

УДК 669.7(03)

## **Применение методов определения энергии связи водорода в твердом теле к исследованию процессов усталости и разрушения материалов**

А.М. Полянский <sup>1)</sup>, В.А. Полянский <sup>2)</sup>, Ю.А. Яковлев <sup>2)</sup>

1) ООО «НПК Электронные и Пучковые Технологии», 198188 Санкт-Петербург, ст. Броневая, 6. [info@electronbeamtech.com](mailto:info@electronbeamtech.com)

2) Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 194299, Санкт-Петербург, Политехническая ул, 29.

### **Аннотация**

Приведены результаты экспериментальных исследований распределения концентраций растворенного водорода по объему и энергиям связи в образцах, подвергшихся термомеханическому и механическому нагружению. Исследования выполнены с использованием высокочувствительного прецизионного анализатора АВ-1. Сделан вывод об объемном перераспределении концентраций и изменении заселенности энергетических уровней в процессе нагружения.

### **Введение**

Водород содержится во всех твердых материалах. Он накапливается в ловушках различной природы. По законам диффузии (эффект Горского) при деформации материала водород накапливается в зонах растяжения. Таким образом, термомеханическое нагружение влияет на распределение содержания водорода по объему материала. Влияние водорода на механические свойства материалов изучается уже более ста лет.

Установлено, что большие концентрации всегда приводят к водородной хрупкости [1], что в сочетании с влиянием деформаций на концентрацию водорода может приводить к неустойчивости первоначального напряженно-деформированного состояния и разрушению.

Вместе с тем, по мере накопления водорода от минимальных, естественных концентраций до предельно возможных, механические свойства материалов могут существенно изменяться вплоть до достижения состояния сверх пластичности (например, у титановых сплавов [1]).

Измерения концентраций водорода производятся с помощью различных методик и приборов. Широко известны работы по рентгеноструктурным исследованиям, нейтронографии, спектральным и другим методам [1].

Большой проблемой экспериментальных исследований является то, что при накоплении водорода внутри материалов, его влияние на механические свойства проявляется уже при относительных концентрациях порядка 1 атом водорода на 100000 атомов материала. Такие концентрации трудно измерять, тем более трудно определить какие-либо параметры ловушек водорода.

Большинство имеющихся экспериментальных данных получено при специальном насыщении материалов водородом. Такое насыщение позволяет продемонстрировать большое влияние водорода на свойства материалов, но не дает возможности моделировать естественное насыщение водородом, которое происходит при деформациях и термообработке материалов.

Авторами статьи разработаны методики и оборудование, позволяющее измерять малые концентрации и определять параметры ловушек водорода в твердом теле. Целью данной работы является получение новых экспериментальных данных о связи

механических свойств материалов с распределением водорода по ловушкам различной природы.

### 1. Экспериментальное оборудование

Концентрация водорода контролируется при производстве многих металлов и сплавов, например, при изготовлении титановых, алюминиевых, магниевых, циркониевых сплавов и сталей.

Естественные металлургические концентрации водорода составляют от 0,1 до 100 [млн<sup>-1</sup>]. Влияние концентраций водорода на свойства металлов очень велико, например, у большинства алюминиевых сплавов массовая концентрация 0,4 [млн<sup>-1</sup>] является критической, металл становится хрупким, отливки с таким содержанием водорода отбраковываются.

Для измерения концентрации водорода в твердой пробе в условиях заводской лаборатории авторами статьи был разработан анализатор водорода АВ-1. Этот прибор выпускается серийно, сертифицирован и работает на ряде металлургических предприятий России.

Основной измерительной методики является метод вакуум-нагрева. Образец исследуемого материала помещается внутрь вакуумного экстрактора из кварцевого стекла. Экстрактор помещается в печь с заданной температурой экстракции, которая поддерживается с точностью 1 градус Цельсия. Происходит постепенное нагревание образца. При нагревании водород вместе с другими веществами, диффундирует из образца в экстрактор. Газы, откачиваемые из экстрактора вакуумной откачкой, поступают на вход масс-спектрометрического анализатора водорода. Концентрация водорода измеряется анализатором, который фиксирует кривую зависимости концентрации водорода от времени (экстракционную кривую). Общее время анализа определяется по моменту возвращения потока водорода к фоновым значениям.

