

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ МЕТАЛЛОВ

А. Т. Ваграмян, Ю. С. Царева

Одной из наиболее важных характеристик, определяющих качество электролитических осадков, являются их механические свойства [1].

Механические свойства электролитических осадков: хрупкость, твердость, износостойкость и другие для ряда металлов существенным образом отличаются от таковых для тех же металлов, полученных другими способами. Механические свойства электролитических осадков тесно связаны с особенностями строения соответствующих металлов.

Как установлено рентгенографическим исследованием, параметры решетки электролитически осажженных Cr, Ni, Fe в ряде случаев значительно увеличены по сравнению с параметрами тех же металлов, полученных обычным способом [2]. Аномальное поведение электролитических осадков наблюдается также при изучении строения их сплавов.

Так, например, при исследовании растворимости свинца в серебре показано, что с понижением температуры растворимость резко уменьшается и при комнатной температуре практически отсутствует. При электролитическом получении этого же сплава Ag—Pb из цианистых растворов Д. И. Лайнером показано [3], что во всех случаях получается твердый раствор. Эти своеобразные свойства электролитических осадков являются результатом получения их при неравновесных условиях. За последние годы появилось большое число работ, посвященных изучению влияния различных факторов на внутренние напряжения электролитических осадков. Однако следует отметить, что существующие в настоящее время взгляды на механизм возникновения внутренних напряжений в электролитических осадках разнообразны и противоречивы.

Так, например, Ферстер [4] видит причину возникновения внутренних напряжений электролитических осадков в попадании водорода в осадок при электролизе. По его мнению, в результате совместного разряда ионов металла и водорода последний частично включается в осадок. При этом, по мнению Ферстера, распределение водорода происходит неравномерно по толщине осадка, и в результате этого в осадке возникают внутренние напряжения.

Необходимо отметить, что имеются случаи, когда водород не выделяется, однако в осадке возникают внутренние напряжения, например, при осаждении серебра из растворов азотнокислого серебра в присутствии поверхностно-активных веществ.

Хотя присутствие водорода в осадках в некоторых случаях может увеличивать внутренние напряжения, но Ферстер не дает объяснения, почему при неравномерном распределении водорода или же других чужеродных частиц в осадке возникают внутренние напряжения. Кроме того, взгляды Ферстера совершенно не объясняют большого числа известных факторов, вызывающих внутренние напряжения в осадке.

В последнее время влияние водорода на возникновение внутренних напряжений объясняется с несколько иной точки зрения [5], а именно, что при осаждении Cr, Ni и других металлов интенсивное выделение водорода на катоде способствует образованию различных модификаций осаждаемых металлов. При дальнейшем переходе этих модификаций в стабильную форму в осадке возникают внутренние напряжения: например, при электроосаждении хрома в зависимости от условий электролиза наблюдается выделение как пространственноцентрированной, кубической решетки (устойчивая форма), так и гексагональной решетки с плотной упаковкой атомов (неустойчивая форма).

А. С. Немнонов [6] считает, что устойчивость этих форм является функцией размера кристаллов и температуры. Для очень мелких кристаллов стабильной является гексагональная форма. По мере укрупнения кристаллов гексагональная форма переходит

в кубическую, что сопровождается изменением объема. По мнению некоторых авторов, это вызывает возникновение внутренних напряжений.

Однако такое объяснение не подтверждается некоторыми экспериментальными фактами; так, в работе [7] было показано, что при электроосаждении хрома при плотности тока выше 18 А/дм^2 образуется гексагональная форма, при снижении ниже 15 А/дм^2 — кубическая. Между тем внутренние напряжения возникают как при плотности тока выше 18 А/дм^2 , так и ниже.

Кольшюттер [8] в своих многочисленных работах по изучению причин возникновения внутренних напряжений дает различное объяснение. Наибольший интерес представляют его взгляды, согласно которым на катоде в начале электролиза металл выделяется в высокодисперсном состоянии с большим запасом свободной энергии. В дальнейшем это метастабильное состояние осадка переходит в более стабильное, сопровождаемое укрупнением кристаллов, в результате чего в осадке возникают внутренние напряжения расширения. Однако, с точки зрения Кольшюттера, остаются неясными причины возникновения внутренних напряжений сжатия.

