

МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ КРИСТАЛЛ¹*Гарольд Карпенгер*

Приготовленные обычными методами металлы и сплавы являются агрегатами маленьких аллотриоморфных кристаллов. Чистые металлы обычно состоят из большого числа одинаковых кристаллов. Сплавы же обычно содержат кристаллы двух или большего числа различных сортов, но иногда состоят и из одного типа кристаллов. В обоих случаях приготовленные обычным путем металлы содержат от одной сотни тысяч до нескольких миллионов кристаллов в одном кубическом дюйме. Однако, во всех металлах индивидуальный кристалл является единицей, из которой строится агрегат. Он является, поэтому, простейшей формой металла.

Размер и форма кристалла зависят от типа формы, в которую отливают жидкий металл и от быстроты охлаждения, так что при какой-нибудь данной отливке могут быть получены разные типы кристаллов. Например, при отливании стального слитка, в соприкосновении с поверхностью формы, образуется слой „застуженных“ кристаллов. Далее, следующий слой образуют длинные „столбчатые“ кристаллы, которые растут почти под прямым углом к поверхности, и наконец внутри образуются равноосные кристаллы, которые являются следствием выделения внутри жидкости маленьких кристаллов, которые растут до соприкосновения и образуют взаимные границы (рис. 1). На ряду с этим на поверхности, а иногда также в полости, образующейся вследствие уменьшения объема при застывании,

¹ Suppl to Nature, July 5, 1930, p. 17.

в верхней части слитка вырастают „скелетные“ кристаллы. В последующей механической обработке, которой подвергается металл, эти кристаллы меняют свою форму. Если механическая обработка достаточно сильна, они дробятся и окончательно происходит полная перекристаллизация вместе с рождением новых кристаллов. Поэтому, употребляется ли данный металл или сплав в литом виде или в несколько обработанной форме, — он всегда состоит из агрегата кристаллов.

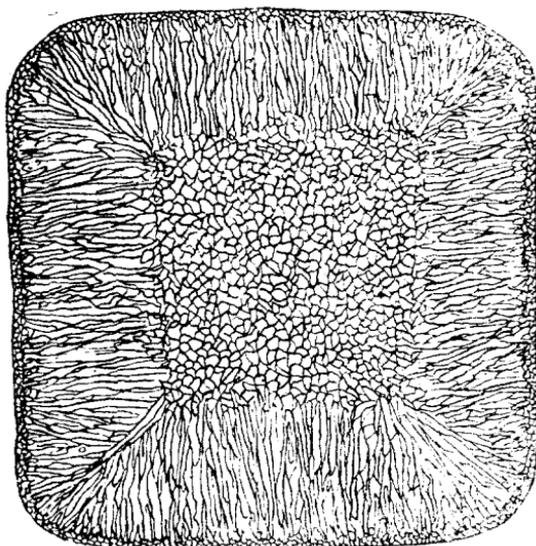


Рис. 1. Сечение стального слитка, показывающее типы кристаллов. Снаружи слой маленьких, „застуженных“ кристаллов. Средний слой — столбчатые кристаллы. Внутренний слой — равноосные кристаллы.

Свойства металлов и сплавов в обычном состоянии, согласно этому, есть свойства этих агрегатов. Как уже было замечено, индивидуальный кристалл есть единица, образующая эти агрегаты. Если даже такой единичный кристалл обладает анизотропными свойствами, они все же могли бы и не обнаружиться на многокристаллическом материале, если отдельные кристал-

лики ориентированы в различных направлениях и анизотропные свойства, таким образом, будут затушеваны. В дополнение к этому следует, все же, считаться со свойствами границ самих кристаллов. Чем мельче агрегат, тем больше площадь, занимаемая границами. Давно известно, что границы в кристаллическом агрегате крепче, чем внутренние части кристалла. Например, при испытании на разрыв металлический излом проходит через кристаллы, а не об-

ходит их. Один из обыкновеннейших методов увеличения крепости металла или размера кристалла состоит в увеличении их пограничной поверхности посредством подходящей термической и механической обработки. Поэтому свойства какого-нибудь данного металла являются не просто результирующими свойств образующих его бесчисленных отдельных кристаллов, ориентированных в различных положениях, — но результирующими, измененными свойствами границ кристаллов.

Если бы было возможно изучать свойства отдельных металлических кристаллов,—переменные, о которых только что говорилось, были бы исключены, и наблюдения имели бы фундаментальное научное значение. Можно бы было изучать отдельные свойства самих металлических кристаллов и единственной переменной оставалась бы ориентировка. Таким образом можно было бы испытать, являются ли исследуемые свойства кристалла направленными. С научной точки зрения, изучение индивидуальных металлических кристаллов поэтому более ценно, нежели изучение агрегатов. Однако, благодаря тому, что требуются особые условия, если нужно получить металл в форме монокристалла, направление исследования в практике противоположное.

Примерно двенадцать лет тому назад несколько исследователей предприняли попытки приготовить металлический монокристалл. Принимая во внимание большую научную важность получения монокристаллов, может быть удивительно, что попытка не была сделана раньше, но ясно, что она не могла быть сделана с большой надеждой на успех до тех пор, пока техника металлографических исследований не достигла необходимого совершенства.

Проблема приготовления данного куска металла в форме монокристалла теоретически дает по крайней мере три различных способа решения:

- 1) приготовление кристалла из газовой фазы,
- 2) приготовление кристалла из жидкой фазы,
- 3) превращение твердого металла в обычной поликристаллической форме агрегата в монокристалл.

Успех был достигнут всеми этими путями. Теперь имеется девять методов приготовления монокристаллов — два из пара, три из жидкости и четыре из твердой фазы.

Каждый из этих методов является примером того, что может быть названо „контролируемой“ кристаллизацией, и исследование какого-нибудь частного металла подразделяется на три части: а) производство самого кристалла; б) определение его ориентации и с) изучение его свойств. Последняя категория может быть разделена еще в две подгруппы, смотря по тому, включает ли исследование искажение кристалла или нет.

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Применяются два метода, которые оба базируются на технике, развитой в производстве калильных ламп для осаждения металлического вольфрама на накалившую проволоку. Один принадлежит Корефу (1), другой — Ван-Аркелю (2). Оба метода начинают с монокристалла, полученного другим путем. Он служит ядром и растет до большего монокристалла. Как пример, можно описать получение монокристалла циркония И. Х. де Боером и И. Д. Фастом (3). Особый интерес этого метода заключается в том, что он не только просто способен дать металл в монокристаллической форме, но в первое время приводил к получению металла в его чистом виде, в котором и в моно-, и поликристаллической форме металл оказывался ковким, в то время как ранее он всегда получался хрупким. Теперь известно, что последнее обусловлено влиянием небольших следов загрязнения.

Принцип этого метода состоит в осаждении на накалившую металлическую нить рассматриваемого металла посредством термической диссоциации летучего соединения. Необходимым условием успеха является существование ниже точки плавления приготовляемого металла интервала температур, при которых давление пара металла меньше диссоциационной упругости металла. В этом частном случае металлический волосок был сделан из вольфрама, а летучим

соединением был иодистый цирконий. Нет необходимости готовить вначале иодистый цирконий. Смесь циркония и иода также служит хорошо.