Интеграл по времени от экстракционной кривой дает измеренное количество водорода, выделившееся из образца. Типичная экстракционная кривая для алюминиево-магниевого сплава АМГ-5 приведена на рис.1.

$$q(t), [10^{-6} \text{ м}^3 \text{ Па/с}]$$

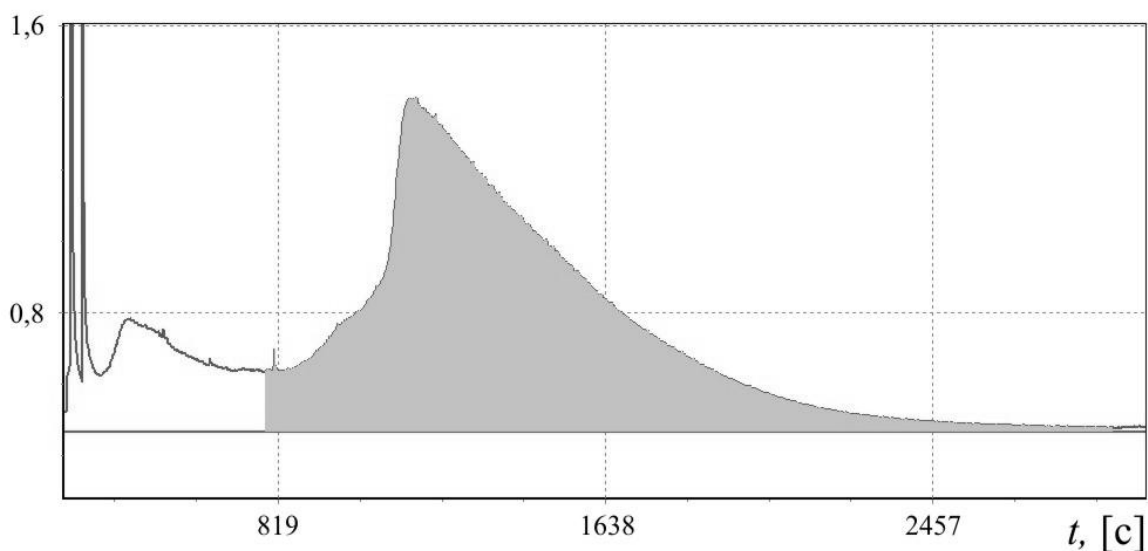


Рис. 1. экстракционная кривая для образца из сплава АМГ-5

На рисунке заштрихована площадь, соответствующая количеству растворенного водорода, выделившемуся из образца. Нулем экстракционной кривой считается линия

фоновом потоке водорода до и после проведения анализа. По массе образца и количеству экстрагированного водорода вычисляется массовая концентрация (содержание) водорода. Методика подготовки экстракционной системы, калибровки и проведения анализа содержания водорода соответствует ГОСТ [2].

Основными элементами методики являются:

1. Предварительное удаление воды и водорода со стенок экстракционной системы. Для чего производится отжиг экстрактора в течение часа в сухом воздухе при температуре  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , затем, после вакуумирования экстрактора он в течение часа отжигается при такой же температуре с вакуумной откачкой продуктов дегазации.
2. Наведение возгонов. Перед проведением анализов в экстракционной системе напыляются пары магния для того, чтобы связать остатки не дегазированной воды на поверхности экстракционной системы. Возгоны позволяют предотвратить образование водорода в результате реакции паров агрессивных компонент исследуемого вещества и адсорбированной на стенках экстракционной системы воды.
3. Калибровка анализатора. Она может производиться либо по стандартным образцам состава. Либо по встроенному в прибор устройству газовой калибровки.