В. С. Иоффе [9] для объяснения причин возникновения внутренних напряжений в электролитических осадках основывается, с одной стороны, на работах Цвикки и его сотрудников, согласно которым параметры решетки поверхностного слоя кристалла отличаются от параметров внутренних слоев. С другой стороны, В. С. Иоффе основывается на работе Ленард-Джонса, согласно которой параметры решетки кристалла зависят от его размера, а именно, чем меньше размер кристалла, тем больше параметры кристаллов, наоборот, чем меньше размер кристаллов, тем больше ее параметры (эффект становится внутренним, вследствие чего изменяются междокристаллические расстояния, и в зависимости от того, положителен или отрицателен эффект Ленард-Джонса, соответственно изменяются параметры решетки. Эти отклонения параметров кристаллов от нормальной величины будут прогрессивно возрастать по мере роста кристалла.

В. С. Иоффе предполагает, что эффект Ленард-Джонса имеет отрицательный знак для Ag, Zn, Cd, Pb и Sn, а для металлов Cr, Ni, Fe, Co, Pt, W, Ta, Mo — положительный. Таким образом, В. С. Иоффе считает, что причина возникновения внутренних напряжений в электролитических осадках обусловлена искажением кристаллической решетки, которое происходит во время роста кристаллов под воздействием сил поверхностного напряжения. Однако на основании теории, развитой В. С. Иоффе, неясны действия различного рода поверхностно-активных веществ и других чужеродных частиц на возникновение внутренних напряжений в осадке.

Основным недостатком вышеперечисленных взглядов различных авторов нам кажется то, что они объясняют причины возникновения внутренних напряжений во всех случаях каким-либо одним фактором.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Существует ряд методов определения внутренних напряжений, возникающих в электролитических осадках. Нами применялся метод изгиба катода. По этому принципу был сконструирован в Институте физической химии АН СССР прибор, позволяющий автоматически записывать изменения напряжений в процессе электролиза с самого начала включения тока [10].

Внутренние напряжения и природа металлов

При изучении внутренних напряжений различных металлов (Ni, Cr, Pd, Cu, Zn, Cd и Pb) было установлено, что внутренние напряжения для них резко различны. Кроме того, для каждого металла величина внутренних напряжений в сильной степени зависит от условий его получения (состава электролита, режима электролиза и т. д.) (рис. 1).

Если взять ряд металлов, получаемых из наиболее распространенных электролитов*, то внутренние напряжения расширения ** в осадках

* Исследование внутренних напряжений для различных металлов в электролитах одинакового состава затруднено ввиду того, что для всех металлов невозможно получить осадки одинакового качества.

** При электроосаждении металлов осадок в момент его формирования образуется в неравновесном состоянии, и в нем возникают напряжения растяжения. В результате этого при переходе от неравновесного состояния в равновесное осадок сжимается.

наблюдаются в следующей последовательности:

$$\text{Pd} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Cu}.$$

Палладий получен из раствора состава:

Катодит	Анолит
$\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ —40 г/л	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ —10 г/л
NH_4OH —30 г/л	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —20 г/л
NH_4Cl —10 г/л	NH_4OH —45 г/л

при плотности тока 0,5 А/дм² и температуре 18—20°C.

Никель получен из раствора состава: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 210 г/л; H_3BO_3 — 30 г/л; KCl — 10 г/л; $\text{pH} = 3,78$; при $D_k = 2,0$ А/дм² и температуре 20° С.

Хром получен из раствора состава: CrO_3 —250 г/л; H_2SO_4 — 2,5 г/л; при $D_k = 20$ А/дм² и температуре 45°С.

Медь получена из раствора состава: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; H_2SO_4 50 г/л; при $D_k = 3,0$ А/дм² и температуре 18—20°С.

Для металлов Cd и Pb , получаемых из растворов: CdSO_4 — 100 г/л и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ —165 г/л, а также азотно-кислый свинец 1N + 0,5 г/л желатины, $D_k = 1$ —2 А/дм², температура 20°С, внутренние напряжения практически отсутствуют. В случае никеля, осаждаемого из 1N раствора ZnSO_4 наблюдаются очень небольшие внутренние напряжения сжатия. Однако по мере очистки электролита от различных поверхностно-активных веществ величина внутренних напряжений уменьшается. Вопрос остается пока открытым: будут ли наблюдаться внутренние напряжения в совершенно чистом электролите? Хотя в литературе указывается, что при осаждении Cd , Pb и Zn наблюдается напряжение сжатия.

