

ЗЕРНИСТАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В. Г. Брэгг, Лондон ¹⁾

Беглый просмотр исследовательских работ, публикуемых в научных журналах сегодняшнего дня, показывает, что весьма значительное число их посвящено объектам, которые слишком малы, чтобы их можно было подробно исследовать под микроскопом, но которые в то же время слишком велики для того, чтобы их было удобно исследовать рентгеноскопическими методами. С подобными объектами мы встречаемся во всех отраслях исследовательских работ: в медицине, в технике и т. д. Особенности этих величин делают исследование их предметов весьма интересным и в то же время исключительно трудным. Решение вопроса об этих величинах остро необходимо, и недостаток наших сведений о них чрезвычайно задерживает развитие многих отраслей знания.

Микроскоп позволяет открывать объекты размерами до нескольких сот ангстремов в диаметре, однако не позволяет разобраться в деталях этих объектов. Помимо микроскопа, мы имеем и другие оптические методы открытия таких объектов. Так, Лэнгмюр недавно показал, что можно установить поляризационный эффект пленок, имеющих толщину, не превышающую нескольких десятков ангстремов. Однако и этот метод, устанавливающий порядок соответствующих величин, не дает возможности разобраться в деталях.

Рентгеноскопические методы в смысле порядка исследуемых величин заходят слишком далеко. Применяемые длины волн таковы, что они позволяют измерить с большой точностью взаимные расстояния атомов и молекул в кристаллическом веществе, но их поле зрения слишком ограничено и не позволяет разобраться в деталях более крупных структур. Таким образом налицо разрыв в средствах исследования, и замечательно, что этот разрыв систематически сказывается в целом ряде вопросов.

С величинами этого порядка мы встречаемся в частности в области металлургии и металлографии. Исключительная их важность стала особенно очевидной после того, как мы получили довольно подробные сведения об атомарном строении металлов и их сплавов. Рентгеноскопические методы дают весьма подробно детали

¹⁾ Nature, 140, 954, 1937, перевод Н. В. Белова,

строения кристаллов железа и его сплавов, однако этих знаний оказывается недостаточно для предсказания свойств образца стали. Как то было подчеркнуто Смекалем¹⁾, твердые тела, в частности металлы, обладают свойствами, которые вполне определяются кристаллической структурой. Эти свойства нечувствительны к обработке стали в тот или иной период, предшествующий истории образца. Весьма большое число других свойств оказывается зависящим от предыдущей истории и может быть изменяемо в широких пределах в зависимости от обработки. Таковы сопротивление металла разрыву, пластичность, твердость, а также электрические и магнитные свойства, т. е. как раз все наиболее важные на практике качества металлического образца. Уже давно микроскоп показал, что металл представляет собой совокупность зерен. Условия возникновения этой совокупности и определяют собой те свойства, которые выше названы зависящими от предыдущей истории. Подробности этой зависимости в настоящее время весьма трудно установить как раз вследствие того обстоятельства, что соответствующие объекты попадают в интервал, не допускающий до сих пор непосредственного их наблюдения.

Теоретическая металлургия уже давно пришла к выводу, что каждый образец металла или металлического сплава составлен небольшими группировками из атомов и представляет собой сочетание этих групп, которые могут быть названы кристаллитами, поскольку размещение атомов внутри каждого из них является совершенно регулярным. Соответственные рентгенограммы вполне правильны и точно так же совершенно ясны и резки линии порошковой диаграммы. Так, Гау и Вуд в своих исследованиях по усталости металлов, вызываемой циклическим повторением (в некоторых опытах до нескольких миллионов раз) накладываемого напряжения, нашли, что видимые зерна металла постепенно разрушались и доходили до некоторого предельного размера, который определялся величиной накладываемого усилия. Разрыв в какой-либо области происходил после того, когда распад на отдельные кристаллиты заканчивался. Разрушение это заключалось не в отрыве одних атомов от других, т. е. приводило не к полному распаду образца, но к разделению его на мельчайшие кристаллы, величины которых группировались более или менее тесно вокруг некоторого среднего. К этому заключению приводили толщины линий соответствующих рентгенограмм, с некоторым определенным пределом, достигавшимся при разрушении материала. Существование этих средних величин позволяет заключить, что размеры кристаллитов каким-то образом связаны с числовыми величинами, характеризующими форму и размеры самих атомов металлов. В качестве аналогии можно указать на образование бензольных колец определенной формы и определенных размеров из атомов

¹⁾ Интересное изложение теории Смекаля и аналогичных теорий дано в последней главе книги Юма-Розери "Теория металлов и их сплавов", выпускаемой в ближайшее время ОНТИ.

углерода, каждый из которых характеризуется своей тетраэдричностью.

