Zeits. des Ver. deutsch. Ing., p. 577, 1923.

Schmidt und Wassermann, *Рентгенографические испытания дуралюминия*, Zeits. f. Metallkunde, 19, 1927.

Hägg, *Изучение нитридов железа при помощи рентгеновых лучей*, Nature, 119, 1928.

Dehlinger, *Расширение дебаевских линий и вычисление рода искажений решетки*, Zeits. f. Kristallographie, 65, 162, 1927.

Weiss, *Спектрография при помощи рентгеновых лучей и металлургия*, Rev. Metallurgie, 27, 459, 1925.

О спектрографии сплавов при помощи рентгеновых лучей, Bull. de la Société chim. de France, p. 697, 1923; Proc. Roy. Soc., 108 A, 643, 1925.

Bain, Amer. Inst. Min. and Metallurg. Eng., № 1657, 1927.

Bain and Griffiths, Id. № 1850, 1927.

Bradley and Thewlis, Proc. Roy. Soc., 112 A, 678, 1926.

Fink and Campbell, Trans. Am. Soc. Steel Treating, 9, 717, 1926.

Anderson J. Frankl. Inst., 201, 465, 1926.

Lange, Ann. Physik, 76, 476, 1925.

Jeffries and Bain, Chem. Met. Eng., 24, 779, 1921.

Andrews, Phys. Rev., 18, 245, 1921.

Mathieu, *Металлография при помощи рентгеновых лучей*, L'Génie Civil, Jan. 1930.

Zornig, Army Ordnance, 4, 77, 1923.

Heindlhofer, Phys. Rev., 24, 246, 1924, Trans. Am. Soc. Steel Treating, 7, 34, 1925.

Williams, Carnegie Scholarship Memoirs, 13, 175, 1924.

Campbell and Fink, Trans. Am. Soc. Steel Treating, 9, 717, 1926.

Ono, Mem. Col. Eng. Kyushu Imp. Univ., 2, 241, 1922.

Seemann und Schiebold, Z. f. Metallkunde, 17, 400, 1925.

Zester and Aborn, Army Ordnance, 6, 120, 200, 282, 363, 1925 — 1926.

Göhler und Sachs, *Внутренние натяжения в рентгеновском изображении*, Zeits. f. Metallkunde, 10 Okt. 1927.

Sachs und Bauer, *Влияние литья на свойства меди*, H. 7, p. 154, 1927.

Jeffries und Archer, Science of metals, p. 185.

Bas und Schmid, *О расширении кристаллов кадмия*, Zeits. f. Phys., 54, 1929.

Masima und Sachs, Zeits. f. Phys., 51, 1928.

Karrop und Sachs, *Опыты с рекристаллизацией металлов*, Zeits. f. Phys., 52, 1928.

Göler und Sachs, *Растягивание кристаллов меди и алюминия*, Zeits. f. Phys., 55, 1929.

Brill und Mark, *Рентгенографическое изучение строения комплексов феррицианидов*, Zeits. f. Phys. Chem. 133, 1928.

Kurdjumow, *Рентгенографические исследования структуры углеродистой стали*, Zeits. f. Phys., 55, 1929.

Burgers und Basart, *Рекристаллизация алюминевых кристаллов*, Zeits. f. Phys., 54, 1929.

Leroux, *Серебро, его сплавы и их приготовление*, Metallwirts., Apr. 1928.

Müller, *Приготовление и свойства тонких металлических листов и их свойства*, Metallwirts., Apr. 1928.

Ewald, *Кристаллическая структура нежелезистых металлов*, Metallwirts., Apr. 1928.

Röhrig, *К вопросу о технологии алюминия и его сплавов*, Metallwirts., Apr. 1928.

Nowack, *Белое золото*, Metallwirts., Apr. 1928.

Schmied und Wassermann, *О механическом образовании двойников у цинковых кристаллов*, Zeits. f. Phys., 48, H. 5/6, 1928.

Laute und Sachs, *Что такое утомление?* Zeits. des Ver. Deutsch. Ing., 72, № 34, 1928.

Schmied und Wassermann, *Опыты в связи с проблемой дур-алюминия*, Metallwirts., 14 Dec. 1920.

Kuntze und Sachs, *К вопросу о предельном растяжении стали*, Zeits. des Ver. Deutsch. Ing., 1928.

Sachs und Sieglerschmidt, *Испытание канатных проволок на растяжение и изгиб*, Metallwirts., 8 Febr. 1929.

Göhler und Sachs, *Структура металлов с центрированными зраниями при вальцовке и рекристаллизации*, Zeits. f. Phys., 55, 477 495. 1925; *Исследования меди и латуни*, Zeits. f. Metallkunde, H. 6, 1928.

Karnop und Sachs, *Текучесть металлических кристаллов при кручении*, Zeits. f. Phys., 53, H. 9/10, 1929.

Göler und Sachs, *Облагораживание алюминевых сплавов*, Metallwirts., 12 Juli, 1929.

Schmid, *Утомление с точки зрения явлений в однокристаллах*, Zeits. f. Metallkunde, Febr. 1928.