При сопоставлении величин внутренних напряжений расширения с перенапряжением наблюдается параллелизм между ними, т. е. чем больше перенапряжение выделяющегося металла, тем большими внутренними напряжениями обладает металл. (табл. 1)

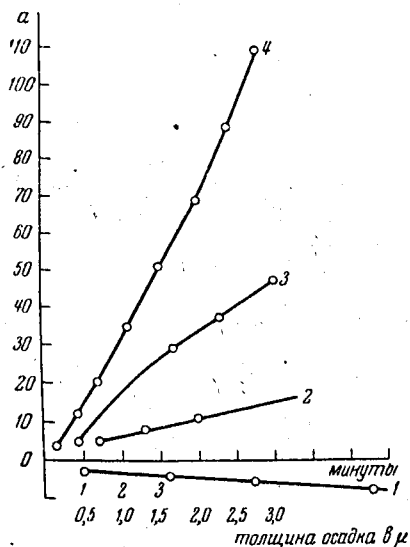


Рис. 1. Зависимость внутренних напряжений от природы металлов. 1 мм отклонения $= 8,16 \cdot 10^{-2}$. 1—для Zn , при плотности тока 2,0 А/дм²; 2—для Cu , при плотности тока 3,0 А/дм²; 3—для Cr , при плотности тока 20 А/дм² (в области сетки трещин); 4—для Ni при плотности тока 2,0 А/дм²

Внутренние напряжения и природа добавок

Нами изучалось влияние различного рода добавок (органические и неорганические) на внутренние напряжения осадков меди и никеля. При исследовании влияния добавок сернокислых солей Ni , Zn и Al на внутренние напряжения медных покрытий было установлено, что присутствие солей алюминия и цинка вызывает в осадке меди увеличение внутренних напряжений расширения по сравнению с осадком,

Таблица 1

Металлы	Внутренние напряжения в мм откл.	Перенапряжение при 1,0 А/дм ²	Условия электролиза
Zn	0,42	4,0	Кислый электролит без добав. декстрина, $D_k = 3,0$ А/дм ²
Cu	0,91—1,65	54	Кислый электролит, $D_k = 3,0$ А/дм ²
Ni	4,7—6,5	500—550	Обычный электролит, $D_k = 3,0$ А/дм ²
Pd	5,75—9,7	800—850	Аминохлоридный электролит, $D_k = 0,5—2,0$ А/дм ²

полученным в электролите без добавок; присутствие же никеля вызывает некоторое уменьшение внутренних напряжений (рис. 2).

Эти данные показывают, что присутствие неорганических солей может вызывать как увеличение, так и уменьшение внутренних напряжений в осадке.

Внутренние напряжения также резко меняются в зависимости от присутствия органических добавок. На рис. 3 представлено изменение внутренних напряжений осадков никеля в присутствии добавок: тиомочевины 0,15 г/л — кривая 2 и нафталиндисульфокислоты 5 г/л — кривая 3. Кривая 1 показывает изменение внутренних напряжений в чистом электролите. Как видно из кривых, в присутствии тиомочевины внутренние напряжения в осадке значительно выше, чем в осадке, полученном из чистого электролита, в то время как добавка дисульфонафталиновой кислоты вызывает уменьшение внутренних напряжений расширения.

Аналогичные явления наблюдаются при изучении влияния приведенных органических добавок на внутренние напряжения при осаждении меди (рис. 4). Добавка небольших количеств (0,005—0,025 г/л)

тиомочевины также увеличивает (кривая 3), а добавка 0,5 г/л нафталиндисульфокислоты (кривая 1) уменьшает напряжение меди по сравнению с осадком, полученным в чистом электролите (кривая 2). Из приведенных данных вытекает, что действие указанных добавок на внутренние напряжения не зависит от природы осаждаемого металла, т. е. добавка, вызывающая уменьшение внутренних напряжений осадка никеля, также вызывает уменьшение внутренних напряжений осадков меди.