Вольфрамовая нить диаметром около 40 μ накаливалась электрическим током до температуры 1800°, отсчитываемой оптическим пирометром. Сосуд, в котором происходила реакция, был сделан из стекла „Пирекс“, помещался в электрическую печь и нагревался примерно до 600° С. Порошки циркония и иода соединялись, образуя иодистый цирконий, и это соединение затем возгонялось. Оно разлагалось около волоска при 1800° С и цирконий осаждался на волоске. Свободный иод соединялся с новым количеством циркония в сосуде и это повторялось до тех пор, пока не откладывалось достаточного количества металла. Нить накала охлаждалась при затвердевании циркония и температура далее уже определялась через сильно окрашенные пары иода и иодистого циркония.

Успех эксперимента зависит от осаждения циркония при правильной температуре. Найдено, что эта температура лежит около 1800°. Ток растет от своего начального значения в 0,25 для волоска в 40 μ до 200 ампер, когда металл дорастет до диаметра в 5 мм. Растет или падает температура нити накала в течение опыта — это зависит от внешнего сопротивления. Если оно мало, сила тока определяется самим волоском. По мере роста волоска, его сопротивление падает пропорционально квадрату его диаметра, в то время как охлаждение посредством лучеиспускания растет пропорционально диаметру. Поэтому температура волоска стремится повыситься и это нужно предотвратить увеличением внешнего сопротивления. Обратное, если внешнее сопротивление велико, оно определяет ток, и циркониевый стержень, который становится постепенно толще, стремится охладиться.

Если температура волоска держится 1700° С,—оседающий цирконий имеет поликристаллическую структуру. Между 1750° и 1850° С кристаллы циркония так велики, что только по одному встречаются по поперечному сечению провода и выстроенный стержень состоит из монокристаллов длиной

от 0,5 см до 1,5 см, расположенных вокруг вольфрамового ядра. Образованные таким образом кристаллы оказываются гексагональными призмами. Если температуре позволяют подняться до 1900°, то цирконий сначала растет очень быстро, но затем реагирует с вольфрамовым волоском и образует эвтектику.

Этот метод удобен для приготовления монокристаллов из тугоплавких металлов ламповых нитей. Ван Аркель и де-Боер применили его к титану, гафнию и торию. Корей вместе с Фишфайгтом (4) сумели приготовить монокристаллы молибдена, тантала, железа, циркония и титана, пользуясь этим же методом. Поэтому возможно, одним из этих методов, приготовить монокристаллическую проволоку или тонкий стержень из тугоплавких металлов, при условии, что пары соединения металла с иодом удовлетворяют описанным выше условиям.

Получение монокристалла из жидкой фазы

Ограничимся краткими замечаниями о двух употребляемых методах. Они применяются главным образом для получения монокристаллов из легкоплавких металлов в сосудах из огнестойкого стекла, но могут быть применены для металлов и сплавов и с более высокой температурой плавления, конечно, в подходящих сосудах. Первый метод был изобретен Чохральским (5), который приготавливал длинные тонкие нити кристаллов, вытягивая их с особой скоростью из расплавленного в тигле металла, при температуре чуть более высокой точки плавления. Металл вытягивается вверх с помощью вспомогательного провода, двигающегося вертикально с неизменной быстротой. В нескольких миллиметрах выше поверхности расплавленного металла начинается затвердевание. Быстрота движения вспомогательного провода должна быть равна скорости кристаллизации. Если она слишком велика, кристалл рвется, если она мала, — образуются поликристаллы.

Этим методом были приготовлены кристаллы (0,5 мм диаметром) свинца, олова и сурьмы. Этот метод был

далее развит Гомпером (1922 г.) и Марком, Полани и Шмидом (1923 г.). Вторым способом, являющимся результатом работ Таманна (1923), Обреимова и Шубникова (1924 г.) и Бриджмэна (1923—25 гг.) можно дорастить монокристаллы до стержней в 2,5 см диаметром. В методе Бриджмэна расплавленный металл, содержащийся в подходящей, закрытой трубке из огне-стойкого стекла или кварца, медленно погружается в вертикальном положении в трубчатую электрическую печь, которая держит его при температуре чуть большей точки плавления. Нижний конец трубки заострен в точку, он первый появляется из печки наружу. Затвердевание начинается здесь и медленно распространяется вверх. При условии, что быстрота опускания трубки меньше скорости кристаллизации и достаточно медленна, чтобы успевала рассеиваться скрытая теплота, металл обычно кристаллизуется в монокристаллы. Этим путем Бриджмэн приготовил монокристаллы олова, кадмия, цинка, сурьмы, висмута и теллурия. Успех этого метода определяется образованием одного ядра, на котором уже однообразно кристаллизуется охлаждающийся металл. Если, однако, кристаллизация начинается в нескольких центрах, то можно указать средства, обеспечивающие образование одного кристалла. Лучший путь, это — оттягивание нижней части трубки в отдельную камеру, соединенную с главной частью капилляром в 0,1 мм диаметром. Капилляр действует как фильтр и позволяет только одному из кристаллов, могущих образоваться в нижнем баллоне, проникнуть в верхнюю главную часть трубки. Это — как раз тот кристалл, который растет и образует монокристалл. В опытах Бриджмэна кристалл растет в вакууме, и исключение всех растворенных газов есть поэтому существенное условие успеха этого метода. Быстрота опускания зависит как от металла, так и от размеров трубки. В случае кусков в 2,2 см в диаметре, скорость 4 мм в час оказывалась наиболее подходящей. Для кусков малого диаметра можно доводить скорость до 60 см в час. Удаление монокристаллического куска из трубки требует большой тща-

тельности. Если сосуд совершенно чист, то металл прилипает и не может быть вынут без разрушения. Поэтому трубку нужно смазывать. Наиболее удобный способ — это сполоснуть тяжелым минеральным маслом, а затем вымыть петролейным эфиром. Трубку затем нагревают, эфир удаляется, оставляя на трубке тонкую пленку масла, обеспечивающую неприлипание металла. Дэви⁽⁶⁾ изменил метод Бриджмэна, употребляя графитовые трубки, и сумел сделать монокристаллы меди в 15 см длиной и почти 2,5 см в диаметре. Элам⁽⁷⁾ показала, что монокристаллы меди, серебра и золота могут быть выращены в графитовых трубочках и в атмосфере азота. Этот способ особенно благоприятен тем, что получаемые им металлы вполне здоровы, в то время как полученные плавлением в вакууме зачастую склонны к образованию пустот. И здесь требуется большая тщательность при удалении металлов, особенно мягких, из содержащей трубки. В одном случае было обнаружено при вынимании монокристалла золота, что он скрутился в спираль с тремя полными оборотами.

