

О МЕХАНИЧЕСКОМ ДВОЙНИКОВАНИИ КРИСТАЛЛОВ

Д. Б. Гогоберидзе, Тбилиси

Механическим двойникованием называется такая деформация, при которой одна часть кристалла переходит в положение, симметричное относительно некоторой плоскости другой его части¹. При этом плоскость симметрии называется плоскостью двойникования, а направление вектора, параллельного перемещению сдвойникованной части, называется направлением двойникования. Наконец, прямая, лежащая в плоскости двойникования и перпендикулярная направлению двойникования, называется осью двойникования.

Обычно считалось, что плоскость двойникования должна быть рациональной кристаллографической плоскостью, но исследования последнего времени поставили это утверждение в некоторых случаях под сомнение².

Образование двойников при росте кристаллов — явление, широко известное. Почти все минералы образуют при росте двойники, хорошо известные минералагам и кристаллографам. Металловеды и кристаллофизики обратили внимание также и на другое обстоятельство: оказалось, что целый ряд кристаллов при механическом воздействии дает двойники, весьма похожие на двойники роста. Классическим объектом в этом отношении является кальцит (исландский шпат), изучавшийся еще Бауэнтауэром, Мюгге и другими³. Они установили, что при приложении силы вдоль определенных направлений кристаллы кальцита переходят в двойниковое положение и что двойники, полученные таким путем, схожи с двойниками роста.

Металловеды заметили также, что некоторые металлы показывают при пластической деформации характерную параллельную штриховку (называемую по имени открывшего ее исследователя линиями Неймана), вызванную образованием в толще материнского кристалла параллельной системы (или систем) двойников.

Интересным оказалось то обстоятельство, что кристаллы всех металлов, у которых наблюдаются линии Неймана, легко образуют при рекристаллизации двойники роста.

В настоящее время известны двойники деформации у следующих металлов (табл. 1).

Плоскость k_1 есть плоскость двойникования, а k_2 есть плоскость, перпендикулярная в нормальном кристалле к плоскости двойникования, а в двойнике, повернутая к ней под соответственным углом.

Угол, образуемый плоскостями k_1 и k_2 в сдвойникованном кристалле, обозначим через 2φ . Он может быть вычислен из следующего очевидного соотношения:

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{2}{S}. \quad (1)$$

Приводимая в табл. 1 величина смещения S — это то расстояние, на которое переместится точка, удаленная на расстояние, равное единице, от плоскости двойникования, в еще не сдвойникованном кристалле.

Эти величины полностью определяют характер двойникования. В самом деле, величина S дает величину смещения (в постоянных решетках) для точки, удаленной от плоскости двойникования на одну постоянную, т. е. характеризует величину перемещения атомов в вершинах ячейки. Индексы же плоскостей k_1 и k_2 — это и есть те величины, которые обычно экспериментально определяются.

ТАБЛИЦА 1^а

Металл	Решетка	Плоскость двой- никования		Сме- щение S
		k_1	k_0	
Cu α-латунь	Кубическая с центрирован- ными гранями	(111)		
α-Fe		(112)	(112)	0,7072
Sn		(331)	(111)	0,1197
As	Ромбоэдрическая	(011)	(100)	0,2512
Sb		(011)	(100)	0,1413
Bi		(011)	(100)	0,1776
		(1012)	(1012)	0,1428
Zn Be Mg Cd	Гексагональная	(1012)	—	—

Геометрия двойникования в общем удовлетворительно изучена. При этом, однако, интересным и не нашедшим себе до настоящего времени удовлетворительного объяснения фактом является то обстоятельство, что двойники деформации совершенно аналогичны двойникам роста.