Brill, *Кристаллическая структура Fe₂N₃*, Zeits. f. Krist., 68, H. 4/5, 1928.

Glöcker, *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen*, Berlin, Springer, 1927.

Сочинения общего характера по вопросу об изучении металлов при помощи рентгеновых лучей

Читатель может найти множество ссылок в следующих сочинениях

V. Laue, Zeit. f. Krist., 64, 115, 1926.

Clark, *Applied X-Rays*, Mc. Graw Hill Book Co, New York, 1927.
Изучение материалов в промышленности при помощи рентгеновых лучей, Proc. Am. Soc. for. Testing Materials, Philadelphia, 27, 1927.

Mark, *Применение рентгеновых лучей в химии и технике*, G. Bredig, Handbuch der angewandten physikalischen Chemie, B. 14.

Sachs, *Применение рентгеновых лучей к исследованию материалов*, Zeits. des Ver. Deutsch. Ing., № 49, p. 1634, 1926.

Berthold, *Что дают рентгеновские исследования для практики?* Zeits. f. Metallkunde, H. 10, 1928. *Исследование тонкой структуры при помощи рентгеновых лучей*, Id. H. 10, 1928. *Применение и техника исследования тонкой структуры при помощи рентгеновых лучей*, Siemens Reiniger Veifa, Berlin.

J. J. Trillat, *Применение рентгеновых лучей в промышленности*, Chimie et Industrie, № 6, juni 1927.

Применение рентгеновых лучей в металлургии, Rev. de Metallurgie, № 11, nov. 1926.

Laborde, *Применение рентгеновых лучей в лабораториях и в промышленности*, Conférence parue dans Bulletin Ass. anc. élèves Ecole Phys. et Chim., 1927.

Maugin, *La structure des cristaux*, Conférence-Rapport, 1924.

Dauvillier, *La technique des Rayons X*, Conférence-Rapport, 1924. *Применение рентгеновых лучей к изучению различных веществ*, Bull. de la Soc. fr. des électriciens, 5, № 43, 1925.

De Broglie, *Les Rayons X*, Conférence-Rapport, 1922.

В) РАЗЛИЧНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОГРАФИИ В МИНЕРАЛЬНОЙ ХИМИИ.

1. Wyckoff, Grieg, Bowen, Amer. Journ. of Sci., 11, 459, 1926; 12, 419, 1926.

2. Farnsworth, Ind. and Eng. Chemistry, 19, 714, 1927.

3. Azbe, Id., 19, 600, 1927.

4. Bureau of Standarts (U. S. A.), Amer. Journ. of Sciences, 13, 467, 1927.

5. Clark, Aborn, Brugmann, Jour. Soc. of Automotive Eng., 20, 291, 1927.

6. Wilsey, Phil. Mag., 42, 262, 1921; 46, 487, 1923.

7. Davey, Phys. Rev., 19, 248, 1922.

8. I. Bobrova, *Изучение фотографических эмульсий при помощи рентгеновых лучей*, C. R. Soc. Polonaise de Physique, 3, 1927.

9. Clark, Asbury, Wick, J. Am. Chem. Soc., 47, 2661, 1925.

10. Debye und Sherrer, *Аморфный уголь*, Phys. Zeit., 18, 291, 1917.

11. Ruff, Schmid, Olbrick, Zeits. anorg. allg. Chem. 148, 313 1925.

Clark, Applied X-Rays, p. 177, loc. cit.

12. Dauvillier, C. R. Acad. Sciences, 179, 819, 1924; Rev. scientifique, № 2, 23 janv., 1926.

13. Shaxby, *Изучение дифракции рентгеновых лучей в оксиде и перламутре*, C. R. Acad. Sc., 179, 1601. déc. 1924; Phil. Mag., 69, 1201, 1925.
14. Ryziger et Galibourg, C. R. Acad. Sciences, 1928.
15. Schwartz und Krauskopf, inst. of metals, Classe D, № 17. Dec. 1927.
16. H. Damianowich et J. J. Trillat, C. K. Acad. Sc., 8 apr. 1929. p. 991.

Общие сочинения по различным применениям
рентгеновской спектрографии

- Clark, *Applied X-Rays*, loc. cit. (см. выше).
- Mark, *Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik*, loc. cit.
- Berthold, *Die Einrichtungen der Feinstrukturuntersuchung mit Röntgenstrahlen*, loc. cit. *Anwendung und Technik der Feinstrukturuntersuchung mit Röntgenstrahlen*, loc. cit.
- J. J. Trillat, *Applications des Rayons X dans l'industrie*, loc. cit.
- Laborde, *Les applications des Rayons X dans les laboratoires et dans l'industrie*, loc. cit.
- Dauvillier, *Applications des Rayons X à l'étude de diverses substances*, loc. cit.
- Ehrenberg, Ewald, Mark, *Исследования по кристаллооптике рентгеновых лучей*, Zeits. f. Krist., 66, 547, 1928.
- Coster, *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*, Sonderdruck aus Müller-Pouillet, Bd. II, 3, 11, Aufl., p. 2025—2096, 1929.