Получение монокристалла из твердой фазы

Здесь задача состоит в превращении поликристаллического металла в монокристаллический. Успех в этом случае был достигнут использованием одного наблюдения, сделанного Совером⁽⁸⁾ в 1912 г. Он показал, что при осторожном растяжении и последующем нагревании некоторых металлов могут быть получены кристаллы больших размеров и предположил существование критического напряжения, при котором возможно получать наибольшие кристаллы. Позднее Редер⁽⁹⁾, Чаппель⁽¹⁰⁾, Жеффрис⁽¹¹⁾ и Гансон⁽¹²⁾ показали, что если металл подвергнуть местной деформации и затем нагреть, то на небольшом расстоянии от той точки, где напряжение наиболее сильно, образуются исключительно большие кристаллы. Если употребляется откованный образец, то в нем уже имеется градиент напряжения и наибольшие кристаллы всегда образуются внутри области напряжения, и тем дальше от области максимального напряжения, чем выше температура.

Силигман и Вильямс⁽¹³⁾ растягивали алюминиевый предварительно нагретый лист до различных размеров и нашли, что при нагревании до некоторой температуры малые деформации не оказывали никакого действия. Однако, выше этой температуры образовывались большие кристаллы, и по мере того как увеличивалась деформация, кристаллы уменьшались в размере. Кристаллы, получаемые этим методом, были очень большими по сравнению с кристаллами исходного металла, некоторые из них достигали 1,5 см.

Монокристаллические испытательные образцы из алюминия, получаемые из поликристаллического металла, впервые получились следующей обработкой⁽¹⁴⁾: 1. Металл сперва совершенно размягчался, перекристаллизовывался и превращался в новые равноосные кристаллы, возможно более однородного размера. Наиболее подходящим размером оказывается 36 на 1 мм². Это условие достигалось при нагревании металла в течение шести часов при 550°. 2. Эти кристаллы затем должны растягиваться до требуемых размеров. Точная степень растяжения для алюминия была 2,4 тонны на один кв. дюйм, что отвечало удлинению в 1,6% на три дюйма. 3. Растянутый кристалл после этого нагревался так, чтобы потенциальная возможность роста, вызванная растяжением, полностью осуществилась. Эта окончательная тепловая обработка начинается при 450° и температура поднимается в день а 25° до 550°. Окончательно ее поднимают до 600° в один час, чтобы завершить абсорбцию маленьких кристаллов на поверхности, которые остаются при более низких температурах.

Границы полученного, таким образом, монокристалла ориентируются на каждом конце в форме неправильной поверхности вплоть до головки испытательного образца (рис. 2). Им способом был приготовлен монокристаллический кусок алюминия, — диаметр его был 0,564 дюйма и длина около дюймов. Монокристаллический слиток, диаметром в 0,798 дюйма, превращался в монокристалл длиной 4 дюйма. Этим путем свыше семи миллионов первоначальных кристаллов тут срастись в один кристалл. Насколько деликатен процесс выбора должной величины растяжения, можно судить отсюда, что точная величина растяжения может быть опре-

делена только для каждой свежей выплавки алюминия, даже если бы металл был одного и того же „рабочего“ состава. В среднем из четырех опытов один приводит к получению монокристалла. Дадим иллюстрацию: результат обработки двадцати поликристаллических испытательных образцов был следующий: семь превратились в монокристаллы, восемь в два кристалла, четыре в три, один в четыре. Этот метод с успехом прилагался Эдвардом и Пфайлем⁽¹⁵⁾ к получению больших кристаллов железа; он был использован также мисс Элам⁽¹⁶⁾ для получения монокристаллов твердого раствора цинка в алюминии. Шаллер и Орбигуптребляли его для получения монокристаллических проволок вольфрама и молибдена, а Альтертум приготовил монокристаллические бруски вольфрама, используя

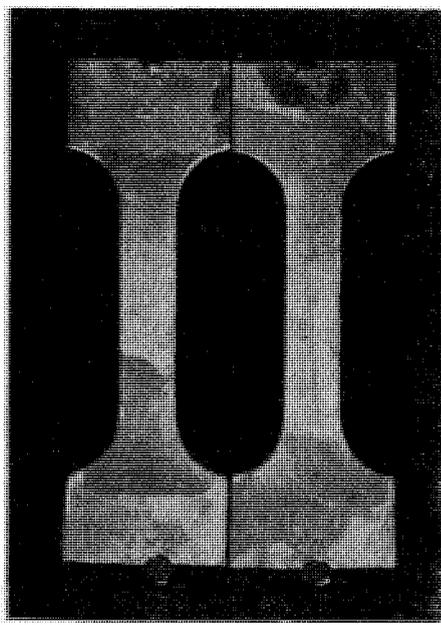


Рис. 2. А. Образец состоящий из двух кристаллов, конец в конец. В. Образец, состоящий из одного кристалла. Граничные размеры на каждом конце в ширину головки испытательного образца. Одна треть натурального размера.

свое действие водяного пара на маленькие вольфмовые кристаллы при высокой температуре. Изводство монокристаллических испытательных образцов из поликристаллического металла методом кристического напряжения, происходящего при нагревании, является гораздо более сложным процессом, чем приготовление монокристаллов прямо из паров или жидкости.

Деформация металла возможна благодаря существованию „атомных плоскостей“ в каждом кристалле. Это те плоск

„атомных плоскостей“ в каждом кристалле. Это те плоск

которые могут скользить и течь друг по другу. В монокристаллическом бруске, где ориентация однообразна, этому скольжению плоскостей ничего не препятствует. Но в бруске поликристаллическом, где кристаллы ориентированы различно, движения совсем иные. Первые кристаллы, в которых начинается скольжение слоев, это — кристаллы, направленные так, что они представляют наименьшее сопротивление натяжению. Однако степень податливости ограничена, так как эти кристаллы закреплены своего рода формами, образуемыми другими кристаллами. Получается упрочнение вдоль плоскостей скольжения и движение прекращается. Вслед за этим получается ограниченное скольжение в других кристаллах, которые теперь представляют наименьшее сопротивление растяжению, но и они в свою очередь в конце концов закрепляются. Процесс повторяется тогда в других кристаллах. Окончательным результатом оказывается, в этом случае, сгибание плоскостей спайности. Согласно ван-Липту (¹⁷), „таким путем в кристалле получают напряжения, так как первоначальные расстояния между атомами изменяются, электронная решетка подвергается искажению. Деформированный металл находится в неустойчивом состоянии. Неустойчивость эта в отдельных местах увеличивается с увеличением растяжения. Если деформированный металл подвергнуть теперь действию высокой температуры то он будет иметь склонность вернуться к устойчивому состоянию“.

Метод критического напряжения состоит в растягивании кристаллов агрегата таким путем, что при нагревании только один из кристаллов перекристаллизовывается и образует ядро. В продолжение нагревания остающиеся кристаллы, находящиеся в неустойчивом состоянии, постепенно перекристаллизовываются и присоединяются к единственному ядру. Поэтому, в конце концов, получается однокристалльный брусок. Если, однако, брусок нагревается при более высокой температуре, то перекристаллизовывается некоторое число растянутых кристаллов, образуя ядро, и каждое из них будет действовать как кристаллизационный центр. Результатом будет брусок, содержащий столько кристаллов,

сколько было ядер. Нельзя быть уверенным, что в первый момент перекристаллизуется только один неустойчивый кристалл, поэтому-то в ряде опытов только некоторые из брусков оказываются монокристаллами. Этот метод позволяет выращивать из поликристаллических агрегатов кристаллы желаемых размеров, только необходимо установить степень натяжения и температуру до требуемых условий. В этом отношении он является наиболее подходящим методом для получения больших кристаллов. сверх того, он совершенно не зависит от точки плавления металла или сплава. В другом смысле, он, однако, более ограничен, так как зависит от реакции кристаллической решетки на натяжения и от неустойчивости металла или сплава, приводящей к образованию двойных кристаллов при нагревании. Если такая неустойчивость существует, то монокристаллы не могут быть приготовлены этим методом.

ОРИЕНТАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ В ОДНОКРИСТАЛЛЬНЫХ ИСПЫТАТЕЛЬНЫХ ОБРАЗЦАХ

Единственный удовлетворительный метод определения ориентации кристаллов — это рентгеновский анализ. Первоначальный метод определения осей кристалла выработан Мюллером (18). Он требует приготовления бруска с квадратным сечением и фотографирования отражений от плоскостей кристалла. Требуется специальное устройство для укрепления бруска так, чтобы его можно было вращать вокруг вертикальной оси и фотографировать в желаемом положении, Мюллер нашел, что отражение от ненапряженных брусков совершенно резко и отчетливо и получается внутри небольшого интервала углов установки, между тем, если бруски растянуты, отражение делается „мохнатым“ и становится возможным в широком интервале углов падения, при чем ширина интервала увеличивается с увеличением искажения бруска. В методе Мюллера могут быть получены данные только об очень тонком поверхностном слое испытательного образца. Измерения, которые он сделал на различных частях поверхности, показывают, однако,

что этот слой имеет одинаковую ориентацию относительно плоскости отсчета по всей поверхности. Поэтому кажется вероятным, что то же самое положение вещей сохраняется и для внутренности стержня.

Я теперь кратко коснусь двух вопросов, на которые метод рентгеновского анализа дает определенные ответы.

1) Являются ли полученные описанными мною способами, монокристаллы совершенными кристаллами в том смысле, что ориентация их атомов повсюду однообразно соответствует симметрии кристалла и свободны ли они от напряжений? Конечно благодаря методу приготовления они, вообще говоря, не могут обладать внешней формой, но обладают только внутренней симметрией кристалла. Исключение представляет случай, когда монокристаллы готовятся из наров; здесь, при условии поддержания подходящих условий, кристаллические проволоки обнаруживают внешние формы кристаллов. Однокристалльные стержни и проволоки, приготовленные из пара или жидкости, во всех испытаниях оказываются совершенными кристаллами. Этого как раз и следовало ожидать, особенно в последнем случае, где кристаллы осаждаются из жидкости при медленном охлаждении, при котором нет никаких натяжений. Но интересно то, что отражения, полученные от алюминиевого однокристалльного образца, выращенного из поликристаллического твердого тела методом критического натяжения и нагревания, оказываются совершенно четкими и указывают на полное отсутствие напряжений, во всяком случае во внешних слоях кристалла. Это следует из того, что небольшое напряжение, произведенное при получении кристалла, совершенно удаляется при продолжительной тепловой обработке, которой подвергается образец. Это заключение подтверждается тем фактом, что когда такой брусок слегка искажают, отражения рентгеновских лучей тотчас же становятся менее чистыми.

2) Растут ли кристаллы в некотором определенном положении легче, нежели в других, т. е. имеют ли они предпочтительную ориентировку? Что касается кристаллов, полученных из газовой фазы, то у нас нет никаких данных в пользу такого заключения. Бриджмэн заключил, что

благоприятное положение для роста из жидкости есть то, в котором главная плоскость и спайности параллельна оси кристалла, и он показал, что в случае больших кристаллов сурьмы не было найдено ни одного образца, который устанавливался бы иначе. Это, однако, не фиксирует ориентировки кристалла, так как эта плоскость спайности может иметь любую ориентацию в пределах 180° около оси отливки. Мисс Элам показала, что в случае стержней из меди, серебра и золота, выращенных из жидкости, не имеется от-

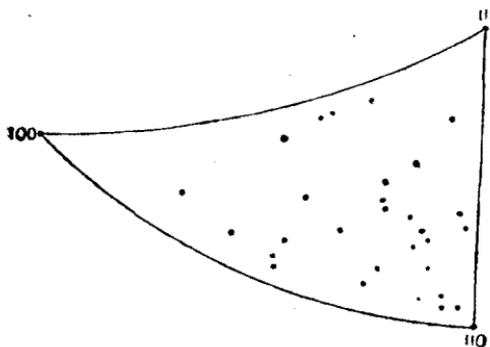


Рис. 3. Показывает большое разнообразие ориентаций, встреченных среди двадцати девяти однокристалльных образцов алюминия. (111) — октаэдрическая; (110) — ромбоэдрическая; (100) — кубическая.

дельных избранных положений. Значительные изменения положения были найдены ею также в случае кристаллов выращенных методом растяжения и тепловой обработки (19). Были определены ориентации для двадцати девяти алюминиевых, двенадцати алюминево-цинковых и десяти железных однокристалльных образцов. При этом в случае алюминия было найдено большое разно-

образие ориентаций, так как оказалось, что положение осей рассеивается по широкому интервалу, но большинство кристаллов предпочитает расположение вблизи оси (110), и не было ни одного избравшего положение вблизи осей (111) или (100) (рис. 3). Сверх того, было обнаружено, что это же имеет место для испытательных образцов алюминия, состоящих и из четырех кристаллов. В сплаве алюминия-цинка было также найдено большое разнообразие ориентаций, но здесь избегалась ось (110). Пять из двенадцати были найдены в положении близ оси (100). В случае железа был найден широкий ряд положений среди десяти кристаллов. Ось (110) избегалась, но все же не было найдено предпочитаемой ориентации.

В результате, ясно, что в случае пятидесяти одного кри-

сталла, положения которых были определены, метод натяжения и тепловой обработки не фиксирует ориентировки кристалла, хотя некоторые положения избегаются. Рост, кажется, идет одинаково легко во многих положениях. Положения, которые избегаются, без сомнения есть те, рост в которых особенно труден.

К проблеме выращивания однокристалльного образца в желаемом положении недавно приступили и достигнуты некоторые успехи (20).

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ

Я уже указывал на замечательную мягкость однокристалльных брусков, которая требует большой осторожности при манипуляциях с ними и отличает их от того же металла в поликристаллической форме. Это как раз и есть то, чего следовало бы ожидать от металла, обладающего однообразной ориентацией монокристалла, и дает строгое доказательство, что бруски есть действительно монокристаллы. Со времени работ Юинга и Розенгайна в конце прошлого столетия известно, что пластическая податливость металла есть следствие скольжения по некоторым плоскостям, по которым оно происходит с наименьшим сопротивлением. Легкость, с которой деформируются монокристаллы алюминия, меди, серебра и золота и даже железа, просто удивительна. Каждый из этих металлов легко сгибается, но, будучи однажды согнутыми в некоторой мере, они требуют большего усилия, чтобы вернуть их к прежней форме. Это означает просто, что кристалл затвердел под действием искажения и однообразная кристаллическая решетка атомов изменилась. Есть ли это следствие однообразного изгибания кристаллических плоскостей, как полагаем я и мисс Элам, или, как полагают Гух, Гансон и Райт, это происходит вследствие того, что искажение кристаллических плоскостей таково, что средняя кривизна мала, и искажение имеет характер „морщин“, — этот вопрос окончательно не может до сих пор быть разрешен.