Однако при ближайшем рассмотрении далеко не все обстоит столь просто как думает Элам и как это вытекает из приведенной таблицы. Еще Захариас⁵ при деформации выращенных из паров кристаллов цинка, у которых была хорошо выраженная огранка, заметил, что двойники не всегда параллельны друг другу. Прделанные нами измерения показывают, что углы между такими двойниками, полученные Захариасом, очень не велики (порядка 2°). Еще в старой работе Вассермана и Шмита⁶ на рентгенограммах вращения можно заметить характерное расщепление линий, на которое авторы не обратили внимания, по нашим подсчетам как будто соответствующие по величине поворотам, замеченным Захариасом. Таким образом можно думать, что уж у цинка картина далеко не столь проста и что плоскости двойникования иногда могут иметь не столь простые кристаллографические индексы, как думают Шмит и Элам. Еще более наглядно вытекают подобные следствия из изучения явлений деформации каменной соли, проведенного Бриллиантовым и Сбренновым⁷. Они с несомненностью показали, что в каменной соли при деформации имеет место образование двойников, причем эти двойники не параллельны друг другу. Угол, который эти двойники образуют друг с другом, порядка 1—2°, и такие же углы они образуют с плоскостью (110). На рис. 1 дана лауэграмма подобного двойника. На рентгенограмме ясно видны двойные пятна. При этом пятна, соответствующие нормальному кристаллу, более интенсивны, чем пятна, соответствующие двойнику. На рисунке ясно видны слабые перевертышки, соединяющие пятна, соответствующие нормальному кристаллу и двойнику. Наличие этих перевертышек указывает на наличие каких-то нарушений в решетке, характер которых еще не ясен. На то же самое указывает характерная восьмилучевая фигура около центрального пятна. На рис. 2 приведена аналогичная лауэграмма двойни а каменной соли, но только снятая так, что пучок рентгеновых лучей параллелен оси двойникования.

На микрофотографии (рис. 3) ясно видна непараллельность в каменной соли отдельных двойников друг другу. Оказалось, что при передвижении

пучка рентгеновых лучей относительно кристалла рефлекс от одной и той же плоскости перемещается, и в разных местах мы видим рефлексы, смещенные на различные углы. На рис. 4 показан подобный снимок. Он получен следующим образом: выбирается наиболее резкий рефлекс, и кристалл ориентируется таким образом, чтобы, кроме него, на экране было бы видно по возможности мало рефлексов. Затем все рефлексы, кроме одного, закрывают и кристалл и пластинку синхронно передвигают перпендикулярно друг к другу и к пучку рентгеновских лучей. При этом, если мы имеем идеальный кристалл, мы должны получить от избранного рефлекса прямую линию, параллельную прямой, оставленной центральным пучком. Если же мы имеем кристалл сложной структуры, то мы должны иметь ряд пятен. Как видно на снимке, мы получаем ряд пятен, удаленных на расстояния, соответствующие углу поворота отражающей плоскости. Внимательное рассмотрение рис. 4 показывает, что углы поворота имеют различную величину в разных точках кристалла и что углы, образованные отдельными двойниками друг с другом, имеют приблизительно одинаковую величину. Можно, таким образом, считать, что для каменной соли доказано опытным путем наличие двойников деформации, имеющих плоскостью двойникования иррациональную* кристаллографическую плоскость и непараллельных друг другу.

В связи с этим интересно отметить, что подобное же явление мы наблюдаем также и при росте каменной соли. Мы имеем в виду так называемую мозаичную структуру. Все, имевшие в руках кристаллы каменной соли, без сомнения, заметили, что плоскости спайности часто бывают покрыты характерной штриховкой. Эта штриховка образована плоскостями, слегка наклоненными друг к другу. Легко заметить, что при этом кристалл состоит как бы из отдельных блоков, сросшихся по плоскостям, близким к плоскости ромбического додекаэдра, но не совпадающих с нею. При этом углы наклона этих плоскостей по отношению друг к другу и к плоскости ромбического додекаэдра несколько больше, чем обычно наблюдаемые у каменной соли в двойниках деформации, но имеют приблизительно тот же порядок величины. Рентгенограмма с кристаллов, показывающих расщепленный рост, дает характерную картину двойника**. Таким образом есть основание думать, что подобно тому как у многих металлов мы наряду с двойниками роста встречаем двойники деформации, так же и у каменной соли наряду с двойниками деформации мы встречаем двойники роста (расщепленный рост).

Чрезвычайно интересно, чем объясняется наличие такого параллелизма между ростом и пластической деформацией? Для объяснения этого нам придется глубже заняться рассмотрением механизма этих обоих явлений. Хорошо известно, что при деформации каменной соли вдоль плоскостей скольжения (плоскостей двойникования) происходит выделение довольно большого количества тепла. Как показали опыты Гагбера⁸ над каменной солью, количество тепла, выделяющееся при деформации, равно от 85 до 95% всей работы деформации. Это тепло в основном выделяется вдоль узкой области по плоскости двойникования, поэтому здесь следует ожидать значительного повышения температуры. Согласно опытам и несколько преувеличенным подсчетам А. Степанова⁹ повышение температуры должно быть столь велико, что при этом имеет место плавление и даже испарение.