Однако необходимо отметить, что характер внутренних напряжений расширения в присутствии нафталиндисульфокислоты при электроосаждении никеля и меди зависит от скорости их осаждения. Так, при плотности тока 1,0 А/дм² в случае меди и никеля возникают внутрен-

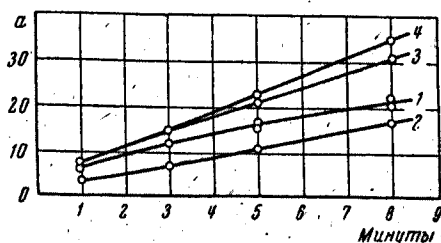


Рис. 2. Влияние добавок посторонних металлов на внутренние напряжения осадков меди. Отклонения в мм = $\alpha \cdot 8,16 \cdot 10^{-2}$. 1 — изменение внутренних напряжений в чистом электролите; 2 — изменение внутренних напряжений в электролите с добавкой Ni — 1,0 г/л; 3 — изменение внутренних напряжений в электролите с добавкой Zn — 1,0 г/л; 4 — изменение внутренних напряжений в электролите с добавкой Al — 1,0 г/л

ние напряжения сжатия, при плотности тока в $2,0 \text{ А/дм}^2$ — напряжения расширения (рис. 5).

Как правило, при повышении плотности тока внутренние напряжения сжатия переходят в напряжения расширения.

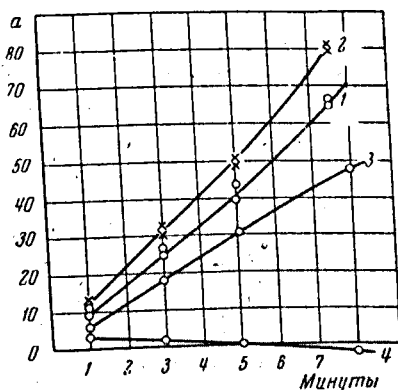


Рис. 3

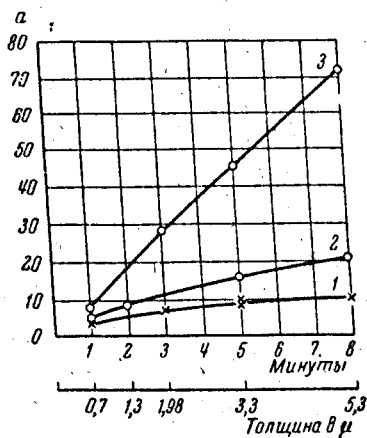


Рис. 4

Рис. 3. Влияние некоторых органических добавок на внутренние напряжения осадков никеля. Отклонения в мм $= a \cdot 8,16 \cdot 10^{-2}$. 1 — изменение внутренних напряжений в чистом электролите; 2 — изменение внутренних напряжений в электролите с добавкой 0,15 г/л тиомочевины; 3 — изменение внутренних напряжений в электролите с добавкой 5 г/л нафталиндисульфокислоты

Рис. 4. Влияние некоторых органических добавок на внутренние напряжения осадков меди: 1 — изменение внутренних напряжений в электролите с добавкой 0,15 г/л нафталиндисульфокислоты; 2 — изменение внутренних напряжений в чистом электролите; 3 — изменение внутренних напряжений в электролите с добавкой 0,015 г/л тиомочевины

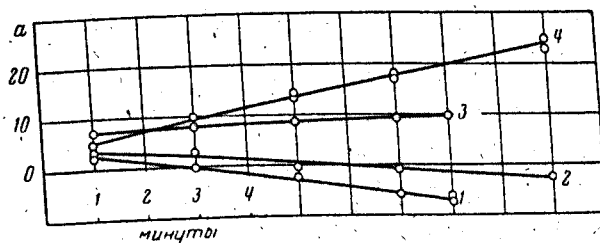


Рис. 5. Влияние скорости осаждения на характер внутренних напряжений меди и никеля в присутствии нафталиндисульфокислоты. Отклонения в мм $= a \cdot 8,16 \cdot 10^{-2}$. 1 — изменение внутренних напряжений осадков никеля при плотности тока $1,0 \text{ А/дм}^2$ в присутствии нафталиндисульфокислоты; 2 — изменение внутренних напряжений осадков меди при плотности тока $1,0 \text{ А/дм}^2$ в присутствии нафталиндисульфокислоты и тиомочевины; 3 — изменение внутренних напряжений осадков никеля при плотности тока $2,0 \text{ А/дм}^2$ в присутствии нафталиндисульфокислоты; 4 — изменение внутренних напряжений осадков меди при плотности тока $2,0 \text{ А/дм}^2$ в присутствии нафталиндисульфокислоты и тиомочевины

