УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ ПОВЫШЕННОЙ ЧИСТОТЫ

Р. И. Гарбер, И. А. Гиндин

1. ВВЕДЕНИЕ

«Чистые металлы» всегда содержат большое количество разнообразных примесей, присутствие которых коренным образом изменяет свойства металлов, а иногда даже не позволяет использовать их для практических целей. Усилия, которые затрачиваются в целях повышения чистоты некоторых металлов, направлены на то, чтобы улучшить физические свойства металлов и сделать возможным их использование в тех областях современной техники, где к металлам предъявляется ряд особых требований. С другой стороны, интенсивное развитие и совершенствование способов получения, очистки и анализа металлов позволяет использовать образцы повышенной чистоты при выполнении разнообразных физических исследований. Высокая химическая чистота исследуемого материала во многих случаях является необходимым условием исследования, как это имеет место, например, при экспериментальных работах, посвященных электронному состоянию металлов.

Общий уровень достижений в области очистки металлов от примесей, но-видимому, еще весьма невысок. Однако по мере повышения их чистоты очень часто удается обнаруживать заметные изменения физических свойств металлов. Нами были использованы опубликованные в последние годы исследования металлов повышенной чистоты. В приложении приведены некоторые сведения о выполненных за последние годы исследованиях чистых металлов, свидетельствующие об общей тенденции к повышению чистоты образцов, а также о том, что достижения в этой области неодинаковы для различных металлов. Следует, однако, заметить, что в приложение не включены те работы, в которых, по-видимому, изучались очень чистые металлы, но не сообщаются данные о содержании чистого металла в образцах; указывается, например, что исследовались металлы «наивысшей чистоты», или сообщаются только данные об электрическом сопротивлении. Последнее обстоятельство в некоторых случаях принималось во внимание.

В настоящий обзор не включены сведения о полупроводниках, которые подвергаются более тщательной очистке, чем металлы с обычной электронной проводимостью, а рассматриваются только вопросы физики металлов, для исследования которых чистота образцов является существенной.

Чувствительность к примесям некоторых физических свойств, например эффективного сечения захвата нейтронов и других продуктов ядерных реакций, коррозийной стойкости, жаропрочности, зависит от химического состава. Другие физические свойства мало зависят от химической природы иримесей. В частности, электрическое сопротивление нарастает с увеличением всякого рода локальных искажений как от атомов примесей, так и от вакансий и других неоднородностей атомного масштаба. Наконец, существует обширный класс структурно чувствительных свойств кристаллов, на которые примеси оказывают лишь косвенное влияние, изм(няя строение литых и отожженных металлов. Как правило, примеси оказывают влияние раньше всего на строение кристаллических зерен и блоков металлов. Это влечет за собой изменение концентрации локальных дефектов, таких, как вакансии и атомы основного металла, внедренные в междоузлия, дислокации, сетки и стенки дислокаций. К структурно чувствительным свойствам относятся пластичность, ползучесть, прочность, элементы скольжения и другие. Перечень рассмотренных в обзоре физических свойств определился имеющимися в настоящее время исследованиями, в которых те или иные физические свойства сопоставляются с концентрацией примесей в металлах.

2. ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ

Как известно, электрическое сопротивление металлов зависит от температуры, концентрации примесей и локальных дефектов. Относительное влияние примесей и локальных дефектов сильно возрастает с понижением температуры. Обычно роль вакансий при низких температурах очень мала, так как их равновесная концентрация составляет при комнатной температуре 10^{-16} %¹. Однако кристалл может быть пересыщен вакансиями в результате наклепа или закалки. При 1000° С концентрация вакансий составляет до 10^{-2} %. Если при закалке зафиксировать заметную часть вакансий, то их влияние на электрическое сопротивление при низких температурах станет сравнимым с влиянием обычных примесей. В тех случаях, когда объектом исследования является концентрация вакансий после закалки, отпуска или пластической деформации, необходимо иметь весьма чистые химически образцы, чтобы можно было обнаружить изменение электрического сопротивления, связанное с изменением концентрации вакансий.

Остаточное электрическое сопротивление ϱ_0 , определяемое по правилу Матиссена

$$\varrho = \varrho_0 + \varrho(T) \tag{1}$$

(где ϱ (*T*) — сопротивление, обусловленное тепловыми колебаниями), является важнейшей характеристикой концентрации атомов примесей, вакансий и других локальных дефектов. Вместо ϱ_0 обычно используют отношение электросопротивления при какой-либо низкой температуре (гелиевой, водородной, азотной) к сопротивлению при комнатной температуре. Последнее считается независимым от концентрации примесей.

Зависимость электросопротивления от температуры, как оказалось, более сложна, нежели это описывается соотношением (1). Во многих случаях отмечается наличие минимума электросопротивления²⁻⁵. Предполагается, что это явление может быть объяснено влиянием небольшого количества парамагнитных ионов, растворенных в решетке металла. По-видимому, это связано с особенностью рассеяния электронов проводимости на парамагнитной примеси⁶.

В некоторых случаях появление минимума обусловлено неконтролируемым введением загрязнений. Так, например, Л. С. Кан и Б. Г. Лазарев² показали, что у магния появление минимума температурной зависимости сопротивления объясняется загрязнениями, которые вводились в образцы в процессе припайки токоподводящих и потенциометрических проводников. В. Б. Зернов, Ю. В. Шарвин⁷ бесконтактным методом изучали электросопротивление олова при низких температурах. В интервале температур от температуры жидкого гелия (4,2° K) до точки перехода в сверхпроводящее состояние (3,73° K) сопротивление монокристалла олова уменьшилось в два раза. В этом интервале хорошо оправдывается соотношение

$$\overline{\varrho} = \overline{\varrho}_0 + \overline{b}T^5. \tag{2}$$

Величину $\overline{\varrho_0}$ из (2) авторы считают остаточным электросопротивлением, для которого справедливо соотношение

$$C = 20 \frac{\varrho_0}{\varrho_{20^\circ C}} \, {}^{\circ}_0, \tag{3}$$

где *С* — концентрация всех примесей, независимо от их природы. По всей видимости, в этой работе были получены образцы олова наивысшей чистоты. Исходным материалом служило олово с 0,1% примесей. После двукратного электролиза, прокаливания в вакууме при 1200—1400° С и 166-кратной зонной плавки был получен монокристалл, чистота которого, по соотношению (3), составляла 99,99994%. Судя по данным об электросопротивлении, подобной чистоты олово ранее было получено Б. Н. Александровым и Б. И. Веркиным⁸. Возможно, что олово является наиболее удачным объектом для указанных приемов очистки, так как у него низкая точка плавления сочетается с очень высокой температурой кипения и низкими значениями упругости пара, что приводит к большой эффективности процессов вакуумной дистилляции.

Если должным образом учитывать зависимость электросопротивления от температуры, то можно по низкотемпературному сопротивлению достаточно детально следить за всеми изменениями суммарной концентрации примесей, вакансий, дислокаций и других локальных дефектов.

В таблице I приведены некоторые данные о низкотемпературном сопротивлении металлов повышенной чистоты. Из этой таблицы следует,

что отношение $\frac{\varrho_{4,2^{-}K}}{\varrho_{KOMH}}$ составляет для металлов величину порядка 10³. Для очень чистых металлов это отношение уменьшается до 10⁻⁵ (олово, N: 27, 28).

Влияние структуры и термообработки может быть охарактеризовано правилом повышения остаточного электросопротивления в такой последовательности: монокристалл, поликристаллический образец, закалка, пластически деформированный образец. То, что электросопротивление чувствительно к строению образца, иллюстрируется многочисленными исследованиями одного и того же металла в различных состояниях. Интересно отметить, что даже доменная структура ферромагнитного образца оказывает заметное влияние на его электрическое сопротивление. Согласно измерениям А. И. Судовцова и Е. Е. Семененко¹⁸, у образцов железа высокой чистоты сопротивление уменьшается на 25% после того, как в них устраняется доменное строение под влиянием слабого внешнего магнитного поля.

3. ОТРАЖАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Многими авторами в целях выбора материала для рефлекторов, а также для исследования свойств электронов проводимости металлов изучалась отражательная способность. Очистка алюминия позволяет получать материал весьма высокой отражательной способности, которая у алюми-

ЗУФН, т LXXIV, вып. 1

Содержание чистого ме- талла в вес. % по анализу или по разности	$\begin{vmatrix} \frac{Q_{T_1}}{Q_{T_2}} \cdot 103, \\ T_1 = 4, 2^{\circ} \text{ K} \\ T_2 - \text{ комн. т-ра} \end{vmatrix}$	Термообра- ботка	Литература, примечания
 Алюминий—? Алюминий—99,995 Алюминий—99,995 Алюминий—99,995 Алюминий—? Барий—? Бериллий—? Висмут—? Висмут—99,998 Вольфрам—? 	$ \begin{array}{r} 1,60\\ 86,0\\ 93,0\\ 0,43\\ 7,87\\ 11,0\\ 3,0\\ 6,2\\ 0,347\\ \end{array} $	Отжиг Отжиг Закалка от 600° С	9 ¹⁰ ; $T_1 = 78^{\circ}$ К ¹¹ ¹³ ; монокристалл ¹⁴ ; монокристалл ¹⁵ ; монокристалл ¹⁶ ; монокристалл
10. Галлий—? 11. Железо—99,996	1,0 4,0	Отжиг Сублимация	¹⁷ ¹⁸ ; содержание железа по данным Б. Г. Лазарева; при учете доменной струк- туры — <u>Q_{4,2}</u> = 3,0
12. Золото—99,99 13. Золото—99,9999 14. Индий—? 15. Индий—? 16. Кадмий—? 17. Кадмий—?	$3,5 < 0,6 \\ 1,71 \\ 0,08 \\ 0,5 \\ 0,29$	Отжиг	²⁰ ; монокристалл ⁹ ; монокристалл ¹¹ ; монокристалл ²¹ ; монокристалл ⁹ ; монокристалл
 18. Магний—99,99 19. Магний—? 20. Магний—? 21. Магний—? 22. Медь—99,999 23. Медь—? 24. Медь—? 	$\sim 1,0$ 4,57 2,57 2,24 2,5 2,4 6,41	Без отжига Отжиг } Отжиг } Отжиг Отжиг } Отжиг }	²² ; монокристалл 2 9 23 9
25. Олово—99,994 26. Олово—? 27. Олово—? 28. Олово—99,99994 29. Платина—? 30. Цинк—? 31. Цинк—?	$\begin{array}{c} 0,4\\ 0,27\\ 0,018\\ 0,010\\ 2,0\\ 0,57\\ 0,47 \end{array}$	Отжиг Отжиг	 ²⁴; монокристалл ²⁵; монокристалл ⁷; монокристалл ²⁶ ²⁶; монокристалл ²⁷; монокристалл

Некоторые данные об остаточном электросопротивлении металлов повышенной чистоты

ния 99% чистоты составляет 65%, а у алюминия 99,99% повышается до 84%. В качестве материала для отражателей алюминий имеет, как известно, преимущество перед серебром, у которого коэффициент отражения резко падает в области длин волн около 3000 Å. Сплавы, изготовленные на основе 99,99%-го алюминия, отличаются высокой отражательной способностью и могут после анодирования применяться в качестве материала для рефлекторов, декоративных деталей и тому подобных изделий.