Эти подсчеты исходят из того, что толщина слоя, в котором происходит выделение тепла, имеет порядок величины $10^{-5} - 10^{-6}$ см. Трудно сказать, не являются ли эти данные преуменьшенными, а следовательно, температура в тонком слое преувеличенной, но во всяком случае нет сомнения, что вдоль некоторых узких областей имеет место настолько сильный нагрев, что тело либо размягчается, либо же рекристаллизуется. Таким образом

* Иррациональной кристаллографической плоскостью мы называем плоскость, не имеющую простых кристаллографических индексов, т. е. плоскость, индексы которой хотя и целые, но большие числа.

** Исследование мозаичной структуры ведется нами в настоящее время, и подробные результаты будут опубликованы в ближайшем будущем.

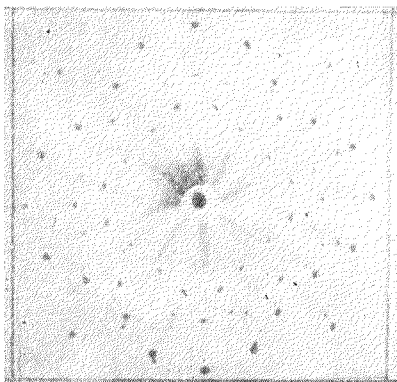


Рис. 1.

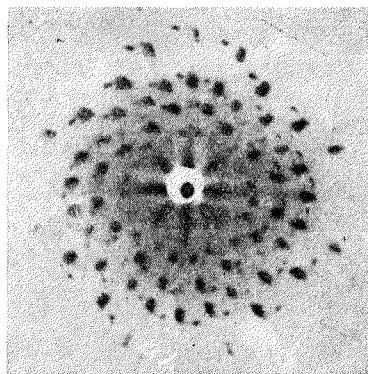


Рис. 2.

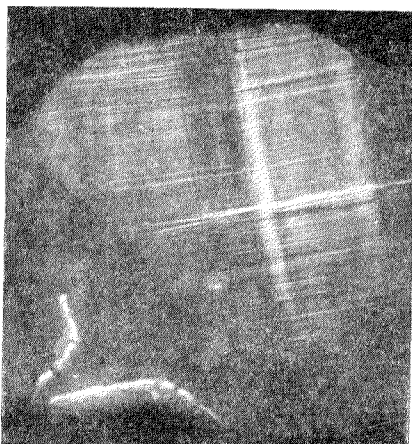


Рис. 3.



Рис. 4.



Рис. 5а.

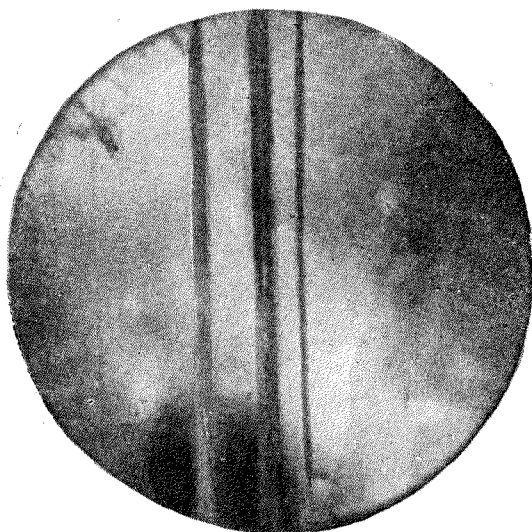


Рис. 5б.

понятно, что при образовании двойников деформации должны действовать законы, весьма схожие с теми, которые определяют срастание кристаллов.

Понятно, что все сказанное относится к двойникованию по иррациональным плоскостям и что двойникование по рациональным плоскостям должно весьма существенно отличаться от него. В самом деле, при двойниковании по рациональным плоскостям геометрические условия гораздо строже определяют направление двойникования, и в то же время нарушения в решетке значительно меньше, чем при двойниковании по иррациональным плоскостям.

Поэтому весьма существенно изучить какой-либо пример подобного двойникования и установить, что действительно имеются случаи, когда двойникование идет по рациональным плоскостям. Это последнее положение тем более нуждалось в проверке, что старые работы не делали различия между этими двумя видами двойникования, и благодаря этому нельзя было быть уверенным, существует ли вообще подобное двойникование. Для выяснения этих вопросов совершенно естественно было обратиться к классическому, после работ Мюгге и Баузмгауэра, объекту — к кальциту (исландскому шпату). Подобное изучение было начато нами и уже дало ряд результатов¹⁰.