Мягкость монокристаллических брусков указывает, что

они могут обладать только очень низким пределом пропорциональности внешнему усилию, и возбуждает вообще сомнение в существовании такого предела. Этот пункт был тщательно обследован Гухом, Гансоном и Райтом ⁽²¹⁾ для алюминия. Предел пропорциональности при натяжении в поликристаллическом куске равен около одной тонны на один кв. дюйм. Эти исследователи нашли, что не существует никакого предела упругости, а пластическое растяжение происходит уже под влиянием наименьшего, приложенного усилия. Далее они заключили из наклона диаграммы усилие — растяжение, что не существует первичной упругости даже в ряду нагрузки от 10 до 40 англ. фунтов. Ясно, поэтому, что хорошо определенный предел упругости в поликристаллических металлах не является свойством металлического кристалла, но в случае алюминия — свойством агрегата.

Обыкновенные и употребительные металлы принадлежат к одному из трех типов кристаллической структуры: кубической с центрированными гранями, кубической с центрированными кубами или гексагональной решетке. Признаком каждой из них является очень высокая степень кристаллической симметрии. Они имеют некоторые общие структурные черты. Существуют плоскости атомов, в которых узлы ближе друг к другу, чем к своим соседям в ближайшей плоскости. Даже в одной и той же плоскости, однако, существуют некоторые линии, по которым атомы ближе друг к другу, чем в других направлениях. Когда кристалл растягивается или сжимается, он стремится податься по некоторым плоскостям и вдоль некоторых направлений, в которых связывающие силы кристалла наиболее слабы.

Монокристаллы алюминия

Деформация и последующее разрушение образцов впервые исследованы в случае алюминия. Первые опыты были качественными и обнаружили направленность упругих свойств этого металла. С одной стороны, круглый поликристаллический брусок растягивается, как изотропный материал.

Он претерпевает общее растяжение, ломается со значительным сокращением площади и дает чашечный и конический излом (рис. 4). Это является результатом скольжения с изгибом. Поперечное сечение образца повсюду круглое, хотя поверхность шероховата благодаря неодинаковому искажению маленьких различно ориентированных кристаллов. С другой стороны, искажение круглого монокристаллического бруска, под влиянием растягивающего усилия, делает его эллиптическим. По мере увеличения искажения оно ведет, ко все более и более острым эллипсам. Наконец достигается некоторое состояние когда появляется интересная характерная чечевицеобразная фигура, наклоненная под некоторым углом к продольной оси образца. Наконец брусок ломается в этой области с характерным „клиновым“ изломом (рис. 4 и 5).

В этом испытании поверхность образца не шероховатая, а механически протравленная многочисленными линиями, которые известны как „эллипсы скольжения“.

Значительные изменения в ковкости и предельном усилии разрыва в различных образцах оказались результатом различной ориентации монокристаллов относительно оси образца. Ковкость в некоторых случаях почти в три раза больше, чем в поликристаллических образцах, в то время как напряжение разрыва значительно меньше и ни в одном из случаев не превосходило 80% этого же натяжения в поликристаллических образцах.

Первый полный математический и количественный анализ деформации монокристаллического металла был также произведен для алюминия и являлся предметом Бэкервской лекции Тэйлора и Элам в 1923 г. (22). Анализ

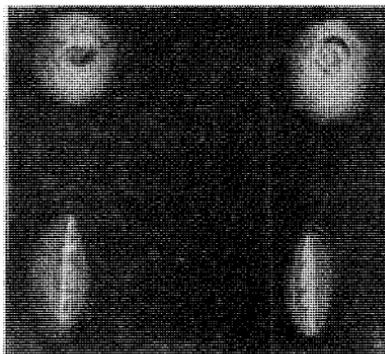


Рис. 4. Верхняя половина,—излом поликристаллического образца, дающего чашку и конус. Нижняя половина — излом монокристалла, „клиновое“ излом.

относился к квадратному бруску, сделанному из круглого бруска, причем каждая грань была отмечена царапинами, параллельными оси образца, и поперечными царапинами, отстоявшими друг от друга на расстоянии 0,5 дюйма. Размеры испытуемого образца были: 1,0 см \times 1,0 см \times 20,0 см. Грани нумеровались цифрами 1, 2, 3, 4 так, что когда образец помещался в испытательную машину, его грани появлялись в этом порядке при вращении машины против часовой стрелки. На каждой последовательной ступени испытания

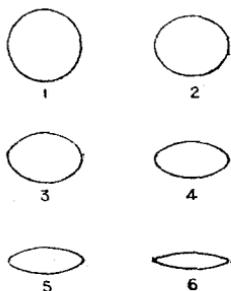


Рис. 5. Показывает ступени деформации при растяжении монокристаллического образца алюминия.

измерялись расстояния между поперечными метками. Углы между продольными и поперечными царапинами также измерялись. В дополнение к этому еще измерялась толщина образца между парами противоположных граней и углы между соседними гранями. Этого было достаточно, чтобы определить природу деформаций (рис. 6).

Эти исследователи нашли, что до 40% удлинения кристалл деформируется срезыванием или скольжением по одной плоскости. Измерениями рентгеновыми лучами было обнаружено, что эта плоскость есть октаэдрическая (111). Направление срезывания было также определено, именно вдоль трех главных линий атомов в октаэдрической плоскости. Когда образцы растягивались до удлинения большего 40%, было обнаружено, что деформация не является уже более следствием скольжения по одной плоскости. Это было объяснено авторами, которые показали, что эффект срезывания сводится к вращению оси образца относительно оси кристалла, таким путем, что другая октаэдрическая плоскость приходит в такое положение, что ее наклонение к оси становится таким же, как и для плоскости спайности. При этих обстоятельствах ясно, что скольжение может происходить одновременно по обеим плоскостям, что и было подтверждено в этом случае (рис. 7).

Это исследование дает объяснение растягиванию круглого монокристаллического испытательного образца алюминия

в очень правильный эллиптический. Это оказывается следствием скольжения кристалла по двум сопряженным плоскостям. Таким образом устанавливается дальнейший важ-

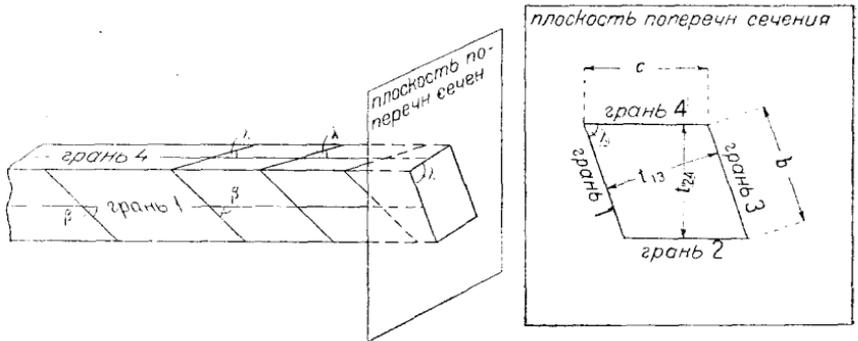


Рис. 6. Схема отметок и измерений деформации однокристалльного испытательного бруска алюминия.