Основные экспериментальные методы и важнейшие результаты современных исследований по оптике металлов описаны в обзоре Шульца²⁸. В этом обзоре не уделяется внимания влиянию примесей на оптические свойства металлов, однако в заключение отмечается необходимость более тщательных экспериментальных исследований образцов лучшего качества.

Из обзоров, посвященных свойствам электронов в металлах, например, И. М. Лифшица и М. И. Каганова²⁹ и Б. Лэкса³⁰ также следует, что почти все экспериментальные исследования электронного состояния металлов необходимо проводить с образцами повышенной чистоты, у которых длина свободного пробега по возможности не ограничивается примесями.

4. МАГНИТНАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Общеизвестно, что с понижеконцентрации примесей в нием ферромагнитных материалах магнитная проницаемость растет, а коэрцитивная сила падает. Мэйкат³¹, например, указывает, что повышение концентрации углерода от 0,002 до 0,004% вызывает снижение максимального значения магнитной проницаемости (µ_{max}) железа в четыре раза. Дальнейшее **увеличение концентрации углерода** уже оказывает заметно меньшее влияние. Общий характер зависимости µ_{max} от концентрации углерода приведен на рис. 1. Для характеристики магнитных свойств железа различной чистоты в та-



Рис. 1. Влияние углерода на максималь ную магнитную проницаемость железа ³¹.

блице II представлены некоторые данные. В целях сравнения в таблице II внесены величины, характеризующие магнитные свойства сплава



железа с 3,13% кремния (№ 8). По отношению к µ_{max} все образцы чистого железа, прошедшие обработку в вакууме, имеют преимущество против кремнистого железа. Технические сорта железа стоят ниже. Выше всего максимальная проницаемость монокристалла. На рис. 2 показана зависимость µ_{max} кремнистого и чистого железа от концентрации углерода, из которой следует, что малая примесь углерода заметно влияет на µ_{max} во всех случаях, однако повышение концентрации углерода в большей мере сказывается на свойствах чистого железа, нежели кремнистого.



5. ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ

Требования атомной техники к чистоте материалов очень высоки и основаны на сильном различии эффективных сечений

у различных элементов по отношению к тем или иным ядерным реакциям. Развитие промышленности чистых металлов и методов очистки связаны

Таблица 11

Материал (литература)	Чистота по разно- сти в вес %	Количе- ство эле- ментов примеси	μ,	μ _{max}	Н _{С,} эрстед	W _h , эрг см ³ цикл
1. Электролитическое з2	99.98	6	$2.5 \cdot 10^{2}$	2.104	320	
2. Плавленное в вакуу-	99,99	5		2,07.105	$0,0\bar{2}78$	$0, 7 \cdot 10^2$
3. Отожженное в вакуу-	99,97	6	$1, 4 \cdot 10^4$	$2, 8.10^{5}$		$1,9.10^{2}$
ме 4. Монокристалл, отож- женный в вакууме ³²	99,98	6		1,43.106	0,15	—
$5 $ (ADMKO) 3^2	99 94	5	~103	5.103	0.9	$\sim 6.10^2$
6 Шволское 3^2	99.85	5		2 5, 103	1.0	$\sim 3.10^3$
7 Наторирорациал	99,63	5	2 5 102	5 5 402	1,0	-2.403
cront 32	55,05	U	2,0 10	0,0.10		$\sim 3.10^{-1}$
8 KDEMHNCTOR^*) ³²	99 82**)	7***)	4 5.103	4 7.104	0.6	4 4.102
9. Бюро стандартов США 31	99,9985	; ? ′		$3,2 \cdot 10^{5}$		
]]				
1	1				1	
						-
Примечание: µ _і	, µ _{max} — м	агнитная	проницае	мость нача	альная и	наиболь-
шая; W _h -потери на один [*]) Кремния – 3,13% ^{**}) С кремнием. ^{**}) Без кремния.	н цикл при	1 50 гц п	$B_{max} = 10$	4 <i>гс</i> .		

Магнитные свойства железа

отчасти с запросами атомной техники, реакторостроения и исследований атомного ядра. На определенном этапе атомного реакторостроения возможность осуществления цепной реакции определялась

Таблица III

Сечение захвата нейтронов для некоторых металлов (в барнах)

$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

степенью чистоты применявшихся материалов по отношению к элементам, имеющим большое сечение захвата нейтронов.

В таблице III приведены данные о сечении захвата нейтронов, из которых следует, что влияние одинаковых количеств примесей различных элементов на поглощение нейтронов отличается в десятки и сотни тысяч раз.

По данным Холдена³³ чистота применяющегося урана характеризуется

суммарным количеством примесей 53 элементов, составляющим 0,041 вес. %. Точность определения концентрации каждого примесного элемента достигает 10⁻⁵ %.

А. С. Займовский и др.³¹ изучали свойства урана с общей концентрацией примесей, равной 0,03%.

В атомных реакторах очень большое внимание уделяется также чистоте конструкционных металлов и сплавов, не участвующих в реакции. В связи с этим очистка таких металлов, как бериллий, алюминий, магний, цирконий и др., является предметом специальной заботы. В частности, известно, что применение циркония в реакторостроении стало возможным только после того, как были найдены способы его очистки от примесей гафния. Для многих целей весьма важен изотопный состав металлов, однако этот вопрос выходит за рамки настоящего обзора.

6. ВЛИЯНИЕ РАДИОАКТИВНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

В связи с развитием атомного реакторостроения появилась новая область исследования свойств металлов — изучение действия интенсивного облучения. Наряду с техническими материалами изучаются металлы высокой чистоты, что очень важно в тех случаях, когда необходимо выяснять процессы образования и устранения вакансий и других точечных искажений, влияющих на электросопротивление, модуль упругости, внутреннее трение и другие физические свойства облученных металлов.

Так, например, влияние нейтронного облучения на модуль упругости и внутреннее трение изучалось недавно на меди чистоты 99,999 % 35, 36. При этом было выяснено, что сравнительно небольшие дозы нейтронного облучения приводят к заметному повышению модуля упругости и снижению декремента затухания упругих колебаний. Модуль упругости монокристалла меди увеличился на 9,5% после облучения до дозы 5.1017 нейтр/см². Декремент затухания при этом уменьшился в три раза. В другом случае пятикратное понижение декремента затухания при небольшом повышении модуля упругости (на 1.5%) было обнаружено после облучения до дозы 3.10¹⁵ неитр/см². Высокая химическая чистота исследовавшихся кристаллов заставляет искать объяснение наблюдающихся эффектов во взаимодействии проникающих нейтронов с атомами основного вещества. Предполагается, что столкновение нейтронов с атомами меди приводит к образованию вакансий и внедрению некоторых атомов в междоузлия кристаллической решетки. Если такие точечные дефекты образуются в непосредственной близости к дислокациям, то подвижность последних ограничивается, что приводит к некоторому повышению микроскопически измеряющегося молуля упругости и очень сильному уменьшению работы сил внутреннего трения, особенно при звуковых частотах. Как известно, аналогичное влияние оказывают атомы примесей, поэтому подобные исследования при недостаточно чистых образцах не приводят к столь определенным результатам. Медь чистоты 99,999% также подвергалась облучению электронами с энергией 1 Мэв³⁷. Опыты проводились не только при комнатной температуре, но и при температуре жидкого азота, когда возникающие дефекты малоподвижны. Повышение модуля упругости на 1-2% обнаруживалось после облучения до дозы 10¹⁸ эл/см². Слабо наклепанные образцы оказались более чувствительными при малых дозах облучения, нежели отожженные или сильно леформированные. Это хорошо согласуется с предположением о том, что взаимодействие дислокаций с локальными искажениями приводит к наблюдаемым изменениям модуля упругости и внутреннего трения.

Механическое разупрочнение после облучения в реакторе изучалось на меди, у которой суммарное содержание 15 примесей составляло менее $1,48 \cdot 10^{-20}$ ⁶³⁸. Экспериментируя с моно- и поликристаллическими образцами такой меди, Мэйкин обнаружил, что после облучения в реакторе при 100° С в течение 9 месяцев до общей дозы медленных нейтронов 10^{20} нейтр/см² способность меди упрочняться при растяжении существенно изменяется. Если у необлучавшихся образцов попеременное растяжсние при комнатной и значительно более низкой температуре приводит по мере увеличения деформации ко все большему различию пределов текучести, то у образцов, подвергавшихся облучению, наблюдается, наоборот, заметное понижение этого различия (рис. 3, 4). Очевидное объяснение этого эффекта в основном сводится к тому, что в процессе деформации при более высокой температуре дислокации освобождаются от облаков локальных дефектов, образовавшихся при облучению маскироваться облаками примесей вокруг дислокаций. Можно думать, что при повышении чистоты металла различие свойств облученных и необлучавшихся образцов должно возрастать.

Для электронно-микроскопического исследования искажений, возникающих в результате облучения в реакторе, был использован никель с содержанием чистого металла 99,999 % ³⁹. Фольги толщиной 0,1 --- 0,2 *мк*



Рис. 3. Кривая «напряжение—деформация» необлученного поликристаллического медного образца, испытанного попеременно при —195 и 20° С ³⁸.