Внутренние напряжения и количество вещества, включенного в осадок

С целью выяснения зависимости внутренних напряжений от количества включенного в осадок вещества нами определялось количество последнего методом нагрева в вакууме при температуре 500°C при раз-

Таблица 2

Металл	Выход по току в %	Состав электролита режим	Внутренние напряжения в мм откл.	Объем газа в см ³ /г металла
Медь	100	250 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 50 г/л H_2SO_4 $D_k = 3,0-1,0 \text{ А/дм}^2$	1,65—0,9	0,036—0,086
Никель	90	210 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 30 г/л H_3BO_3 10 г/л KCl $D_k = 2,0-3,0 \text{ А/дм}^2$	4,7—6,5	0,4—1,07
Хром	13—15	250 г/л CrO_3 2,5 г/л H_2SO_4 $D_k = 10-20 \text{ А/дм}^2$	5,5 для $D_k = 20 \text{ А/дм}^2$	1,0—10,0
Палладий	98	Аминохлоридный электролит $D_k = 0,5-2,0 \text{ А/дм}^2$	5,57—9,7	0,33—0,83

режении порядка 10^{-6} мм рт. ст. в течение часа. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, внутренние напряжения меняются в следующей последовательности: $\text{Cu} < \text{Ni} < \text{Cr} < \text{Pd}$, в то время как объем газа уменьшается следующим образом: $\text{Cr} > \text{Ni} > \text{Pd} > \text{Cu}$, т. е. прямой зависимости между ними не существует.

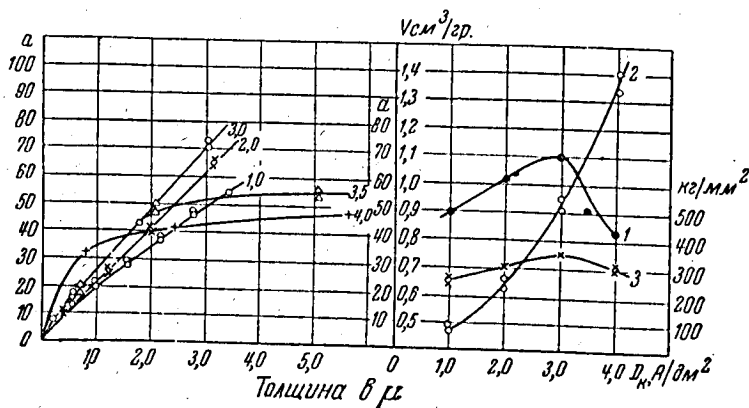


Рис. 6. Зависимость: 1 — внутренних напряжений; 2 — микротвердости; 3 — количества вещества, удаленного при откачивании в вакууме от плотности тока. В левой части рисунка представлено изменение внутренних напряжений с толщиной осадка при различных плотностях тока. На основании величин внутренних напряжений, соответствующих толщине осадка в 3 м, строилась кривая 1, отклонения в мм = $a \cdot 8,16 \cdot 10^{-2}$.

Аналогичный вывод подтверждается данными, приведенными на рис. 6, из рисунка также видно, что нет простой зависимости между внутренними напряжениями и микротвердостью осадков.

Внутренние напряжения в осадках после выключения тока

Внутренние напряжения в осадках, возникающие в процессе осаждения металла, продолжают изменяться и после выключения тока. На рис. 7 сплошной линией изображено изменение внутренних напряжений, воз-

никающих при электроосаждении меди, пунктирной — после выключения тока. Как видно из кривых 1 и 2 (рис. 7), изменение внутренних напряжений происходит также и после выключения тока.