## 2. Методики определения энергий связи водорода в твердом теле

### 2.1. Трехмерная нестационарная диффузия водорода

Экстракционные кривые, соответствующие различным материалам сильно отличаются по форме и величине интеграла кривой. На рис.2. изображены экстракционные кривые для различных материалов. Хорошо видно, что на всех экстракционных кривых можно выделить несколько максимумов-пикув.

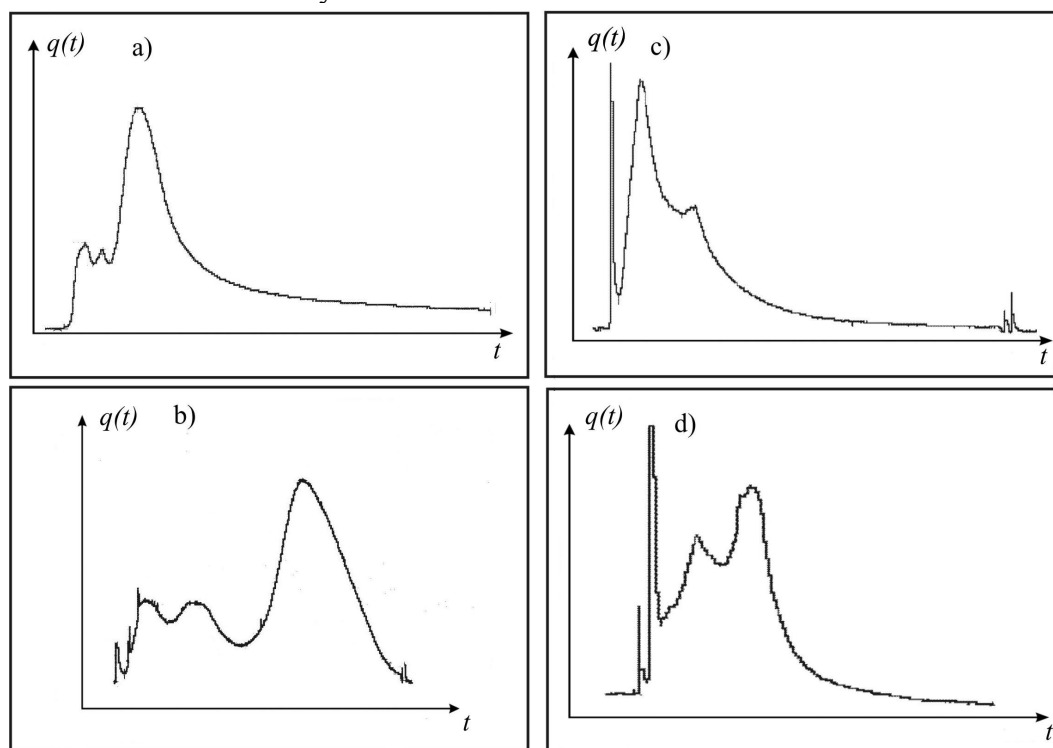


Рис.2. Экстракционные кривые для образцов из различных материалов:  
а) Титановый сплав ВТ-1, б) Чистый алюминий А8, с) Сталь Ст3,  
d) Монокристаллический кремний. (по вертикали отложен поток водорода по  
горизонтали – время)

Общеизвестна [2] следующая интерпретация этих пиков. Первый – соответствует поверхностному водороду (адсорбированному на поверхности образца), остальные – соответствуют растворенному водороду.

Опыт проведения анализов, накопленный авторами при разработке анализатора АВ-1 свидетельствует об устойчивости формы экстракционной кривой по отношению к материалу образца. Как правило, для одного и того же сплава общее число пиков постоянно. Следовательно, пики связаны с внутренней структурой образцов и характером ловушек водорода. В отличие от термо-диффузионных спектров [4,5,6], экстракционная кривая является зависимостью потока водорода от времени, а не от температуры. Повторяемость формы экстракционной кривой означает одинаковую скорость прогрева образцов идентичного состава в экстракционной системе анализатора водорода.