Рис. 4. Кривая «напряжение—деформация» облученного поликристаллического медного образца, испытанного попеременно при 20 и — 195° С ³⁸.

помещались внутрь вакуумированных кварцевых таком виде капсул и в подвергались облучению в реакторе до общей дозы от 10¹⁶ до 10¹⁹ нейтр/см². Образцы просматривались в проходящем пучке электронного микроскопа до и после облучения. При увеличении от 40 до 65 тысяч нельзя было обнаружить образование при облучении новых /линий или петель дислокаций, так как в очень тонких слоях вокруг образующихся вакансий ве возникало достаточно больших напряжений. • 'Однако облучение образцов толщиной в 0,1 мм 10¹⁹ нейтр/см² по дозы последующей деформацией на 2% и электролитическим травлением до толщины ~0,1 мк приводит образованию большого к числа петель дислокаций. Без облучения эти дислокации не образуются. Таким образом, при опытах с никелем высокой чистоты было наглядно показано. что при облучении накопляются облака вакансий,

которые в процессе деформации образуют небольшие диски вакансий, а после захлопывания дисков — петли новых дислокаций диаметром около 50 Å.

Известно, что металлы после облучения становятся более твердыми, их предел текучести повышается, повышается температура хладноломкости. Однако в процессе облучения при непрерывном образовании новых локальных дефектов изменения могут иметь несколько иной характер. Поэтому исключительно важным является вопрос об изменении механических свойств металлов, находящихся под облучением. В последнее время выяснилось, что скорость ползучести урана под влиянием нейтронного облучения увеличивается в 50—100 раз.

Ползучесть других металлов мало чувствительна к облучению. В таблице IV собраны данные различных авторов; эти данные поражают своей противоречивостью. Для объяснения расхождений можно

Таблица IV

Влияние облучения на ползучесть металлов

Характерист	чка обр	азцов		Излуче	ние		P	Іспытание і	юлзучести .		
материал	чисто- та, %	размер, мм	тип	источник	интенсивн. частиц/см ² сек	т-ра, °С	длительность	нагрузка, кг/см2	предварит. обработка	результат	Литера- тура
1. Монокри- сталл кад- мия	?	0,04	a	Полоний	1,5·10 ¹⁸	Комн.	?	?	Никакой	Ускорение	40
2. Монокри- сталл кад- мия	99,99 99,96	Ş	α	»	5.1018	»	0÷25 мин.	?	Разнообразн.	Никакого влияния	41
3. Алюминий	?	Диам. 0,25	α	»	5.1018	200 <u>+</u> 1	0÷180 мин.	20,5	Отжиг 357° С 15 мин.	Замедле- ние (?)	42
4. Алюминий	99,99	Д иам. 0,346	α	Ускоритель	$2, 4.10^{13}$	291358	0,417 мин.	64	Отжиг 340° С 10 мин. нагр.	Замедле- ние (?)	42
5. Алюминий	99,35	0,4—0,1 дл ина 125	a	»	1,2.1013	163—325	30÷40 мин.	?	Никакой	Замедле- ние (?)	42
6. Алюминий	?	2	?	Циклотрон	?	?	?	?	?	Никакого влияния	43
7. Алюминий	?	Труба 50×0,05 длина 375	n	Реактор	1,3·10 ¹² быстр. 6·10 ¹² теплов.	50	0÷600 час.	?	Никакой	Ускорение	44
8. Алюминий	?	;	n	»	8.10 ¹¹ 0,6 <i>M</i> 26	350	3	62,6	?	Замедле- ние (?)	43
9. Медь	99,98	Диам. 0,5	d	Ś	1012	260	10÷50 час.	ş	Отжиг в ваку- уме 1 час при 300° С	Никакого влияния	45
10. Никель	?	?	n	Реактор	3.1011	700	2	5	?	Незначит. изменения	43
11. Никель	?	5	n	»	6·10 ¹²	500	5	?	5	Никакого изменения	43
l											

чистоты

ФИЗИЧЕСКИЕ

свойства

металлов

повышенной

Продолжение табл. IV

Характерист	ика обра	азцов	Излучение			Испытание ползучести					
материал	чисто- та, %	размер, мм	TIIII	источник	интенсивн. частиц/см ² сек	T-pa, °C	Длительноть	наі рузка, <i>пе Іс</i> м ²	предварит. обработка	результат	Литера- тура
12. Цирконий	?	?	n	Реактор	3·10 ¹² выше 0,5 Мэв	649—760	?	1 090— 2530		Замедление }	43
13. Нержавею- щая сталь	_	?	n ,	»	3.1011 выше 0,5 Мэв	260	5	2	Пзгиб	»	43
14. Инкопель		5	п	»	5·10 ¹² выше 0,1 Мэв	705	?	2	?	Иезначит. изменения	43
15. Констан- тан	-	5	п	»	3.1012	300	2	1270	5	Никакого влияния	43
16. Монокри- сталл цинка	99,995	0,3 п 0,1 диам.	α	Потоний	(4,3÷6,3) 10 ⁸	Комн.	0÷60 сек	9,8-21,6	Выдержка при комн. т-ре и травление	Замедление	46
17. Монокри- сталл цинка	99,995	5	n	Радон ÷ бе- риллий		Комн.	0÷60 сек	· 14	Никакой	Ускорение	46
18. Монокри- сталл цинка	99,995	0,4 0,5	β	Фосфор 32	$(2,8 \div 3,7)$ 10 ⁹	»	0÷60 сек	20,5-24,0	»	»	46
19. Поликри- сталл урана	99,97	2,0 днам.	n	Реактор	6 • 10 ¹²	220	300 час.	До 15,8	Отжиг, закал- ка, прокатка, рекристалли- зация	50÷100- кратное ускорение	47
1									-		

.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ ПОВЫШЕННОЙ ЧИСТОТЫ

предположить, что скорость ползучести определяется условиями на границах зерен или блоков и что распределение и природа примесей в металлах, испытанных различными авторами, сильно различались. Очевидно, что объемная диффузия во всех этих случаях не определяла скорости ползучести, ибо небольшие изменения в составе не могли бы привести к столь сильным изменениям характера влияния примесей на скорость ползучести. при облучении.

Вопрос о влиянии облучения на скорость ползучести впервые был поставлен заметкой Андраде⁴⁰, который обнаружил ускорение ползучести монокристаллов кадмия в результате облучения его поверхности α-частицами от слабого полониевого источника. Важно отметить, что интенсивность облучения и глубина проникновения настолько ничтожны, что до сих пор наличие такого эффекта вызывает удивление. Попытка воспроизвести этот опыт при более интенсивном облучении, предпринятая в 1955 г.⁴¹, привела к отрицательным результатам. Тем не менее, как было указано выше, на уране подобный эффект очень велик. Как следует из данных таблицы IV, он наблюдается также и у алюминия⁴⁴ и цинка⁴⁶. В некоторых случаях облучение приводит к снижению скорости ползучести, что легкообъяснить торможением дислокаций на искажениях, образующихся при облучении.

7. МЕЖКРИСТАЛЛИТНЫЕ ГРАНИЦЫ

Границы зерен обычно обогащены примесями. Однако для никеля чистоты 99,99% оказалось возможным, по-видимому, получить непосредственный контакт между зернами без заметного промежуточного слоя.



Рис. 5. Локальные искажения у границ зерен пикеля, выявленные травлением ⁴⁸ (×350).

В этом случае выяснилось, что на фигурах травления обнаруживаются локализованные напряжения, которые можно рассматривать как результат кристаллогеометрического несоответствия контактирующих граней зерен⁴⁸.

41

При загрязнении границ поликристаллического железа тот же автор наблюдал появление густой системы подобных искажений, локализованных на самой границе.

На рис. 5 приведена фотография фигуры травления двух крупных зерен никеля (*a* и *б*), на которых легко обнаружить следы локальных напряжений.

Если металл загрязнен, например, кислородом, то вдоль всей границы зерен подобные напряженные области распределяются более равномерно и создается впечатление дислокационного строения границы. Следует отметить, что некоторые авторы склоняются к тому, что при травлении проявляются не все дислокации, а лишь те из них, которые декорированы



Рис. 6. Влияние примесей на размер зерна урана ³⁴.

примесями. С другой стороны, есть много оснований считать, что при травлении обязательно выявляются локальные напряжения независимо от наличия дислокаций. Поэтому легко согласиться с мнением автора работы⁴⁸ о том, что примеси, локализованные на границах зерен, вызывают сами (без дислокаций) напряжения, которые ответственны за появление специфической фигуры травления границ зерен.

При измерении поверхностной энергии межкристаллитных границ чистота металла приобретает исключительное значение. Одно из таких из-

мерений было выполнено в случае цинка Астрёмом⁴⁹, который наблюдал при помощи калориметра выделение тепла при собирательной рекристаллизации и нашел, что поверхностная энергия межзеренных границ у цинка равна 1720 ÷ 1920 эрг/см². К сожалению, Астрём экспериментировал с относительно грязным металлом, у которого только железа и свинца содержалось 0,11 вес.%. Поэтому трудно считать полученные данные характеристикой цинка.

Известно, что повышение концентрации примесей приводит к измельчению зерен. Так, например, в работе³⁴ получена зависимость размера зерна от концентрации примесей в уране, представленная на рис. 6.

8. СКРЫТАЯ ЭНЕРГИЯ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ. ОТДЫХ И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Неодинаковое влияние различных примесей на рекристаллизационные превращения зерен было недавно исследовано в работе Блейда⁵⁰, который показал, что у алюминия с исходным содержанием 99,998% одни примеси (Ge, Ag, Zn, Si, Cu) вызывали ускорение образования и роста новых зерен, а другие (Fe, W), наоборот, замедление этих процессов. Марганец и серебро не оказывали заметного влияния на скорость рекристаллизации при концентрации до 0,04%.

Вопрос о влиянии примесей на рекристаллизацию имеет еще несколько иной аспект, если учесть, что рекристаллизация обычно активируется предварительной пластической деформацией. Характер искажений при иластической деформации зависит от чистоты металла, максимальных напряжений и деформаций и в меньшей мере от вида деформации. Оказалось, что скрытая энергия деформации по-разному распределяется между энергией локальных дефектов, таких, как вакансии и им подобные, и искажениями, устраняющимися при рекристаллизации. Ниже приведены данные о распределении скрытой энергии деформации.