Необходимо также отметить, что если под током в одном случае возникают внутренние напряжения расширения, а в другом — сжатия, то после выключения тока в обоих случаях наблюдается внутреннее напряжение расширения.

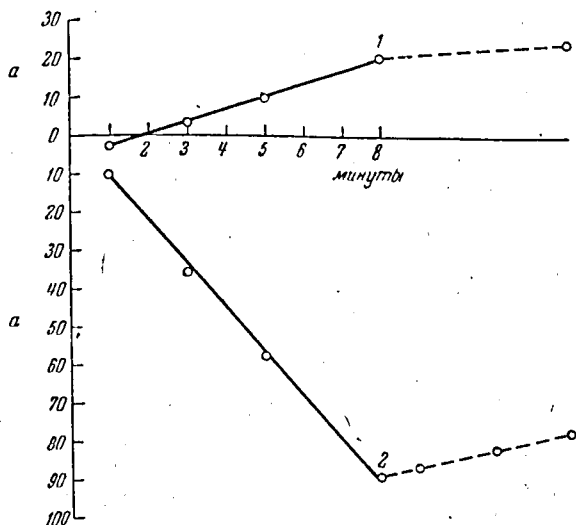


Рис. 7. Изменение внутренних напряжений в осадках меди в присутствии тиомочевины после выключения тока. Отклонения в мм $= a \cdot 9,16 \cdot 10^{-2}$. 1 — изменение внутренних напряжений в присутствии 0,2 г/л тиомочевины при плотности тока 3,0 А/дм²; 2 — изменение внутренних напряжений в присутствии 0,6 г/л тиомочевины при плотности тока 3,0 А/дм²

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нам кажется, что наблюдаемые внутренние напряжения нельзя объяснить одной причиной. Основные причины, вызывающие внутренние напряжения, могут быть следующими: 1) изменение параметров решетки, 2) изменение расстояний между кристаллами осадка, 3) слияние и укрупнение кристаллов осадка, 4) образование химических соединений металла с примесями, находящимися в нем.

1. В момент разряда иона при электроосаждении металлов атомы его образуют неравновесную кристаллическую решетку с искаженными параметрами, которая затем частично переходит в равновесное состояние, в результате чего в осадке возникают внутренние напряжения. Переход из неравновесного состояния в равновесное для атомов, находящихся внутри кристаллической решетки, значительно затруднен по сравнению с атомами, находящимися в поверхностном слое, так как даже для малых смещений атомов, находящихся внутри кристаллов, требуется значительная энергия активации. Отсюда становится ясным, что переход атомов из неравновесного состояния в равновесное происходит значительно легче в момент, когда атомы находятся в наружном слое. Этим и объясняется резкое изменение внутренних напряжений в первоначальный момент после выключения тока (рис. 7).

Искажения параметров решетки могут произойти по следующим причинам:

а) В случае большого падения напряжения в двойном электрическом слое увеличивается средняя энергия тепловых колебаний разряжающихся ионов в момент их разряда и вхождения в кристаллическую решетку, что приводит к искажению ее параметров. Такое искажение параметров решетки было отмечено в ряде работ, посвященных исследованию структуры электролитических осадков металлов с высокими перенапряжениями (Сг, Ni). Наблюдаемый параллелизм между внутренними напряжениями и перенапряжениями можно объяснить этой причиной.

б) В случае включения в кристаллическую решетку чужеродных атомов, например водорода или каких-либо посторонних металлов. Это искажение является результатом того, что силовое поле включающихся чужеродных атомов неравно силе основному полю вещества, в результате чего возникают внутренние напряжения как сжатия, так и расширения.

Изменения внутренних напряжений меди в присутствии солей Al, Zn, Ni можно отнести к этому случаю (рис. 2).

По данным Розенгейма [11] включения Zn и Al в кристаллическую решетку меди приводит к увеличению параметров решетки, включение же Ni — к уменьшению их.

2. При формировании осадка значительное количество посторонних частиц, находящихся в электролите, включается в осадок в результате адсорбции поверхностно-активных веществ, миграции заряженных частиц под действием электрического поля, образования химического соединения с осаждаемым металлом, механического включения и т. д. Сравнительно небольшая часть из них включается в кристаллическую решетку, большая же располагается по границам зерен.