Вопрос о самом существовании этих кристаллитов, об их природе и об их роли изучался в течение последних нескольких лет весьма энергично, и в настоящее время мы имеем целый ряд теорий так называемой мозаичной структуры кристаллов. Первые теории старались связать эту мозаичную структуру с так называемой надструктурой, требовавшей правильного расположения кристаллитов даже в случае чистого металла. Эти теории, однако, вскоре же пришлось оставить, поскольку они пытались вывести вторичные размеры структуры металлов из первичных атомарных. Бюргер предположил, что зернистая структура металлов является следствием специфических условий роста, когда различные кристаллизационные процессы сталкиваются друг с другом и соединяются во всей массе вещества самым причудливым образом. Подобная структура, однако, приводила бы исключительно к статистическим образованиям, что не находится в согласии с металлургическим опытом. В частности, известная теория отвержения металлов Тэйлора путем соответствующей обработки обязательно требует существования кристаллитов. Вопрос до сих пор остается неясным, хотя он и чрезвычайно важен, поскольку, как указано, почти все важнейшие свойства металлов в широкой степени зависят именно от зернистой структуры данного образца, и соответственные зерна — кристаллиты являются основным пунктом исследования металлического состояния в настоящее время.

Совершенно с таким же положением вещей мы встречаемся в исследовании и других материалов. Так, в апреле 1937 г. на проходившем в Лондоне Международном съезде по испытанию материалов оказалось, что весьма значительная часть доложенных работ касалась именно этого вопроса о зернистом строении самых разнообразных веществ. Так, в обширной области волокнистых материалов отдельное волокно совершенно аналогично зерну металла, и центральное место исследования волокнистых минералов сейчас сводится к изучению этих микроволокон или фибрил. Во всех коллоидных вопросах точно так же основными являются свойства и условия возникновения соответственных зерен. Аналогично, в материалах, происходящих от живых организмов, центром внимания является клетка и ее части, причем должно отметить, что именно с этими элементами структуры связано и проявление самой жизни. Наконец, в области диэлектриков и смазочных веществ их важнейшие свойства также определяются группировками атомов и молекул.

За последние годы мы имеем совершенно исключительный сдвиг в области применения тех или иных металлов в связи с тем, что более остро приходится учитывать изменения структуры твердых тел, происходящие с ними во времени. Вопрос о так называемой „ползучести“ материалов сейчас является одним из основных для конструктора. Большая его роль определяется двумя причинами. Во-первых, развитие техники машин потребовало гораздо

большого соответствия одних частей с другими и меньших допусков, которые были возможны прежде. В особенности это касается современных турбин и двигателей внутреннего сгорания. При той точной пригонке деталей, которая требуется в этих машинах, сползание в отношении 1:1000 является уже серьезным препятствием к работе машины. Во-вторых, приходится считать с тем обстоятельством, что применение высоких температур чрезвычайно усиливает ползучесть материала. Представляется несомненным, что всякий материал, за исключением монокристаллов, характеризуется медленным, но непрерывным изменением его структуры. В каждый данный момент часть молекул перескакивает через те барьеры, которые удерживают их в закаленном состоянии, и попадает в состояние, соответствующее равновесному. Как следствие, возникают новые кристаллизационные центры, прежние же распространяются все далее и далее. Подобному перескоку атомов и молекул, конечно, должны способствовать внешние усилия, приложенные к образцам металла. Выражаясь образно, можно сказать, что каждая часть твердого тела в течение более или менее короткого промежутка времени становится жидкой, в связи с чем атомы этой области становятся способными к передвижениям, дальность которых определяется стабилизирующей ролью соседних зерен.

Законы соответствующих движений чрезвычайно сложны, а имеющиеся сведения при всей их важности все еще чрезвычайно скудны. Бейли, являющийся пионером в этих вопросах, установил, что присадка 1% хрома к 0,5% молибденовой стали увеличивает первоначальное сопротивление ползучести только до некоторой определенной температуры, выше которой действие прибавки становится обратным. Весьма вероятно, что введение атомов хрома приводит к некоторому взаимному переплетению зерен, и последние упрочняются до тех пор, пока их собственная структура не нарушается. При переходе определенного температурного предела, когда начинает меняться структура самих зерен, это движение становится, согласно общему правилу, более облегченным при более сложном составе сплава. Очевидно, в этом случае эффект хрома будет отрицателен. Такое объяснение, однако, как оно ни естественно, может оказаться не соответствующим действительности при подробном изучении вопроса. Во всяком случае очевидно, что перед нами один из интереснейших вопросов, где должны столкнуться и физика и химия.