ный пункт. До сих пор доказательства скольжения металла были чисто качественными. Не было показано, что деформация при растяжении кристалла такова, какой бы она была, будучи производима скольжением. Количественные измерения в этой работе на первое время показали, что это именно так, и Тэйлору и Элам оставалось завершить этим путем оригинальное открытие Юинга и Розенгайна.

Вторая статья Тэйлора и Элам (23) о пластическом растяжении и изломе алюминиевых кристаллов содержит весьма интересное испытание. Предварительно они исследовали сходным методом деформацию других монокри-

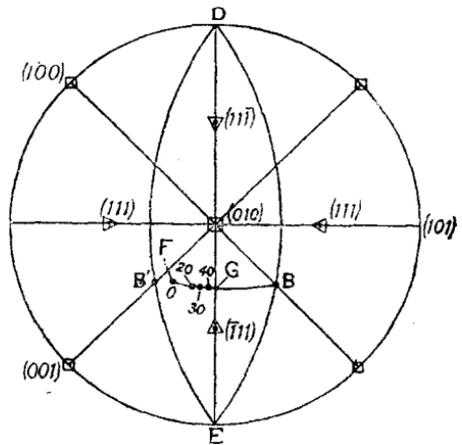


Рис. 7. Показывает положение оси образца относительно осей кристалла при удлинении в 0%, 20%, 30% и 40%.

сталлических брусков, в которых скольжение начиналось по одной плоскости, и после, когда брусок передвигался в положение сопряженного скольжения, оно продолжалось по двум плоскостям. Авторы предсказали, что если кристаллическая ось нерастянутого кристалла первоначально находится в таком положении, что может случиться двойное скольжение, то оно должно бы начаться сразу. Среди большого числа кристаллов, выращенных мною и мисс Элам, был найден один, ось которого очень близко подходила к этому положению. При деформировании его растяжением было найдено, что двойное скольжение началось почти сразу и продолжалось в течение всего дальнейшего растяжения. Не только это, но также и величины скольжения по двум плоскостям были практически равны, так что ось образца едва менялась в течение всего испытания. Еще одно заключение также следовало из этих испытаний, именно, что какова бы ни была первоначальная ориентация кристалла в образце, он всегда ломался в том же самом положении. В таком случае возникает вопрос, остается ли монокристалл таковым в течение всего растяжения до излома, или он разделяется? Ясность по этому вопросу вносится статьей Мюллера (l. c.) о характере пятен отраженных рентгеновых лучей. В нерастянутом образце отраженные пятна весьма малы и получают лишь в тесном интервале углов отражения. Когда начинается растяжение, область отражения часто увеличивается и размер отраженных пятен становится больше.

Допуская, что образец разделяется на маленькие кристаллы, можно из размеров отраженных пятен сделать грубую оценку максимального угла между поверхностями пары этих маленьких кристаллов. Было найдено, что этот угол достигает иногда нескольких градусов. Мюллер считает, что этот результат указывает на действительное разделение испытательного образца в агрегат маленьких кристаллов. Однако, в виду того, что даже после значительного растяжения эти кристаллики остаются почти в том же положении, образец можно рассматривать макроскопически еще как монокристалл. Была сделана рентгенограмма

Лауэ для той части образца, где он сломался. Полученная картина указывала на существование относительно больших кристаллов вблизи места излома. Отсюда ясно, что металлические кристаллы проявляют большое сопротивление по отношению к разрушению механическим усилием.

Хорошо известно, что при деформации металла растяжением он ломается срезающим усилием и что оно имеет наклон максимум 45° к большой оси образца. Предполагая что алюминий был бы более крепким металлом и что его можно было сломать срезающим усилием по одной плоскости и что мы можем найти монокристаллический образец, плоскость спайности которого наклонена под углом 45° к большой оси, мы должны бы ожидать, что поверхность излома будет не клин, а плоская поверхность, наклоненная на 45° к образцу. Так как мы не можем сделать этого с алюминием благодаря его слабости, то представлялось интересным выяснить, нельзя ли подвергнуть его упрочению, изготовляя сплавы с таким элементом, который не нарушал бы симметрию кристалла алюминия, так что этот сплав обладал бы свойством скольжения по одной только плоскости вплоть до излома.

Мисс Элам удалось это сделать, растворяя 18,6% цинка в алюминии, и это вопреки тому факту, что решетка цинка является не кубической с центрированными гранями, а гексагональной. Это — однофазный сплав. Он был превращен в монокристаллический образец методом критического растяжения и тепловой обработки и испытывался на растяжение. Он вытягивался почти совершенно по главной плоскости спайности, хотя и были признаки второй плоскости, по которой скольжение происходило под углом в 90° к первой. Обе плоскости образуют углы в 45° с осью образца (рис. 8).

Поэтому ясно, что излом происходил по плоскости максимального усилия, что находится в строгом согласии с теорией. Поскольку я осведомлен — это был первый раз, когда оказалось возможным произвести подобное испытание.

Тэйлор и Фаррен, в одной статье о деформации алюминиевых кристаллов при сжатии⁽²⁴⁾, нашли, что сжатие

имеет ту же природу, что и растяжение. Оно является следствием скольжения некоторой кристаллической плоскости в некотором кристаллографическом направлении, выбор которого из двенадцати возможных кристаллографически сходных типов скольжения зависит только от составляющих срезающего усилия в материале и вовсе не зависит от того, является ли нормальное к поверхностям скольжения усилие давлением или растяжением.



Рис. 8. Излом однокристалльного образца алюминий-цинкового сплава. Излом произошел почти целиком по главной плоскости спайности, хотя и были признаки излома по второй плоскости в 90° от первой. Обе плоскости образуют углы по 45° с осью образца.

Монокристаллы железа

Изучение деформаций монокристаллов железа дало результаты исключительного интереса. Структура решетки этого металла отличается от таковой алюминия. Она оказывается кубической с центрированными кубами, т. е. в каждом углу куба сидит по атому и еще один в центре куба. Плоскости, имеющие наибольшее число атомов и наибольшее расстояние между соседними плоскостями, не те, что у решетки с центрированными гранями. Уже по одной этой причине важно изучение деформации

монокристалла железа, но имеется и дальнейший повод. Полосы скольжения большинства металлов, образованные при пластической деформации, прямые, в то время как для железа они почти всегда изогнуты. Почти все прежние работники по этому предмету удивлялись, что кристалл железа имеет плоскость скольжения, которая есть кристаллическая плоскость, и они пытались привести в соответствие линии скольжения со следами кристаллических плоскостей. Эти попытки не имели успеха, но работа Осмонда и Картауда⁽²⁵⁾ представляет замечательное исключение. Они отме-