Первым вопросом, подлежащим выяснению, был вопрос о параллельности или непараллельности плоскостей двойникования в кальците. Уже первые микрофотографии двойников, сделанные нами, показали их полную параллельность. В образцах кальцита, в которых имеются перемежающиеся пластинки двойника и нормального кристалла (так называемый полисинтетический двойник), ясно видна полная параллельность двойников друг другу. Это еще не доказывало рациональности плоскостей двойникования, но указывало только на их параллельность. Кроме того, существенный интерес представляло проверить, происходит ли двойникование путем ряда последовательных сдвигов, как думают Шмит¹¹ и Мюгге, или же путем чистого поворота решетки.

На рис. 5 (а и б) изображены снимки двойников кальцита, сделанные при освещении сходящимся пучком света (темное поле и только некоторые плоскости отражают свет в микроскоп). Снимки (а и б) сделаны при повороте столика с образцом на 180° ; эти снимки относятся друг к другу, почти как позитив к негативу. Эти снимки, несомненно, доказывают, что, кроме параллельности двойников, мы имеем также и полную симметрию между пластинками двойника и параллельного кристалла.

Это противоречит взглядам Шмита и показывает, что приводимая им модель двойникования не является правильной¹¹. Как будет замечено ниже, это утверждение еще с большей наглядностью вытекает из лауэграмм кальцита (рис. 8).

Однако уже на этих снимках кое-где вдоль плоскостей двойникования заметны трещины и неправильности. Нам удалось установить, что часто вдоль плоскостей двойникования располагаются характерные треугольные трещины. Эти трещины имеют поверхностный характер и, по видимому, не распространяются вглубь кристалла. Мало того, иногда нам удавалось наблюдать на поверхности кристалла выделение мелкокристаллического вещества. Это мелкокристаллическое вещество располагается на поверхности кристалла вдоль плоскостей двойникования. Это выделение хорошо заметно на глаз и может быть сфотографировано (рис. 6). Легко установить, что мы имеем здесь налицо мелкокристаллический порошок кальцита. В самом деле, при очень длительных экспозициях нам удалось получить от него дебаграмму, тождественную обычной дебаграмме кальцита (без следов текстуры). Поверхностный характер выделения этого мелкокристаллического порошка легко может быть установлен. Путем растворения в слабом растворе HCl или просто механическим обкалыванием от него можно освободиться. Путем обкола или поверхностного растворения можно получить кристаллы (полисинтетические двойники), столь же прозрачные и совершенно подобные нормальным кристаллам. Нередко впрочем удается получить столь же чистые двойники и без всяких дополнительных манипуляций, а просто путем осторожного двойникования хороших кристаллов.

Существенный интерес представляло изучение вопроса, имеются ли в этих кристаллах нарушения решетки. Для изучения этого вопроса мы поставили опыты по сравнительной растворимости двойникованных и недвойникованных кристаллов. При этом мы выбрали наиболее чисто двойникованные кристаллы, без поверхностных разрушений и всегда только с одной системой двойников. Дело в том, что в старых опытах Мюгге, при которых изучалась сравнительная растворимость нормальных и двойникованных кристаллов, наоборот, кристаллы с двумя системами двойников (наличие в кристалле двух пересекающихся систем двойников по чисто геометрическим условиям ведет к образованию в кристалле каналов, а следовательно, и к неучитываемому увеличению поверхности растворения). Кроме того, в работе Мюгге нет указаний на то, насколько тщательно отбирались кристаллы без трещин и без поверхностных нарушений. Мы же, как сказано, выбирали кристаллы со всей возможной тщательностью. Тщательно отобранные кристаллы промерялись под микроскопом для установления площади и взвешивались. Одновременно с двойникованными кристаллами из того же образца выкалывались конгломератные кристаллы. Затем кристаллы погружались в слабый раствор. Раствор подбирался такой концентрации, чтобы в течение суток убыль веса была бы около $\frac{1}{2}$ веса кристалликов (10—15 мг). После растворения кристаллики вынимались из кислоты, промывались в воде и высушивались в термостате. После этого производилось повторное взвешивание и определялась убыль веса на единицу поверхности. Точность подобных опытов не превосходила 5%. В пределах этой точности можно утверждать, что нами не было замечено никакой разницы в растворимости нормальных и двойникованных кристаллов. Не только средние из различных серий опытов, но даже результаты отдельных серий не показывают наличия подобной разницы. Это, без сомнения, указывает на то, что нарушения решетки, если и имеются, то они не очень велики. Для более детального выяснения этого вопроса мы обратились к рентгеновскому исследованию. Мы снова с величайшей тщательностью отбирали наиболее чистым образом двойникованные кристаллы. При этом мы всегда брали кристаллы, в которых имелась только одна система двойников. Это делалось для того, чтобы облегчить интерпретацию полученных результатов и изучить явление в наиболее простых условиях. Всем, без сомнения, хорошо знакома лауэграмма нормального кристалла кальцита (рис. 7). Изменение лауэграммы позволяет с удобством судить о характере изменения решетки. На рис. 8 показана лауэграмма полусинтетического двойника. На ней ясно видно, что она представляет собой наложение двух лауэграмм типа рис. 7. На гномонической проекции ясно видно, что угол между двумя кристаллами, дающими эти рентгенограммы, как раз соответствует гониометрически измеренному углу между нормальными кристаллами и двойником. Таким образом благодаря резкости пятен можно быть уверенным, что углы поворота двойников относительно нормальных кристаллов постоянны и равны углам, измеренным гониометрически.