Общее количество скрытой энергии деформации, возможно, зависит от чистоты металла, однако вследствие того, что опыты различных авторов в данном случае дают, вообще, сильно отличающиеся результаты, не удается выяснить влияние чистоты на свойство металлов накоплять при иластической деформации скрытую энергию. Исследования же процессов выделения скрытой энергии деформации при отжиге позволяют сравнивать энергию дисперсных искажений (Q₀) с энергией, выделяющейся при

Таблица V

Материал	Содержа- ние чистого металла в вес. %	Деформация	$\frac{\zeta_p}{\zeta_0} 1 $	Литера- тура
1. Медь	99,999	Растяжение на 10-40%	От 10 до 30	51
2. Медь	99,988	Кручение $\frac{nd^2}{l}$ от 0,5 до 3	~20	52
3. Медь	99,967	Кручение $\frac{nd^{2}}{l}$ от 0,5 до 3	~3 \$	
4. Мель	99.98	Сжатие на 10-70%	>30	53
5. Медь	{ ?	Прокатка, обжатие $\psi = 25\%^3$)	~10	54
6. Медь	?	Циклическое растяжение — сжатие до раз- рушения;	~0	54
7. Медь	j.	$\sigma = 7 \kappa e/MM^2$, $N = 10^{6/4}$) Знакопеременный изгиб до разрушения;	~1	54
8. Медь	;	$0 = 16 \ \kappa^2/Mm^2$, $N = 2.5\%$ с последующим знако- переменным изгибом до разрушения; $\pi = 15 \ \kappa^2/m^2$, $N = 5.405$	~5	5 <u>4</u>
9 Мель	2		~0	53
10. Мель	99.96	Сжатие на 5-55%	~0	56
11. Мель	99.8	Сжатие на 40-70%	<0,1	57
12. Медь	?	Ковка при температурах от 0 до 30° C ψ=85%	~0	51
13. Никель	99,6	Кручение $\frac{nd}{l} = 0,94$	~3	54
14. Никель	99,6	Циклическое растяжение—сжатие до раз- рушения п=7 ка/мм ² . N=10 ⁶	~1	54
15. Никель	99,6	То же без разрушения, N=5.105	~1	54
Прим	- [ечания:	1) О _п -доля скрытой энергии деформации	і, которая	н высво-

Скрытая энергия пластической деформации

Примечания: 1) Q_p —доля скрытой энергии деформации, которая высвобождается при рекристаллизации; $Q_0=Q-Q_p$, где Q—вся скрытая энергия, освобождающаяся при отжиге. 2) n—число оборотов, d—диаметр, l—длина образцов. 3) ψ —относительное уменьшение сечения. 4) σ —напряжение, N—количество циклов.

рекристаллизации (Q_p). В таблице V дана сводка таких результатов, позволяющая сделать вывод о том, что с повышением чистоты относительно бо́льшая доля скрытой энергии выделяется при рекристаллизации. Локальные дефекты, которые устраняются в процессе низкотемпературного

43

Рис. 7. Кривые изменения твердости (а п в) и выделения скрытой энергии (б и г) при отжиге пластически деформированной меди 54.

случае усталостные испытания вызывали бы значительный рост тогда как, наоборот, испытания на и почти не влияют на Q_p . Q_0

Интересно что отметить, энергия активации процесса рекристаллизации согласно измерениям Гордона 51 не зависит от величины деформации. Это важное наблюдение может служить основанием для той точки зрения, что пластическая деформация при большой степени наклепа состоит в том, что происходит дробление блоков мозаики, появляются новые поверхности, однако сами блоки когерентности остаются неискаженными⁵⁸. Сюда примыкают соображения М. Я. Гальперина, Е. П. Костюковой, Б. М. Ровинского 59, которые показали, что при циклической деформации алюминия и никеля наблюдается наряду с дроблением восстановление крупных бло-

накопляются в большем количестве в более загрязненных отжига, металлах. На рис. 7 приведена температурная зависимость твердости

и количества выделяющейся энергии при отжиге пластически деформированной меди высокой чистоты. Рис. 8 изображает то же для никеля с большим количеством примеси (99,6%). Кривые а и в — твердость. Кривые ботносятся к выделению энергии образцов, наклепанных при кручении. Кривая г рис. 7 - кручение с последующим испытанием на усталость. Кривые гидрис. 8 — испытания на **усталость**.

На рис. 9 приведены данные для результатов отжига крупно- и мелкозернистой меди после различной величины деформации. С увеличением степени деформации и измельчением зерна области Q_p и Q_0 лучше разде-ляются. Из рис. 8 и таблицы V, в частности, видно, что усталостные иснытания связаны преимущественно с накоплением локальных дефектов. генерирующихся по-видимому, в областях. Эти перенапряженных процессы не приводят к порче основной массы металла. В противном Q_n ,

вызывают увеличение



усталость

и выделения скрытой энергии (б, г, д) при отжиге пластически деформированного никеля. 99,6% 51. Чистота

ков когерентности. Авторы этой работы считают, что имеет место рекристаллизационный процесс. Данные, приведенные на рис. 7 и 8,



,

Рис. 9. Кривые выделения скрытой эпергип при отжиге пластически деформированной крупно- (а) и мелкозернистой (б) меди. Чистота—99,98%⁵³. Размер поперечника крупного зерна—0,15 мм, мелкого—0,03 мм. Степени сжатия: 10, 20, 38, 50 и 70%.

могут рассматриваться в качестве подтверждения выводов Ровинского и др.

Образование блоков при кристаллизации находится в прямой зависимости от концентрации примесей и скорости роста кристаллов, как это было показано Д. Е. Овсиенко и Е. И. Сосниной на примере кристаллов алюминия с добавками меди и цинка ⁶⁰. По-видимому, вопрос о природе процессов пластической деформации, тесно связанный с дроблением блоков и восстановлением контактов, необходимо изучать на весьма чистых металлах, чтобы исключить осложняющее влияние примесей. С другой стороны, примеси и легирующие прибавки могут существенно изменять механические свойства, так как наличие примесей приводит к дроблению блоков (упрочнение легированием). Пластическая деформация в таких сплавах уже сводится только к смещению блоков, которые, будучи достаточно мелкими, не дробятся под действием напряжений.

9. ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ И МОДУЛИ УПРУГОСТИ

Многочисленные исследования дают основание полагать, что модули упругости мало чувствительны к небольшим примесям и загрязнениям. Однако внутреннее трение, наоборот, во многих случаях может служить наиболее чувствительным индикатором на присутствие малых количеств примесей. Важно отметить, что если остаточное сопротивление может быть использовано для характеристики суммарного количества примесей, то метод внутреннего трения во многих случаях допускает дифференцированные определения. Метод внутреннего трения успешно использовался для изучения влияния нейтронного облучения меди чистотой 99,999% (см. ³⁵⁻³⁶), сверхпроводящего превращения в олове чистотой 99,9987% (см. ⁶¹), пластической деформации кадмия чистотой 99,999% (см. ⁶²), деформации и легирования алюминия 99,99% (см. ⁶³⁻⁶⁴), очистки железа до 99,99% (см. ⁶⁵).

Влияние примесей на внутреннее трение в металлах являлось объектом специального исследования в работах многих авторов. Сноек ⁶⁶ вероятно впервые обратился к методу затухания механических колебаний в целях изучения свойств растворенных в металлах примесей. Он изучал α -железо с различным (весьма малым) содержанием азота и углерода и обнаружил появление максимума на кривой зависимости внутреннего трения от температуры, который исчезал в тех случаях, когда можно было считать, что образцы не содержат заметных количеств этих примесей в растворе. Насыщение производилось при 600° С в атмосфере водорода с примесью аммиака, измерение декремента проводилось при крутильных колебаниях в интервале температур от —50 до $+70^\circ$ С при периоде колебаний, равном 4,9 *сек*. Определенная таким методом растворимость углерода в α -железе при комнатной температуре была оценена как величина меньшая, чем 10^{-4} %. Растворимость азота при 500—600° С оказалась равной $6 \cdot 10^{-2}$ %.

Кэ Тин-суй изучал твердые растворы углерода и кислорода в тантале при помощи метода свободно затухающих крутильных колебаний и показал, что эти примеси образуют растворы типа внедрения ⁶⁷. Чистота тантала составляла 99,9%, область температур 20—400° С, частоты колебаний 0,31; 1,2 и 4,6 ец. Теплота активации перемещения углерода, растворенного в тантале, составляет 25 ккал/моль, а кислорода — 29 ккал/моль.

Более общее рассмотрение вопроса о воздействии механических напряжений на атомы, растворенные в кристаллической решетке, проведено в работе Зинера ⁶⁸. Много внимания в последние годы уделяется изучению пиков внутреннего трения при звуковых частотах, которые связывают со свойствами дислокаций и их взаимодействием с примесями. Ниблетт и Уилкс ⁶⁹ изучали затухание упругих колебаний медных стержней чистоты 99,999% при частоте ~1100 ги в интервале температур 20—200° С. Было обнаружено, что при температурах ~40 и 70° С имеются пики внутреннего трения, высота которых определяется в основном величиной предшествующей деформации и не зависит от примеси висмута ($2,6 \cdot 10^{-3}$ %) и фосфора ($3,2 \cdot 10^{-3}$ %).

Обсуждая эти результаты, Зегер⁷⁰ пришел к выводу, что в данномслучае внутреннее трение связано с потерями, возникающими от взаимодействия напряжений и теплового движения с дислокациями.

При исследовании подобным методом (частота ~1200-1300 гц) алюминия чистоты 99,99% в интервале температур от комнатной до -196° C В. А. Павловым было обнаружено два максимума на кривой температурной зависимости декремента затухания колебаний 64. Автор считает возможным приписать пик при --50, -80° С влиянию процессов диффузионного перемещения вакансий, а пик при -170, -180° Свакансий. Наблюперемещения групп дающееся монотонное повышение декремента затухания по мере приближения к температуре жидкого азота В. А. Павлов относит за счет диффузионного перемещения атомов, внедренных в междоузлия. Соответствующие значения энергии активации составляют 0,5; 1,14 и 0,5 эв.