тели, что линии скольжения, которые встречаются в кристалле железа, подвергнутом растяжению, — кривые, и они не могли найти родства этих, взятых целыми или частями, линий с кристаллографическими плоскостями. Тэйлор и Элам изучили деформацию при растяжении монокристалла железа, приготовленного Эдьюардом и Пфайлем (26). Они заключили, что когда железный кристалл деформируется растяжением, он не скользит по кристаллографической плоскости, но что частицы металла скрепляются вместе вдоль некоторого кристаллографического направления и результирующая деформация может быть уподоблена деформации большого пучка стержней, скользящих один по другому. Стержни скрепляются вместе в группы или меньшие пучки неправильного поперечного сечения, и линии скольжения, появляющиеся на полированной поверхности, являются следами этих пучков на поверхности. Это заключение было проверено Гухом, который подвергал монокристалл железа переменному усилию кручения. Образец в конце концов разламывался от утомления, причем принимались меры для избежания появления трещин очень больших размеров. Тщательное микроскопическое исследование показало, что полосы скольжения совершенно различны в разных частях образца, но все полосы могут быть описаны следующими тремя типами: 1) ряд прямых параллельных полос; 2) два ряда полос различного наклона, каждые из них прямы или почти прямы; 3) явно „волнистые“ полосы скольжения, имеющие хорошо выраженный средний наклон и пределы наклона, но их нельзя разложить в комбинацию прямых полос. Анализ Гуха привел его к заключению, что железо скользит по кристаллическим плоскостям, но скольжение не всегда происходит по плоскости одного типа оно может иметь место по одной из плоскостей (112), (110) или (123). Только при очень специальных условиях какая-нибудь плоскость будет совпадать с той, в которой разложенное по октаэдрическому направлению срезывающее усилие имеет максимум. Поэтому, вообще, скольжение будет происходить по двум рядам плоскостей одновременно. Это то, что обуславливает вообще изогнутую форму полос сколь-

жения и в очень усложненном виде представляется двойными и „волнистыми“ типами полос. Этот взгляд на деформацию монокристаллов железа теперь по большей части принят. Характер скольжения дает отчет о важнейшем свойстве железа, именно, о его стремлении ломаться волокнистым изломом.

МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Пластичность — это только одно из свойств металла. Оно является важнейшим для металлургов и инженеров, но с общей точки зрения физики важны все свойства. Изучая монокристаллы, физики приблизились к решению многих своих задач, и каждый год эта форма металла применяется все шире как средство получения новых данных об основных свойствах материи. Магнитные, электрические, тепловые и оптические свойства измерялись для кристаллов многих металлов, все же следует отметить малое количество этих работ.

Исследования магнитных свойств монокристалла железа были произведены Хондой, Кайяем и Машиямой⁽²⁷⁾. Они готовили монокристаллы железной проволоки, размером $68,1 \text{ мм} \times 2,4 \text{ мм} \times 1,81 \text{ мм}$, методом критического растяжения и нагревания. Они нашли, что потери гистерезиса в монокристалле железа составляют только одну десятую потерь в обычном железе и что эти потери быстро увеличиваются с увеличением числа кристаллов в единице объема. Начальная и максимальная проницаемость железа уменьшается с увеличением числа кристаллов в единице объема. Было приготовлено пять кристаллических стержней, из которых три имели ось, лежащую приблизительно в плоскости (100) и два в плоскости (110). Было измерено магнитное растяжение монокристаллических стержней и сделаны следующие наблюдения: 1) магнитное растяжение монокристаллов железа обычно очень велико по сравнению с обычным железом; 2) магнитное растяжение вдоль тетрагональной оси всегда положительно, в то время как вдоль тригональной оно всегда отрицательно; кривые маг-

нитного растяжения кристаллов для промежуточных ориентаций определяются, как результирующие из указанных растяжений и сжатия; 3) магнитное растяжение в обычном поликристаллическом железе является разностным эффектом из растяжений и сжатий многочисленных кристаллов случайных ориентаций.

Работа японских исследователей показывает, что потери гистерезиса и проницаемость суть функции числа кристаллов в единице объема и что магнитное растяжение есть прямое свойство кристаллов.

Сходное исследование было произведено Герлахом (28). Полученные им результаты находятся в существенном согласии с результатами Хонды и его сотрудников, причем Герлахом было показано, что магнитные свойства монокристаллов явно направленные. Было найдено, что начальная проницаемость больше в тетрагональном, нежели дигональном, направлении и что насыщение в тетрагональном направлении происходит при низшем напряжении магнитного поля, чем в дигональном. Герлах нашел, что слабая деформация производит значительные изменения в магнитных свойствах, и обуславливает небольшие расхождения в его результатах и результатах Хонды, благодаря существованию в опытах Хонды небольших механических возмущений. Действие их отмечается на кривой, связывающей интенсивность поля с интенсивностью намагничивания. Продольный магнитоомический эффект в монокристаллах исследовался Вебстером (29). Он измерил изменение сопротивления в продольном магнитном поле для трех различных ориентаций железных кристаллов. Он нашел, что для тетрагонального направления не имеется изменений сопротивления в продольном магнитном поле, в то время как в тригональном и дигональном направлениях электрическое сопротивление начинает меняться при достижении напряжения магнитного поля до 800 CGS. Так же изучались, главным образом Кайяем, различные магнитные свойства кристаллов никкеля. Этот исследователь нашел, что до напряженностей магнитного поля в 205 CGS, кристаллы никкеля изотропны, но выше этой интенсивности намагничивания варьируют для различ-

ных направлений приложенного поля. Магнитная восприимчивость уменьшается по порядку по тригональной, дигональной и тетрагональной осям. Между тем для железа налицо обратный порядок. Тот же самый исследователь измерил изменение в электрическом сопротивлении монокристалла никкеля в продольном и поперечном магнитных полях. В продольном магнитном поле каждое направление осей показывает увеличение сопротивления, величина увеличения убывает по порядку в осях: (111), (110) и (100).

Эти результаты отличаются от результатов Вебстера, который не нашел увеличения сопротивления для направления (100) в кристаллах железа. Магнитное растяжение монокристаллов никкеля было измерено Машиямой. Он нашел, что в продольном поле магнитное растяжение всегда отрицательно для всех полей и направлений и что абсолютная величина сжатия уменьшается по порядку направлений (100), (110) и (111). Поперечный эффект оказывается противоположным продольному.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

По электрической проводимости монокристаллов было сделано значительное количество работ и в общем было найдено, что для кристаллов, принадлежащих к кубической системе, сопротивление одинаково для всех направлений; для кристаллов других систем было найдено, что наибольшее сопротивление падает по тому направлению плоскостей, в котором наиболее легко происходит скольжение. При сравнении различия между монокристаллическими и поликристаллическими брусками цинка в отношении тепло- и электропроводности при температурах от -250° до $+100^{\circ}$, Льюис и Бидуэль нашли, что: 1) теплопроводность плавно, но не линейно, уменьшается вместе с увеличением температуры; 2) монокристаллы цинка, измеренные в направлении основной плоскости, дают на 11—18% (при 0°) лучшую теплопроводность, чем поликристаллические бруски. Бриджмэн руководил многочисленными исследованиями по проводимости и термоэлектродвижущей

силе кристаллов низкой симметрии. В 1926 г. он опубликовал статью о теплопроводности и термоэлектродвижущей силе ⁽³⁰⁾ монокристаллов цинка, висмута, кадмия и олова. Оба свойства, оказывается, меняются с ориентацией кристалла, и эти изменения были особенно отмечены в случае термоэлектродвижущей силы.