Далее, из рассмотрения лауэграммы рис. 8 вытекает с несомненностью, что существенных нарушений решетки в кристалле при двойниковании не получается. В самом деле, резкие пятна без всяких следов размытия и хвостов указывают на ненарушенное состояние решетки. Этим двойники в кальците существенно отличаются от двойников в NaCl (рис. 1 и 2), где на лауэграмме ясно видны узкие полоски, соединяющие пятна, соответствующие нормальному и двойникованному кристаллу и свидетельствующие о нарушениях в решетке. Чрезвычайно ясно это также и из рассмотрения рентгенограммы кальцита, снятой вдоль плоскости двойникования таким образом, что пучок рентгеновых лучей шел по направлению двойникования*. Мы и здесь видим в противоположность тому, что имеет место в каменной соли, резко очерченные пятна без всяких следов их размытия.

Известно, что в старых работах по изучению двойникования в цинке

* Некоторая несимметричность картины вызвана небольшой неточностью ориентировки.

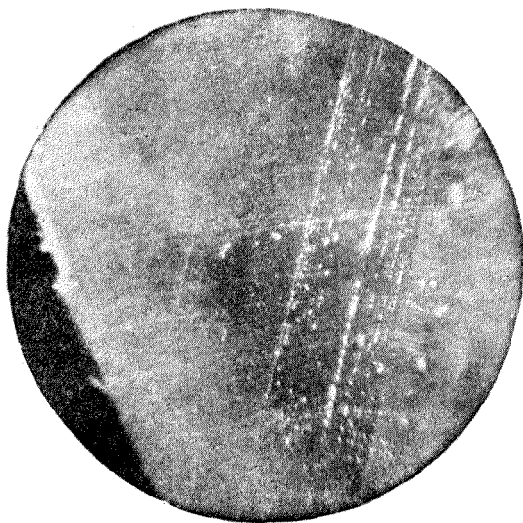


Рис. 6.

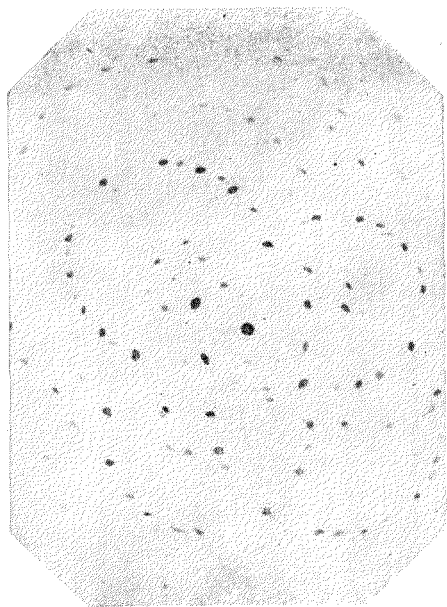


Рис. 7.