Подробное изучение видимых простым глазом волокон целлюлозы показывает, что они составлены из убывающих по своим размерам фибрил, которые в свою очередь состоят из эллипсоидальных единиц с размерами от 1,5 до 1,1 μ . Каждая такая единица, в свою очередь, может быть составлена из нескольких миллионов целлюлозных цепочек. Однако детали этого собрания остаются неизвестными, точно так же, как свойства той оболочки, в которую приходится считать заключенными эти миллионы отдельных цепочек. Химический анализ и рентгенокопия дали вполне удовлетворительную модель цепочечной молекулы целлюлозы, а также некоторую

картину других подробностей молекулярного строения. Тем острее чувствуется недостаток сведений о более крупных группах, а также об образовании фибрил, свойствами которых, очевидно, определяются все свойства волокнистых материалов. Если соответствующая фибрилла составляет часть живого организма, то изменение ее во времени, очевидно, будет ее ростом. Но и фибрилла, уже ставшая частью какого-нибудь материала, вероятно, обладает изменчивостью, которая существенным образом должна сказываться на качестве соответствующего материала.

Изменения зерен или волокон могут быть как внешние, так и внутренние. Медленная перегруппировка, сопровождающаяся рекристаллизацией или расстекловыванием, очевидно, происходит за счет внутренних сил. Но на качестве материала сильно могут сказаться также и поверхностные изменения, вызывающиеся реакцией поверхности с окружающими атомами, например, процесса коррозии или оводнения.

Естественно, что подобные поверхностные изменения играют тем более существенную роль, чем меньше частицы данного вещества, что, впрочем, уже давно известно в коллоидной химии. Сюда же в частности относится чрезвычайно важный вопрос о том, каким образом глина удерживает свою воду. Рентгеноскопический анализ позволил установить подробную структуру отдельных кристаллов глинистых веществ. Расположение в этой структуре отдельных атомов кислорода, кремния, алюминия, магния, железа и прочих составных элементов известно с весьма большой точностью. Повидимому, однако, все известные свойства глин определяются поведением больших плоских агрегатов из отдельных молекул глинистого вещества, имеющих коллоидальные размеры, т. е. как раз те размеры, которые лежат между пределами видимости микроскопа и пределами видимости рентгеновского анализа.

В диэлектриках, вообще говоря, медленные внутренние перегруппировки могут быть чрезвычайно ускорены за счет электрических напряжений, которым подвергается материал. Электрические силы как бы выискивают наиболее слабые места для разрыва, совершенно подобно тому, как растягивающее усилие приводит к разрыву цепочки в самом слабом месте структуры. Поэтому соответственные изменения в структуре чрезвычайно важны. Конечно, идеалом конструктора был бы „диконовский стул“, построенный таким образом, что в нем каждая часть столь же прочна, как и другая, так что в результате конца службы стула он становится кучей пыли. К сожалению, до сих пор этого не удается осуществить ни с каким техническим изделием, и как бы хорошо проект не был сбалансирован, реальная структура может быть разрушена за счет непрерывных изменений зерен ее материала.

Быть может, строение гигантских белковых молекул подскажет нам, каким образом перекрыть указанный разрыв в наших средствах исследования. Представляется весьма замечательным факт, что величины этих молекул определенно колеблются вокруг некоторых средних, которые в свою очередь находятся в очень простых соот-

ношениях между собой. Эти молекулы не являются простыми группами атомов, собранными по закону случая. Определенные формулы их указывают на существование определенных правил образования этих собраний, остающихся в силе вплоть до достижения определенного и неизменного конечного результата. Как то можно заключить из обширного экспериментального материала, присоединение каждого дальнейшего атома углерода регулируется строгими геометрическими законами как в смысле расстояний, так и в смысле ориентации. Ринчем и другими исследователями было показано, что длинные цепочки, составленные правильным чередованием двух атомов углерода и одного азота, могут сочетаться при соблюдении указанных правильностей в пленки, обволакивающие определенные объемы и имеющие внешнее строение из связанных шестиугольников, причем размеры этих пленок ограничиваются некоторым набором определенных значений. Весьма вероятно, что в данном случае мы имеем пример того, каким образом происходят интересующие нас группировки от нескольких атомов до размеров зерен, составляющих центральное звено интересующей нас проблемы. Некоторым подтверждением предположения о том, что это действительно является правильным подходом, служат неожиданная строгость и определенность правил связывания этих пленок во всех тех случаях, когда они еще могут быть исследованы чисто рентгенографическими методами.

Знания о строении твердого вещества сейчас достигли весьма значительной степени развития, причем исследование пошло по тем линиям, которые показались бы неожиданными для исследователя 1¹/₄—2 десятилетия назад. Как указывалось, в центре нашего внимания сейчас стоит зернистая структура вещества, и мы полагаем, что ею объясняются наиболее важные свойства твердого вещества не только с точки зрения применения твердого вещества в технике, а также во всех проявлениях строительной деятельности организмов. Во всех попытках проникнуть в детали этого строения возникает чрезвычайно большой ряд одновременных научных и технических проблем, осуществляющих в этой области, как, пожалуй, ни в одной другой, тесный союз науки и техники. Можно думать, что эти работы действительно приведут к исключительному развитию наших сведений о природе окружающего нас вещества.