Применяя усовершенствованные методы отливания монокристаллов, которые позволяют получать широкий ряд ориентаций и более точные средства измерения термоэлектродвижущей силы и сопротивления, он в 1928 году ⁽³¹⁾ показал более ясно отношение между этими свойствами и ориентацией кристалла. Он нашел, что термоэлектродвижущая сила есть линейная функция $\cos^2\theta$, где θ — угол между осью кристалла и длиной стержня. Это подтверждает отношение Кальвина и Фохта, в котором Бриджмэн, на основании своих прежних работ, сомневался.

Плотность

Было найдено, что плотность железных монокристаллов на 0,037% больше плотности поликристаллического материала, и что плотность алюминиевых монокристаллов на 0,034% больше плотности поликристаллического металла ⁽³²⁾.

Характеристики электродвижущей силы

Измерения электродного потенциала монокристалла цинка произведены в Енчингском университете (Пекин) Полем А. Андерсоном ⁽³³⁾. Результаты указывают на то, что главная плоскость спайности цинка — основной пинакоид — дает постоянные и воспроизводимые значения электродного потенциала и что эти значения как раз те, которые получаются в электролитически осажденных кристаллических конгломератах. Этот результат, повидимому, указывает, что в электролитически осажденном конгломерате кристаллы имеют случайную ориентацию и что основная плоскость пинакоида имеет максимальный электродный потенциал среди всех плоскостей. Попытки приготовить цинковый

кристалл с естественно развивающимися, вторичными гранями оказались безуспешными и измерения электродного потенциала были сделаны на искусственно приготовленной поверхности. Полученные этим путем результаты указывают качественно правильное уменьшение потенциала с увеличением угла между рассматриваемой плоскостью и главной плоскостью спайности.

Исследования отношения между электродным потенциалом и плотностью атомов на различных плоскостях цинкового кристалла были произведены в университете Латвии (34). Результаты, полученные в этих исследованиях, не согласуются с только что указанными, и не было найдено разницы потенциалов на различных искусственно приготовленных плоскостях.

Очень вероятно, что характеристики электродвижущей силы металла меняются с ориентацией поверхности, на которой производятся измерения, но изменение этих характеристик трудно измерить на искусственно изготовленных поверхностях. Латвийские исследователи приписывают отрицательные результаты этому обстоятельству. Они указали, что полирование, подпиливание и натирание наждаком раздробляет кристаллографические поверхности и что получающаяся структура неопределенна и не показывает различия в потенциалах, а протравливание разбавленными кислотами действует на поверхность очень неровно и не дает определенных плоскостей. Вероятно, что результаты, полученные Андерсоном, качественно верны, но определенное подтверждение их должно ожидать измерений электродного потенциала естественно развившихся поверхностей.

Из предыдущих результатов и тех, которые не было возможности рассмотреть, ясно, что механические и физические свойства монокристаллов металла, в большинстве случаев, оказываются направленными. Этот факт наиболее ярко иллюстрируется в механических испытаниях, поскольку монокристаллический образец, подвергаясь деформации, принимает новые и поразительные формы. Однако в обеих группах свойства монокристалла, завися от его ориентации, отличаются от свойств кристаллического агрегата. Моно-

кристаллические сплавы исследованы в меньшем размере, но в достаточной мере для того, чтобы утверждать о них то же самое.

Научное исследование металлов в будущем будет принимать во внимание оба состояния—моно- и поликристаллическое, а также изменения какого-нибудь свойства, которые получаются при варьировании ориентации кристалла. Сюда же относится получение монокристаллов в желаемых положениях; поле исследований только что открытое.

Сведения, которыми располагают механика и физика о металлическом кристалле, находятся еще в зачаточном состоянии. С точки зрения чистой науки монокристаллы металла должны исследоваться в первую очередь. Исследование кристаллического агрегата некоторого среднего размера должно бы следовать на более поздней ступени. Такое знание будет образовывать фундамент для научного изготовления металлов и сплавов, обладающих свойствами, которые могут быть установлены с точностью и надежностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Koref. Z. Elektrochemie, 28, 511, 1922.
2. Van Arkel. Physica, 2, 56, 1922.
3. J. H. de Boer and S. D. Fast. Z. anorg. u. allg. Chemie, 153, 1926.
4. Koref, Z. Techn. Physik, 296, 1925.
5. Czochralski. Z. Physikal. Ch. 25, 219—221, 1918.
6. Davey. Phys. Rev. 92, February, 1925.
7. Elam. Proc. Roy. Soc. A. 112, 329—353, 1926.
8. Sauveur. Proc. Int. Assoc. for Testing Materials, Sixth Congress. 2, Nov. 6, 1912.
9. Ruder. Trans. Amer. Inst. Min. Engineers. 47, pp. 569—585, 1913.
10. Chappell. J. Iron and Steel Inst. № 1, pp. 260—496, 1914.
11. Jetfries. J. Inst. Met. 20, № 2, pp. 109—140, 1918.
12. Hanson. J. Inst. Met. 20, № 2, pp. 141—145, 1918.
13. Seligmann and Williams. J. Inst. Met. 20, № 2, pp. 162—165, 1918.
14. Carpenter and Elam. Proc. Roy. Soc. A. 100, 329—353, 1921.
15. Edwards and Pfeil. J. Iron and Steel Inst. 106. №, pp. 129—147, 1924.
16. Elam. Proc. Roy. Soc. A. 109, pp. 143—149, 1925.

17. Geiss and van Leimpt. *Z. Metallkunde*. July, 1926.
18. A. Müller. *Proc. Roy. Soc. A*. 105, pp. 500—506, 1924.
19. Elam. *Phil. Mag.* 50, pp. 507—520, September, 1925.
20. Goetz. *Phys. Rev.* 35, № 2, January, 1930.
21. Gough, Hanson and Wright. *Phil. Trans. Roy. Soc. A*. 226, pp. 1—30, 1925.
22. Taylor and Elam (Bakarian Lecture). *Proc. Roy. Soc. A*. 102, pp. 643—667, 1923.
23. Taylor and Elam. *Proc. Roy. Soc. A*. 108, pp. 28—51, 1925.
24. Taylor and Elam. *Proc. Roy. Soc. A*. 111, pp. 529—551, 1926.
25. Osmond and Carta ud. *J. Iron and Steel Inst.* № 111, 1906.
26. Edwards and Pfeil. *J. Iron and Steel Inst.* Autumn Meeting. September 1925.
27. Honda, Kaya and Mashiyama. *Sci. Rep. Tôhoku Imperial University*. 1926.
28. Gerlach. *Z. Physik*. 1926 — 27.
29. Webster. *Proc. Roy. Soc. A*. 113, 1927.
30. Bridgman. *Proc. Amer. Acad. of Science*. 61. 1926.
31. Bridgman. *Physical Rev.* 31 № 2, 1928.
32. Seisi Kaya, *Kinzoku no Kenkyn*, 5, 10, 1928.
33. Anderson. *Nature*. Jan. 12, p. 49, 1929.
34. Straumanis. *Nature*, July 13, p. 56, 1929.