Изменение расстояния между кристаллами возможно:

а) Вследствие того, что поверхностно-активные молекулы, особенно органические, находящиеся в двойном электрическом слое, под действием электрического поля деформируются, вытягиваясь в определенном направлении. По мере роста кристаллов и перемещения границы двойного слоя в сторону электролита действие поля на включенные в осадок молекулы прекращается, молекулы стремятся принять нормальную форму, раздвигая таким образом кристаллы.

Возникновение внутренних напряжений сжатия осадка никеля в присутствии дисульфонафталиновой кислоты при плотности тока $1,0 \text{ А/дм}^2$ можно объяснить именно деформацией молекул этой добавки под действием электрического поля (рис. 5).

Наблюдаемые внутренние напряжения расширения при повышенных плотностях тока объясняются тем, что изменение параметра решетки, возникающее вследствие теплового эффекта (указанного в пункте 1), преобладает над изменением внутренних напряжений, вызванных деформацией органических молекул.

б) Вследствие неравномерного распределения посторонних частиц, включенных не в решетку, а между кристаллами. После формирования осадка происходит их перераспределение в результате диффузии, что приводит также к возникновению внутренних напряжений.

3. При осаждении металлов в неравновесных условиях возможно выделение их в мелкодисперсной форме с последующим укрупнением, что и является причиной возникновения в осадках внутренних напряжений. Как правило, в мелкодисперсных осадках возникают большие внутренние напряжения, чем в крупнодисперсных. По всей вероятности потому, что укрупнение мелких кристаллов более возможно, чем крупных.

4. В результате взаимодействия металла с включенными примесями могут образовываться химические соединения, объем которых больше или меньше по сравнению с исходными компонентами. В результате изменения объема могут возникать внутренние напряжения в осадке.

Так добавка тиомочевины образует с осадком меди химическое соединение. При достаточной концентрации ее в электролите в осадке возникают внутренние напряжения сжатия. По всей вероятности, это связано с тем, что образующееся химическое соединение имеет больший объем, чем сумма объемов компонентов, взятых в отдельности.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы внутренние напряжения электролитических осадков ряда металлов и показано: а) существование параллелизма между внутренними напряжениями, возникающими в осадке, и перенапряжением; б) установлено, что внутренние напряжения резко меняются от условий электролиза и от состава электролита; в) установлено, что возникающие внутренние напряжения в осадках меняются в следующей последовательности: $\text{Cu} < \text{Ni} < \text{Cr} < \text{Pd}$; г) показано, что органические и неорганические добавки могут вызывать как внутренние напряжения сжатия, так и расширения; д) показано, что после выключения тока происходит дальнейшее изменение объема осадка во всех случаях в сторону сжатия.

2. Высказаны некоторые предположения о механизме возникновения внутренних напряжений.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
9.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Перцовский, Пористое хромирование, Машгиз, 1944; А. В. Рыкова, Исследование коррозии металлов под напряжением, Машгиз, 1953; М. И. Морохов и А. П. Атчи, Коррозия и борьба с ней, № 5—6, стр. 10, 1940.
2. R. Ridmiller, Zs. f. Phys., 102, 408, 1936.
3. Д. И. Лайнер, Структура и литье сплавов цветных металлов, Металлургиздат, 1945.
4. F. Foerster, Electrochemie Wasseriger Lösungen, Leipzig, 5, 378, 1922.
5. M. K. Y. Wyllic, Journ. Chem. Phys., 16, 52, 1948.
6. С. А. Немнов, Журн. техн. физ., 18, 238, 1948.
7. Kumazo Sasakia, Sinkiti Sekito, Trans. Amer. El. Soc., 59, 437, 1931.
8. V. Kohlschütter u. F. Jakober, Zs. f. Elektrochem., 33, 220, 1927.
9. В. С. Иоффе, Успехи химии, 13, 48, 144, 1944.
10. Ю. С. Царева, В. Г. Солохина, Н. Т. Кудрявцев, А. Т. Ваграмян, Журн. физ. химии, 29, 166, 1954.
11. В. Розенгейм, Металлофизика, Техтеоретиздат, М.—Л., 1933.