Влияние наклепа на затухание упругих колебаний изучалось на стали В. А. Журавлевым⁷². При этом было обнаружено, что для частоты около 300 ги и комнатной температуры декремент возрастает после растяжения на 7% в восемь раз. В процессе пластической деформации внутреннее трение заметно повышается. Так, например, у алюминия чистоты 99,97% поглощение ультразвука приблизительно пропорционально скорости ползучести⁷³.

Оказалось также, что и в пределах упругости наблюдающееся повышение декремента затухания при наличии дополнительных нарастающих напряжений может объясняться процессами пластической деформации в перенапряженных микрообластях⁷⁴.

На рис. 10 представлена зависимость суммарного напряжения от времени (кривая 3) при наложении гармонической и линейно нарастающей составляющих. Заштрихованные области соответствуют условиям активной пластической деформации в перенапряженных микрообластях. Работа этой деформации увеличивается по мере увеличения наклона прямой 2, т. е. скорости нарастания дополнительных напряжений. Это приводит к определенному росту декремента затухания, который был обнаружен экспериментально⁷⁴.



Рпс. 10. Наложение, дополнительно к гармоническим, линейно нарастающих напряжений приводит к увеличению работы пластической деформации в перенапряженных микрообластях.

1 — гармоническая составляющая напряжения; 2 — линейно нарастающие напряжения, 3 — сумма напряжений ⁷⁴.

10. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Если исключить модуль упругости, то все остальные механические свойства металлов весьма чувствительны к примесям и легированию.

Пластичность. Важнейшим требованием, которое предъявляется к металлам, предназначенным для различных изделий, является их пластичность. Некоторые металлы и в настоящее время не могут быть использованы должным образом из-за их хрупкости, несмотря на ряд исключительно важных свойств (например, хром жаропрочен, коррозисустойчив, тверд; бериллий имеет малое сечение захвата нейтронов, легок, коррозиеустойчив, жаропрочен). Иные металлы начали применяться только после того, как в результате разработки методов очистки оказалось возможным получать их достаточно пластичными (например, цирконий). Даже такой пластичный металл, как алюминий, при тщательной очистке приобретает повышенную пластичность наряду с другими свойствами, такими, как повышенная отражательная способность, высокая коррозиеустойчивость.

По свидетельству Мэйкат³¹, алюминий высокой чистоты применяется в качестве заменителя свинца для трубопроводов.

Недавно В. С. Емельянов, А. И. Евстюхин, Д. Д. Абонин, В. И. Стаценко при помощи иодидного процесса получили хром чистоты 99,944%, который обладает при комнатной температуре заметной пластичностью⁷⁵ (см. таблицу VI).

Таблица VI

Разм перед	еры обр испыта	азца цием	Размеры образца после испытания		азца ания	Предел текучести		Предел прочности		Относи- тельное удлине- ние	Полное сужение
диа- метр, мм	длина, мм	сече- ние, мм	циа- метр, мм	длина, мм	сече- ние, м и	на- груз- ка, nг	на- прн- же- ние, _{Бг,} и ц2	на- груз- ка, ъг	нд- пря- же- ние ке им ²	на длине 5d. %	попереч- ного сечения, %
$2,95 \\ 3,07 \\ 5,04$	32,8 33,4 38,35	6,8 7,4 20	2,70 2,93 4,15	$\begin{vmatrix} 34,3\\35,0\\42,5 \end{vmatrix}$	5,7 6,7 —	138 152 260	20,3 20,5 13,0	192 204 390	28.2 27,6 19.5	8,8 9,4 16,6	16,2 9,4 22,9

Механические свойства переплавленного нодидного хрома

К р и в а я д е ф о р м а ц и и. Форма кривой деформации существенным образом изменяется с повышением чистоты металла. На рис. 11 приведены кривые деформации цинка чистоты 99,99%, снятые при динамическом (верхняя кривая) и статическом режиме (нижняя кривая); на рис. 12 — статическая кривая деформации цинка чистоты 99,999%. Сравнение рисунков 11 и 12 показывает. что при переходе от менее к более чистым образцам заметно снижается предел текучести и сильнее сглаживается наблюдающийся при малых степенях деформации пик текучести.

Кроме того, величина модуля упрочнения становится все более нечувствительной к скорости деформации. По-видимому, переход от содержания цинка 99.99% к 99,999% связан с устранением облаков Коттрелла и других препятствий для скольжения.

Значительно более интересным является различие⁷⁵ между кривыми деформации при комнатной температуре у грязного и иодидного хрома, приведенные на рис. 13. Очистка хрома приводит к резкому снижению предела текучести и к переходу от хрупкого к пластическому разрыву.

Хладноломкости определяется как температура перехода от пластического к хрупкому характеру разрушения и очень чувствителен к примесям. Обычно для определения температуры хладноломкости применяют статическое растяжение или ударное испытание на изгиб. В первом случае температуры перехода получаются заметно



Рис. 11. Кривые деформации цинка: верхняя—динамическое нагружение, нижния статическое нагружение⁷⁶. Чистота —99,99%⁷⁶.



Рис. 12. Кривая статического растяжения цинка. Чистота — 99,999% ⁷⁶.

ниже и их трудно сравнивать с данными, полученными по величине ударной вязкости. Однако при каждом из этих методов определения с повышением чистоты отмечается понижение температуры хладноломкости. Так, например, у иодидного хрома порог хладноломкости снижается до -15.÷-25° С. У крупнозернистого железа чистоты 99,99% температура хрупкости при растяжении опускается ниже

4,2° К. При этой температуре наблюдается значительная пластичность, связанная глав-



Рис. 13. Диаграмма растяжения образца литого подидного хрома ⁷⁵. Чистота — 99,944%.



Рис. 14. Диаграмма многоступенчатого растяжения железа при — 269° С с промежуточными отогревами до комнатной температуры. Чистота — 99,99% 77.

ным образом с образованием и утолщением двойниковых прослоек. Сказанное выше хорошо иллюстрируется видом машинной диаграммы (рис. 14). Скачки на кривой $P = P(\Delta l)$ обусловлены механическим двойникованием; участки кривой 2 и 3 соответствуют повторному растяжению в жидком гелии после промежуточного отогрева до комнатной температуры. Как видно, отогрев приводит к резкому повышению предела текучести при

4 УФН, т. LXXIV, вып. 1

последующем низкотемпературном испытании, что является следствием термического упрочнения границ двойниковых прослоек ⁷⁷.

Следы скольжения, двойники. Характер следов скольжения сильно изменяется с повышением чистоты металлов. При наличии примесей наблюдается неравномерный сдвиг вдоль отдельных полос скольжения, который может явиться следствием торможения процесса скольжения по одной плоскости и перехода к скольжению по другой параллельной плоскости, расположенной на некотором удалении. Это явление можно рассматривать как результат скопления дислокаций на препятствиях типа облака Коттрелла или как следствие неравнопрочности контактов на различных участках поверхности скольжения. Достоверно только то, что с повышением чистоты металла увеличивается равномерность сдвига вдоль каждой полосы скольжения. Интересно сравнить ^{78, 79} следы базисного скольжения у монокристаллов бериллия различной



Рис. 15. Следы базисного скольжения монокристаллов бериллия: a — сжатие ири -196° С на 3,4%, чистота -99,7%; б --

а — сжатие при —196° С на 3,4%, чистота —99,7%; б сжатие при —196° С на 5,2%, чистота —99,98%^{78,79}.

чистоты при низких температурах, представленные на рис 15, а' (99,7%) и б (99,98%).

У технического бериллия базисное скольжение обнаруживается при 77° К в виде тонких, слегка разветвленных, плотно расположенных волнистых линий; с повышением напряжения скольжение развивается главным образом за счет образования новых тонких полос. В начальной стадии деформации наблюдается неравномерность сдвига вдоль отдельной полосы базисного скольжения, обусловливающая появление микротрещин по плоскостям призмы и пирамиды второго рода и хрупкость бериллия при низких температурах.

При сжатии образцов чистого бериллия скольжение по плоскости (001) имеет место уже при 20° К и проявляется в виде тонких прямолинейных следов на боковых гранях образца. Наряду с единичными полосами скольжения возникают пакеты скольжения со значительным относительным сдвигом. При этом у чистого бериллия предел текучести более чем в 10 раз ниже. Низкое сопротивление монокристаллов чистого бериллия сдвигу сочетается со слабым развитием процесса блокообразования в начальной стадии деформации, предшествующего появлению первых полос скольжения. Это в свою очередь определяет прямолинейный характер следов скольжения чистого бериллия. Для сравнения в таблице VII приведены механические характеристики кристаллов бериллия различной чистоты при 20 и 77° К.

С повышением чистоты изменяется температурная область проявления некоторых видов пластической деформации. Кроме того, возникают особые виды пластичности, присущие металлам повышенной чистоты. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ ПОВЫШЕННОЙ ЧИСТОТЫ

Температура испытанин, °К	Чистота бериллия, вес. %	Деформация до появле- ния полос, %	Предел текучести, кг/мм ²	Общее остаточное, сжатие, %	Предел прочности, кг/мм ²
20	99,7 99,98	Полос ско не обна 2,0	ольжения ружено 14,0	2,4 8,8	48,0 37,0
77	99,7 99,98	3,0 0,3	42,0 3,4	6,0 22,0	52,0 34,0

Таблица VII

Принято считать, что межкристаллитное скольжение может происходить только при повышенных температурах в условиях ползучести. Однако оказалось, что такой вид деформации наблюдается и при весьма низких температурах в случае растяжения железа повышенной чистоты со сравнительно большой скоростью⁸⁰. Скольжение по границам зерен у железа чистоты 99,99% при температуре 4,2° К показано на рис. 16.



Рис. 16. Межкристаллитное скольжение крупнозернистого железа при —269° С.

Излом микроинтерференционных полос на границе смещенных зеоен увеличивается по мере удаления от места стыка трех зерен (точка О). Чистота — 99,99% 80(×330).

Нетравленный шлиф после деформации становится рельефным и микроинтерференционные полосы на границе смещенных зерен испытывают разрыв. Легко предположить, что при отсутствии примесей свойства границ между зернами сходны со свойствами других элементов скольжения, пересекающих тело кристалла. По-видимому, для весьма чистых материалов нельзя считать деформацию состоящей из квазивязкой и пластичной частей, как это обычно делается для технических материалов.