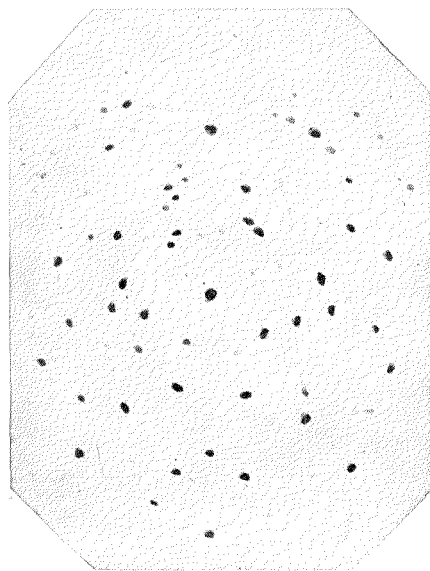


Рис. 8.

Шмит и Вассерман⁶ наблюдали явления астеризма. На основании наших снимков и снимков Бриллиантова мы считаем, что явления астеризма, наблюдавшиеся ими, вызваны не двойникованием, а какими-то вторичными явлениями, быть может изгибами плоскостей, а возможно, и другими причинами. Для более основательной проверки наших выводов мы сделали контрольные снимки двойников роста кальцита. В двойниках роста можно было быть уверенным, что никаких нарушений решетки нет. Лауэренттограммы, снятые нами с двойников роста, дали полную аналогию с лауэграммами, снятыми с двойников деформации. Не нужно, однако, думать, что при двойниковании по рациональным плоскостям не происходит никаких нарушений в кристалле. Достаточно построить схему двойникования⁷, чтобы убедиться, что даже при идеальной модели неизбежны нарушения решетки, хотя и второго порядка (считая силы между частицами в соседних углах решетки силами первого порядка, а силы через узел — силами второго порядка). Эти нарушения по порядку величины могут быть сравнимы с теми нарушениями, которые имеют место в поверхностном слое кристалла. Если эти предположения верны, то следовало ожидать, что при двойниковании по рациональным плоскостям вдоль плоскостей двойникования будет иметь место вторичная спайность. Нужно отметить, что, например, у каменной соли подобной спайности нет, т. е. при двойниковании по иррациональным плоскостям этого явления нет.

Что касается кальцита, то вопрос о существовании подобной спайности был не вполне ясен. В литературе имелись как утверждения, так и опровержения наличия подобной спайности⁸.

С целью проверки этого вопроса нами были проведены опыты по раскалыванию кристаллов вдоль плоскостей двойникования¹⁰. Эти опыты увенчались полным успехом. Нам удалось добиться вполне хорошего раскола. Плоскость раскола представляется весьма совершенной и не отличается по виду от обычных плоскостей спайности. Нужно, однако, добавить, что нам не удалось получить чистого раскола вдоль всей плоскости двойникования, а только вдоль некоторой ее части; в остальных же частях раскол представлялся в виде ступенчатой поверхности, ограниченной обычными плоскостями спайности. Повидимому, это обстоятельство и вводило в заблуждение предыдущих исследователей.

Таким образом можно утверждать, что двойникование кристаллов кальцита происходит по рациональным параллельным плоскостям и не сопровождается нарушением решетки за исключением образования плоскостей вторичной спайности.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Schmidt u. W. Boas, Kristallplastizität, Berlin, Springer, 1935.
2. Brilliantow a. Obreimow, Phys. Z. Sowetun., 1935; Gogoberidze, Phys. Z. Sowetun., 1935.
3. Mügge, Neues Jahrbuch, 1889.
4. Elam, Distortion of metal crystals, Oxford 1935.
5. Zacharias, Z. Kristallogr., 86, 1932.
6. Schmidt u. Wassermann, Z. Physik, 48, 370, 1928.
7. Gogoberidze, Phys. Z. Sowetun., 8, 208, 1935.
8. Stepanow, Phys. Z. Sowetun., 1933.
9. Garber, Phys. Z. Sowetun., 1935.
10. Gogoberidze und Ananiaschwili, Phys. Z. Sowetun., 7, 543, 1935.

Гогоберидзе и Накашидзе. Труды Тбилисского гос. универ. вып. 2.

11. E. Schmidt, Festigkeit und Elastizität von Metallkristallen. Metallwirtschaft, 7, 1011, 1928; Kristallplastizität, S. 75, пуч. 49.

* Т. е. нарисовать расположение атомов с решетки двойникового кристалла и проследить, как изменялось это положение по сравнению с нормальным кристаллом.