Очистка металла от примесей приводит к существенному изменению процесса возникновения и развития двойниковых прослоек. Крупнозернистое техническое железо при температуре 77° К разрушается хрупко и двойниковые прослойки образуются в нем только в момент разрушения,

51

4*

не превышая по толщине одного микрона. При растяжении железных образцов чистоты 99,99% в жидком азоте имеет место значительная пластическая деформация, в основном обусловленная образованием и развитием необычно толстых двойниковых прослоек (толщиной до 20 мк). Ступенчатое деформирование показало, что механические двойники в чистом железе возникают задолго до разрыва и обнаруживаются по всей длине образца. Фотография внешнего вида образца с толстыми двойниковыми прослойками в чистом железе приведена на рис. 17.

При деформировании чистого железа в жидком азоте одновременно с появлением механических двойников происходит скольжение по их



границам⁸¹. О сдвиговой деформации, локализованной на границах двойников, можно судить по смещению предварительно нанесенных на поверхности шлифа рисок, а также по разрыву интерференционных полос на этих границах (рис. 18). У металлов с решеткой гранецентрированного куба механические двойники не образуются. Однако низкотемпературное деформирование



Рис. 17. Внешнии вид железного образца⁸⁰, растянутого при — 196° С на 5%. Чистота — 99.99% Вилны

Чистота — 99,99%. Видны толстые двойниковые прослойки ⁸⁰(×3,5).

Рис. 18. Скольжение по границам двойниковых прослоек железа. Видно смещение риски (*a*) и интерференционных полос (*б*) на верхней границе нижнего двойника ⁸¹(×440).

ГЦК-металлов высокой чистоты связано с появлением двойниковых прослоек. Так, например, растяжение образцов алюминия чистоты 99,994% при температуре 4,2° К приводит к образованию двойников⁸².

У достаточно чистых металлов, например у алюминия чистоты 99,994%, железа — 99,93%, при деформировании в области гелиевых температур обнаруживается механическая рекристаллизация — образование больших зерен с размерами, превышающими величину исходного зерна металла. Явление механической рекристаллизации состоит в том, что под действием напряжений отдельные участки кристаллических зерен реориентируются и подстраиваются соответственно ориентации смежных зерен. Это явление подобно механическому двойникованию при наличии двойниковых прослоек и сопровождается скачкообразным перемещением границы двух зерен. О скачкообразности процесса свидетельствует наличие нескольких последовательных положений границ зерен, вскрываемых ступенчатым деформированием с промежуточными отогревами до комнатной температуры ⁸³.

11. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение свойств металлов повышенной чистоты уже дало целый ряд новых и важных фактов, а также полезных результатов. По-видимому, первоочередной задачей является как изучение физических свойств материалов рекордной чистоты, так и изыскание способов их получения.

Вопрос об изменении физических свойств металлов под влиянием весьма малых добавок в настоящее время еще недостаточно ясен. Что касается электрического сопротивления, можно считать установленным совместное влияние локальных искажений от атомов примесей и других причин, таких, как вакансии и т. п. Механические свойства весьма чувствительны к примесям, главным образом через структурные изменения, возникающие при кристаллизации и других термических процессах. Вакансии и другие локальные пскажения, очевидно, играют меньшую роль. Актуальнейшая задача устранения хрупкости ряда металлов в настоящее время решается методами очистки от примесей. Дальнейшее развитие методов очистки, анализа чистоты образцов и методов их обработки позволит найти новые области применения металлов повышенной чистоты.

Πρ	имеси							
количе- ство опред. элемен- тов	суммарное содержание (вес. %)	Содержание чистого металла (вес. %)	Изучаемые свойства					
	Алюминий							
	- 1	99,9	Скрытая энергия деформации 57					
		99,0						
e l		99,5 99,99%	Пластичность, отражение света ³¹					
	—	99,99%	Температурно-временная зависимость проч- ности ⁸⁴					
4	9.10-3		Отдых, рекристаллизация ⁸⁵					
_	—	99,99	Рекристаллизация 86					
4	10-4		Зонная очистка 87					
6	3,4·10 ³	—	Скольжение, блоки, упрочнение 88					
4	$1,42 \cdot 10^{-2}$		Предел текучести, прочность ⁸⁹					
3	Следы	99,996	Влияние примесей на рекристаллизацию 50					
		99,99	Внутреннее трение 63-64					
3	$2, 2 \cdot 10^{-3}$	99,995	Энергия образования и движения вакансий 10					
18	Следы Са		Энергия образования и движения вакансий 90					
3	$4.2 \cdot 10^{-3}$	99,995	Блочное строение					
	-	99,97	Поглощение ультразвука при различной ско- рости ползучести ⁷³					
—		99,996	Влияние ультразвука на предел текучести ⁹¹					
		99,99	Восстановление блоков циклическим нагру- жением ⁵⁹					
		99,99	Текучесть, ползучесть, влияние примесей ⁹²					
		99,992	Пик текучести, разгрузка, старение ⁹³					
-		99,994	Пластичность при низких температурах 82					
		99,99	Скольжение, предел текучести монокристал- лов ⁹⁴					
			Барий					
9	3.10 3		Очистка 95					
	·							

приложение

Некоторые сведения об исследованиях металлов повышенной чистоты

Р. И. ГАРБЕР, И. А. ГИНДИН

.

Продолжение

Пŗ	имеси							
количе- ство опред. элемен- тов	суммарное содержание (вес. %)	Содержание чистого металла (всс. %)	Изучасмые свойства					
	Бериллий							
10	0,132 без О ₂ , <u>N</u> 2 —	99,40 99,7	Вакуумная плавка ⁹⁶ Порошковая металлургия ⁹⁷ Скольжение и двойникование монокристал- лов ⁹⁸					
7 11 11	$\begin{array}{r}1,3\\0,6\cdot10^{-2}\\10^{-2}\end{array}$	_	Примеси коммерческого металла ⁹⁹ Спекание порошков ¹⁰⁰ Рафинирование; микротвердость, пластич- ность фольги ¹⁰¹					
		99,7 99,7 99,98 ~98,5	Скольжение и разрушение монокристаллов ⁷⁸ Микротвердость монокристаллов ¹⁰² Скольжение монокристаллов ⁷⁹ Резкие пики внутреннего трения ¹⁰³					
		,	Ванадий					
5	$2 \cdot 10^{-2}$	99,9	Иодидное рафинирование ¹⁰⁴					
			Висмут					
	0,002	99,998	Гальваномагнитные свойства 105					
-	0,04	99,999	Очистка ¹⁰⁶ Полупроводниковый сплав с селеном ¹⁰⁷					
~ -		99, 99	Гальваномагнитные осцилляции ¹⁰⁸					
	1							
			Вольфрам					
3	0,056		Провисание при нагреве, присадки устра- няющие провисание ¹⁰⁹					
6	0,0525		Рекристаллизация 110					
			Галлий					
-	· -	99,9	Очистка 111					
			Гафний					
11	0,958	~99	Иодидное выделение, параметры решетки, плотность, полиморфизм, плавление, пла- стичность, рекристаллизация, окисление, твердость, электросопротивление ¹¹²					
			Железо					
12	$ \stackrel{<0,0015}{_{0,0385}}$		Пластичность, коррозионная стойкость ³¹ Низкотемпературная пластичность монокри- сталлов ¹¹³					
5	0,043		Влияние кислорода на механическое старе-					
10	0,011		Вакуумная дистиляция 115					
-	0,0185	99,99	Низкотемпературное разрушение 80					
_		99,99	Гермическое упрочнение двоиников " Скольжение по границам двойников ⁸¹					
			Золото					
-		99,99	Энергия образования и перемещения вакан- сий 19					
		99,998 99,9999	Движение вакансий и дислокаций ¹¹⁶ Поверхность Ферми ²⁰					

.

•

		1 1	
		Соцержание	
количе- ство опред. элемен- тов	суммарное содержание (вес. %)	чистого металла (вес. %)	Изучаемые свойства
			Индий
5	0,01	99,99	Очистка 117
			Кадмий
-		? 99,96 и 99,99	Ускорение ползучести а-облучением ⁴⁰ Эффект ускорения ползучести а-облучением
		99,99	не обнаружен таклепанного поли- внутрениее трение наклепанного поли-
		99,95	Влияние ультразвука на предел текучести ⁹¹
			Кальций
6	1,8.10-2	-	Очистка 95
			Кобальт
	0,3	<u>-</u>	Получение чистого металла 118
			Магний
4	1,4.10-2	99,99 —	Остаточное сопротивление ² Очистка ⁹⁵
	I	1	Марганец
9	4 · 10 2	- 1	Вакуумная дистилляция ¹⁰¹
			Медь
-		99,999	Рекристаллизация, скрытая энергия дефор- мации 51
		99,98	Зависимость предела текучести и скрытой энергии деформации от размера кристал-
10	0.92	99,98 99 98	Скрытая энергия деформации и плотность ¹¹⁹
		99,999	ление ²³ Влияние нейтронного облучения на модуль
		99,999	упругости и внутреннее трение ³⁵ , ³⁶ Влияние электронного облучения на модуль
_		99,999	упругости ³⁷ Отжиг радиационных искажений ¹²⁰
14	1,43.10-2	_	Механическое разупрочнение облученной меди ³⁸
8	9,21.10 4		Электролитическое выделение чистого метал- ла 121
		99,999	онутреннее трение, влияние пластической деформации ⁶⁹
			Молибден
16 ?	0,16 ?	?	Пластичность, сварка ³¹ Получение пластичного металла ¹²²

Продолжение

П	римеси		
количе- ство опред. элемен- тов	суммарное содержание (вес. %)	Содержание чистого металла (вес. %)	Изучаемые свойства
			Никель
-		99,99 99,99 99,99	Текучесть, релаксация ¹²³ Напряжения вблизи границ зерен ⁴⁸ Влияние примесей на равномерность распре-
		99,99 99,999	Термо-эдс деформированного металла ¹²⁵ Радиационные искажения ¹³⁹
			Ниобий
		99,997	Искажения структуры при различных спо- собах деформации ¹²⁶
			Платина
—	-	99,92	Температурно-временная зависимость проч- ности ⁸⁴
	-	>99,99 >99,99	Гальваномагнитные явления ¹²⁷ Энергия образования и перемещения вакан- сий ¹⁹
			Олово
6	>1,3.10-3	99,994 —	Гальваномагнитные явления ²⁴ Модуль упругости и внутреннее трение в нормальном и сверхпроводящем состоя-
-		99,99994	ниях « Остаточное электросопротивление ⁷
			Свинец
4	1,9.10-3	99,999 >99,995 99,9999	Усталость ¹²⁸ Модуль упругости и внутреннее трение ⁶¹ Пик текучести после разгрузки, старения, возврата ⁹³
			Серебро
- (-	99,95	Температурно-временная зависимость проч-
		99,99	ности оч Термо-эдс на контакте с деформированным
	-	99,999	Пик текучести ⁹³
			Стронций
10	3·10 ⁻²		Очистка ⁹⁵
			Сурьма
6	<10-3	~	Зонная очистка ⁸⁷
			Тантал
-		99,9	Твердые растворы углерода и кислорода. Внутреннее трение ⁶⁷

•

Примеси			
количе- ство опред. элемен- тов	суммарное содержание (вес. %)	Содержание чистого металла (вес. %)	Изучаемые свойства
Титан			
 	 1,42 ат. % и иодидный	99,9 99,9 99,95	Параметры решетки ¹²⁹ Тепловое расширение ¹³⁰ Сверхпроводимость ¹³¹ Полиморфизм ¹³² , ¹³³
11	0,5		
19	0.78	00 50	Торий
12	0,48	99,50	Электролитическое получение 100
Уран			
53 3	0,041 0,03	_	Металлургия ³³ Полиморфизм, зерно, ползучесть, твердость, прочность, пластичность, действие облуче- ния ³⁴
Хром			
20	0,066	99,80 	Параметры решетки ¹²⁹ Иодидная очистка, микроструктура, твер- дость. Растяжение, изгиб ⁷⁵
5 13	0,064 0,0604		Сплав с железом ¹³⁶ Вакуумная дистилляция, микротвердость. Изгиб ¹³⁷
Іинк			
	. — 1	99,94	Температурно-временная зависимость проч-
3 - -	0,11	99,9985 99,999 99,99 99,99 99,99	ности ⁸⁴ Энергия межкристаллитных границ ⁴⁹ Растяжение монокристаллов ¹³⁸ Растяжение моно- и трикристаллов ¹³⁹ Скорость двойникования ¹⁴⁰ Базисное скольжение ⁷⁶
	-	99,999 99,999 99,995 99,99 99,99 99,99	Диффузия вакансий ¹⁴¹ Влияние ультразвука на предел текучести ⁹¹ Хрупкое разрушение монокристаллов ¹⁴² Действие нейтронного и электронного облу- чения на скорость ползучести монокристал- лов ⁴⁶
Цирконий			
16	<0,723	99,9 —	Прочность, пластичность, модуль упругости, поглощение нейтронов ³¹ Электролитический способ получения, твер- лость изротовление трубов ¹⁴³
20 12	${<}0,879 \\ {<}0,168$	_	Окисление ¹⁴⁴ Окисление металла и его силавов ⁷¹

Продолжение

-

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- J. H. Bartlett, G. J. Dienes, Phys. Rev. 89, 848 (1953).
 Л. С. Кан и Б. Г. Лазарев, ДАН СССР 81, 1027 (1951).
 Ю. П. Гайдуков и Н. Е. Алексеевский, ЖЭТФ 31, 947 (1956).
 А. N. Gerritsen, Physica 25, 489 (1959).
 W. B. Pearson, D. M. Rimek, J. M. Templeton, Philos. Mag. 4, 64050. 612 (1959).
- 6. А. D. Brailsford, А. W. Overhauser, Phys. Rev. Lett. **3**, 331 (1959). 7. В. Б. Зернов и Ю. В. Шарвин, ЖЭТФ **36**, 1038 (1959).

- 7. В. Б. ЗерновиЮ. В. Шарвин, ЖЭТФ 36, 1038 (1959).
 8. Б. Н. Александрови Б. И. Веркин, ЖЭТФ 34, 1655 (1958).
 9. Е. С. Боровик, ЖЭТФ 27, 355 (1954).
 10. С. Рапseri, Т. Federighi, Philos. Mag. 3, 1223 (1958).
 11. Е. С. Боровик иВ. Г. Волоцкая, ЖЭТФ 38, 261 (1960).
 12. Е. Justi, J. Kramer, Phys. Z. 41, 197 (1940).
 13. Е. С. Боровик, ЖЭТФ 23, 83 (1952).
 14. W. J. De Haas, J. W. Blom, L. Schubnikov, Physica 2, 907 (1935).
 15. Е. С. Боровик, ДАН СССР 41, 771 (1953).
 16. W. J. De Haas, J. W. Blom, Physica 5, 449 (1938).
 17. W. J. De Haas, J. W. Blom, Physica 2, 952 (1935).
 18. А. И. СудовцовиЕ. Е. Семененко, ЖЭТФ 35, 305 (1958).
 19. Б. Г. Лазареви О. Н. Овчаренко, ЖЭТФ 36, 60 (1959).
 20. Ю. П. Гайдуков, ЖЭТФ 37, 1281 (1959).
 21. W. Meissner, Ann. d. Phys. 13, 641 (1932).
 22. A. E. Van Arkel, Reine Metalle, Berlin, 1939, crp. 122.

- 22. А. Е. Van Arkel, Reine Metalle, Berlin, 1939, стр. 122. 23. D. K. C. Mac Donald, W. B. Pearson, Acta Metallurgica 3, 392, 403 (1955). 24. Е. С. Боровик, ДАН СССР 69, 767 (1949).
- 25. Б. Н. Александров, Б. И. Веркин и Б. Г. Лазарев, Физ. метал-лов и металловедение 2, 93 (1956). 26. Б. Г. Лазарев, Н. М. Нахимович и Е. Л. Парфенова, ЖЭТФ 9,
- 1169 (1939).
- 27. Е.С. Боровик, ДАН СССР 70, 601 (1950).
- 28. L. G. Schulz, Advances Phys. 6, 102 (1957)

- 29. И. М. Лифшиц и М. И. Каганов, УФН 69, 419 (1959). 30. Б. Лэкс, УФН 70, 111 (1960). 31. D. J. Maykuth, Prod. Engineering 24, 186 (1953); см. неревод: «Методы получения чистых металлов», ИЛ, 1957 стр. 8.
- 32. K. Hoselitz, Ferromagnetic properties of Metals and Alloys, Oxford, 1952, стр. 195. 33. A. N. Holden, Phys. Metal. of Uranium Massachus., 1958, стр. 7.
- А. С. Займовский, Г. Я. Сергеев, В. В. Титова, Б. М. Левитский и Ю. Н. Сикурский, Атомная энергия 5, 412 (1958).
 Б. О. Тhompson, D. K. Holmes, Т. Н. Blewitt, J. Appl. Phys.
- 26, 1188 (1955). 36. D. O. Thompson, D. K. Holmes, J. Appl. Phys. 27, 191 (1956).
- 30. D. O. T. Rom p. S. R. D. R. H. B. S. Appl. Appl. 1495, 27, 1416 (1956).
 37. H. Dieckamp, A. Sosin, J. Appl. Phys. 27, 1416 (1956).
 38. M. J. Makin, Acta Metallurgica 7, 233 (1959).
 39. H. G. F. Wilsdorf, Phys. Rev. Lett. 3, 172 (1959).
 40. E. N. da C. Androde, Nature (London) 156, 113 (1945).

- 40. E. R. du C. Andre G. Andre (1967) 106 (1957).
 41. M. J. Makin, J. Nuck, Energy 1, 181 (1955).
 42. M. R. Jappson, R. Z. Mather, H. P. Jockey, J. Appl. Phys. 26, 365 (1955).
 43. E. R. Faris, Gen. Conf. p/474 7, 484 (1955).
 44. E. K. Jones, W. Munro, N. H. Hancock, J. Nucl. Energy 1, 76 (1954).
- 44. Е. К. Бойев, W. Marile, H. H. Handole, J. Hudin Energy F, 16 (1994). 45. W. F. Witzig, J. Appl. Phys. 23, 1263 (1952). 46. Е. Schmid, K. Zintner, Sitzungsberichte Österr. Akad. Wiss. Math. Nat. Kl., Abt. II, 163, 109 (1959). 47. С. Т. Конобеевский, Н. Ф. Правдюк и В. И. Кутайцев,
- Исследования в области геологии, химии и металлургии. Женевская конф. по мирному использованию ат. энергии, М., Атомиздат, 1955, стр. 263 (см. также ³⁴). 48. W. J. W r a z e j, J. Inst. Met. 87, Bullet. 4, Part 15, 1958—1959, стр. 119. 49. H. U. A s t r ö m, Acta Metallurgica 4, 562 (1956).

- 50. J.C. В l a d e, Rev. metallurgie 54, 769 (1957); см. перевод: сб. «Проблемы соврем.
- 50. 51. С. Бтане, неч. нечанинде 54, 705 (1557), См. перевод. со. «проблемы соврем. металлургии» 2, 112 (1958).
 51. Р. Gordon, J. Metals 7, 1043 (1955).
 52. L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves, D. Michell, G. W. West, Proc. Roy. Soc. A215, 507 (1952).
 53. L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves, M. H. Loretto, Acta
- Metallurgica 6, 725 (1958).

- L. M. Clarebrough, M. Hargreaves, 54. Ε. G. W. West. A. K. Head, Proc. Roy. Soc. A242, 160 (1957). 55. G. Borelius, S. Berglund, S. Sjöberg, Ark. fys. 6, 143 (1953). 56. T. Suzuki, Sci. Rep. RGTV A1, 55 (1949).
- 57. H. Kanzaki, J. Phys. Soc. Japan. 6, 90 (1951).

- Изв. АН СССР, сер. техн. 4, 82 (1959).
- 60. Д.Е. Овсиенко иЕ.И. Соснина, Вопросы физики металлов и метал ловедения, сб. № 9, Киев (1959), стр. 185.

- 61. В. Welber, S. L. Quimby, Acta Metallurgica 6, 351 (1958). 62. В. Kamel, A. E. Attia, Philos. Mag. 4, 644 (1959). 63. А. В. Гриньи В. А. Павлов, Физ. металлови металловедение 4, 1 (1957).

- 63. А. В. 1 риньи В. А. Павлов, ФИЗ. металлови металловедение 4, 1 (1957).
 64. В. А. Павлов, там же 6, 122 (1958).
 65. В. М. Амоненко, Б. И. Щаповал, В. В. Лебедев, там же 8, 249 (1959).
 66. J. Snoek, Physica 8, 711 (1941).
 67. Тіпg-Sui-Kê, Phys. Rev. 74, 9 (1948); см. перевод: сб. «Упругость и неупругость металлов», М., ИЛ, 1954, стр. 237, 251, 344, 361.
 68. С. Zener, Phys. Rev. 74, 639 (1948).
 69. D. H. Niblett, J. Wilks, Philos. Mag. 1, 415 (1956).

- 70. А. Seeger, Philos. Mag. 1, 651 (1956). 71. И.И. Коробов, Д.В. Игнатов, А.И. Евстюхин, В.С. Емелья но в, Металлургия и металловедение чистых металлов, 1959, стр. 144. 72. В. А. Журавлев, Заводская лаборатория 14, 614 (1948).
- 73. A. Hikata, M. Tutumi, J. Phys. Soc. Japan 14, 687 (1959).
- 74. Р. И. Гарбер, Т. Т. Могильникова, ДАН СССР 118, 479 (1959). 75. В.С. Емельянов, А.И. Евстюхин, Д. Д. Абонин иВ. И. Ста-
- ценко, сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов», вып. 1, 1959, 44.
- 76. T. Vreeland, D. S. Wood, D. S. Clark, J. Mech. and Phys. Sol. 6. 111 (1958).
- 77. Р. И. Гарбер, И. А. Гиндин и Я. Д. Стародубов, Физика твер-дого тела 1, 1801 (1959).
- 78. Р. И. Гарбер, И. А. Гиндин, А. И. Ковалев п.Ю. В. Шубин. Физ. металлов и металловедение 8, 130 (1959).
- 79. Р. И. Гарбер, И. А. Гиндин ИО. В. Шубин, ЖЭТФ 36, 376 (1959). 80. И. А. Гиндин и Я. Д. Стародубов, Физика твердого тела 1, 1794 (1959). 81. И. А. Гиндин и Я. Д. Стародубов, там же 2, 1070 (1960). 82. И. А. Гиндин, В. И. Хоткевич и Я. Д. Стародубов, Физ.
- металлов и металловедение 7, 794 (1959).
- 83. И.А. Гиндин, Б.Г. ЛазаревиЯ.Д. Стародубов, Физикатвер дого тела, 3, 920 (1961).

- 84. С. Н. ЖурковиТ. П. Санфирова, ДАН СССР 101, 237 (1955). 85. Е. С. W. Реггумал, J. Metals 7, 1053 (1955). 86. J. H. Auld, R. J. Garrod, T. R. Thomson. Acta Metallurgica 5, 741 (1957).
- 87. Д. А. Петров, М. С. Маргаловская, И. А. Стрельникова и Э. М. Комова, Вопросы металлургии и физики полупроводников, М., Изд. АН СССР, 1957, стр. 72.
 88. Э. С. Яковлева, Физ. металлов и металловедение 4, 141, 306 (1957).
 89. А. В. Гринь, В. А. Павлов и И. А. Перетурина, то же 5, 493 (1957).
 90. W. de Sorbo, D. Turnbull, Acta Met. 7, 83 (1959).
 91. F. Blaha, B. Langenecker, Acta Met. 7, 93 (1959).

- 92. М. Г. Гайдуков и В. А. Павлов, Физ. металлови металловедение 7,
- 254 (1959). 93. G. F. Bolling, Philos, Mag. 4, 537 (1959).
- 94. В. Јооиl, Ј. Bricot, Rev. met. 52, 629 (1955).
 95. А. Н. Вольский, Н. В. Вяткин, Н. П. Зверева, И. А. Кальц-ман и Т. С. Пособило, Труды 2-й межд. конфер. по мирн. исп. атомной энергии, М., Атомиздат, 1959, стр. 546.
- 96. А. R. Kaufmann, E. Gordon, Met. Progr. 52, 387 (1947); см. перевод. сб. «Бериллий» 2, 23 (1953). 97. W. W. Beaver, K. G. Wikle, J. Metals 5, 559 (1954); см. перевод: сб.
- «Бериллий» 4, 74 (1956). 98. Р. И. Гарбер, И. А. Гиндин, В. С. Коган и Б. Г. Лазарев,
- Физ. металлов и металловедение 1, 529 (1955).
- 99. J. R. Lane, J. Metals 11, 738 (1958).
- 100. T. R. Barrett, G. G. Ellis, R. A. Knight, Proc. Sec. Int. Conf. Geneva 5, 319, 320 (1958).

- 101. К. Д. Синельников, В. Е. Иванов, В. М. Амоненко, В. Д. Бурлаков, Труды 2-й межд. конфер. по мирн. исп. атомной энергии, М., Атомиздат, 1959, стр. 526. 102. Р. И. Гарбер, С. Я. Заливадный и Ф. С. Гороховатский,
- Физ. металлов и металловедение 9, 274 (1960).

- 103. Е. W. Dickson, Philos. Mag. 5, 325 (1960).
 104. Т. W. Merrill, J. Metals 9, 618 (1958).
 105. Е. С. Боровик и Б. Г. Лазарев, ДАН СССР 62, 611 (1948).
 106. Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина и Г. А. Федорова, Вопросы металлургии и физики полупроводников, М., Изд. АН СССР, 1957, стр. 92.
 107. Н. V. Strick, M. C. Sci, W. Schwart, P. 24 (14059).
- 107. H. K i m i o, Met. Fac. Sci. Kynshu Univ. B2 4, 141 (1958).
- 108. O. Toshihizo, Met. Fac. Sci. Kynshu Univ. B2 4, 156 (1958). 109. P. Rabone, Trans. Inst. Min. and Met. Eng. 54, 231 (1944–1945).
- 110. G. D. Rieck, Acta Metallurgica 6, 360 (1958).
- 111. M. B e j a, Chimie et Industrie 67, 45 (1952).
- 142. F. B. Litton, J. Electrochem. Soc. 98, 488 (1951).
 143. N. P. Allen, B. E. Hopkins, J. E. McLennan, Proc. Roy. Soc. A234, 221 (1956).
- Асз4, 221 (1950).
 114. J. Walter, B. Herbert, Arch. Eiscnhüttenwesen 29, 643 (1958).
 115. В. М. Амоненко, Б. М. Васютинский, В. В. Лебедеви Б. И. Шаповал, Физ. металлови металловедение 7, 862 (1959).
 116. J. Silcox, P. B. Hirsch, Philos. Mag. 4, 72 (1959).
 117. R. Kleinert, Mining Mag. 83, 146 (1950); см. перевод: сб. «Индий» 1, 12 (1953).

- Л. Д. Дудкин и Н. Х. Абрикосов, Вопросы металлургии и физики полупроводников, М., 1957, стр. 98.
 L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves, G. W. West, Acta Metal-
- lurgica 5, 738 (1957).
- 120. J. W. Corbett, R. B. Smith, R. M. Walner, Phys. Rev. 114, 1452. 1460 (1959).
- 121. П. Д. Зосимович, Сб. «Экспериментальная техника и методика исследований при высоких температурах», 1959.
- 122. Г. А. Леонтьев, Металлургия и металловедение чистых металлов, 1959,
- стр. 70. 123. М. Г. Гайдуков и В. А. Павлов, Физ. металлов и металловедение 6, 517 (1958).
- 124. В.И. Сю́ткина и Э.С. Яковлева, Сб., посвященный 80-летию Н.Н. Давиденкова, 1959, стр. 94.
- 125. С. Д. Герцрикен и М. М. Новиков, Укр. физ. ж. 4, 528 (1959). 126. Л. П. Лысак и Л. В. Тихонов, Вопросы физики металлов и металловедения, сб. № 9, Киев, 1959, стр. 27.
- 127. Е.С. Боровик и В.Г. Волоцкая, Физ. металлов и металловедение 6, 60 (1958).
- 128. K. U. Snowden, Philos. Mag. 3, 1411 (1958).
- 129. R. A. Patterson, Phys. Rev. 26, 56 (1925).

- 130. W. Kroll, Metallwirtschaft 18, 77 (1939).
 131. J. G. Daunt, G. V. Heer, Phys. Rev. 76, 715 (1949); Met. Abstr. 17, 329 (1950).
 132. A. D. McQuillan, J. Inst. Met. 78, 249 (1950).
 133. C. M. Craighead, O. W. Simons, B. W. Eastwood, J. Metals 2, 107 (1970). 485 (1950).
- 134. F. C. Holden, H. R. Ogden, R. J. Jаррее, J. Metals 5, 238 (1953). 135. А.И. Евстюхин, В. С. ЕмельяновиГ. А. Леонтьев, Метал-лургия и металловедение чистых металлов, 1959, стр. 7.
- 136. А.Г. ЛесникиГ.В. Харькова, Вопросы физики металлов и металловедения, сб. № 9, Киев, 1959, стр. 133.
- 137. В. М. Амоненко, А. А. Круглых и Г. Ф. Тихинский, Физ. металлов и металловедение 7, 868 (1959).
- 138. B. L. B ell, R. W. Cahn, Proc. Roy. Soc. A239, 494 (1957).
 139. G. B. Craig, B. Chalmers, Canad. J. Phys. 35, 38 (1957).
 140. R. df. Siems, P. Haasen, Z. Metallkunde 49, 213 (1958).
 141. P. Shewmon, J. Chem. Phys. 29, 1032 (1958).

- 141. Р. Snewmon, J. Chem. Phys. 29, 1032 (1956).
 142. Л. С. Брюханов, Л. А. Качанова и В. И. Лихтман, Физика твердого тела 1, 1448 (1959).
 143. А. Н. Огарев, В. В. Шентяков, Н. Г. Аксенов, Р. Б. Штра-пенина и Л. И. Степина, Труды 2-й межд. конфер. по мирн. исп. атом-ной энергии, М., Атомиздат, 1959, стр. 414.
 144. W. G. O'Driscoll, C. Tyzack, T. Raine, Proc. Sec. Intern. Conf. Peaceful Uses Atom Energy 5, 1450 (1958).