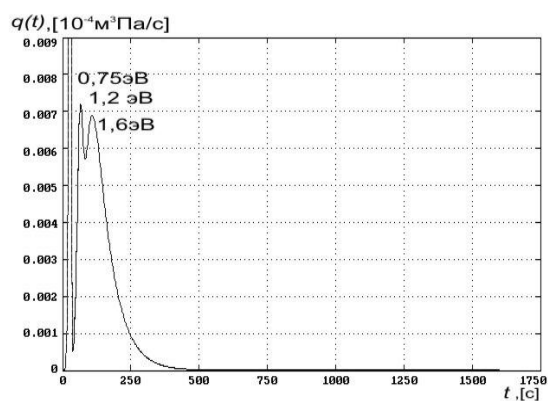
Рассмотрим совместную систему уравнений нестационарной диффузии водорода из образца в вакуум (1) и уравнения нагрева образца за счет инфракрасного излучения внутри экстрактора (2).

$$\Delta C = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t}, \quad C|_s = 0, \quad C|_{t=0} = C_0 \quad (1)$$

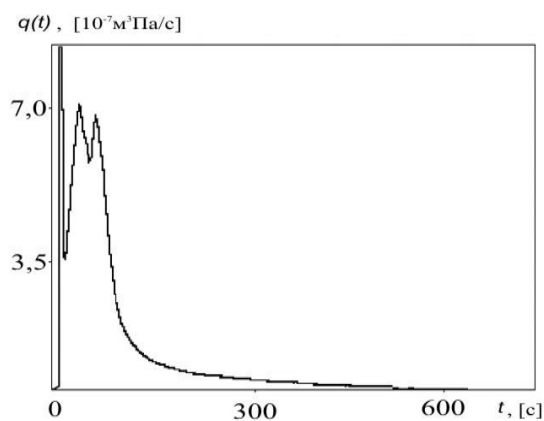
$$\frac{dT}{dt} = \frac{sS}{C_r rV} \cdot 7 \cdot 10^{-5} \cdot (T + 64,3)(T_0^4 - T^4) \quad (2)$$

здесь  $s = 5,6687 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/м}^2\text{К}^4$  - постоянная Стефана-Больцмана,  $S$  - площадь поверхности образца,  $T_0$  - температура стенок экстрактора,  $T$  - температура образца,  $r$  - плотность,  $V$  - объем образца,  $C_r$  - теплоемкость,  $C$  - концентрация водорода в образце,  $D = D_0 \cdot \exp(-\frac{u}{kT})$  - коэффициент диффузии водорода в металле,  $u$  - энергия активации,  $D_0$  - константа диффузии,  $k$  - постоянная Больцмана.

Решения системы уравнений (1-2) позволяют [3] аппроксимировать экспериментальные экстракционные кривые и получить энергию активации  $u$ , константу диффузии  $D_0$ , и соответствующую им концентрацию водорода  $C_0$  для каждого типа ловушек. На рис.3 приведена экспериментальная экстракционная кривая для монокристаллического кремния и ее аппроксимация. На модельной кривой указаны энергии связи водорода, соответствующие каждому пику.



(а)



(б)

Рис.3. Аппроксимация экспериментальной экстракционной кривой (а).  
Экспериментальная экстракционная кривая для монокристаллического кремния (б).

## 2.2. Стационарная изотермическая диффузия

Другая методика определения энергий связи была использована Клявиным О.В. [4,5] для определения энергии связи гелия в металлах.

Суть методики заключается в предварительном насыщении образцов гелием при сверхнизких температурах и последующих испытаниях по методу вакуум - экстракции при возрастающей температуре экстракции  $T_0$ .

В результате испытаний можно построить кривую зависимости количества выделившегося гелия от заданной температуры экстракции. Эта кривая фактически аналогична экстракционной кривой полученной по методу вакуум нагрева, описанного выше. Разница заключается в том, что на результаты определения энергии связи не влияет динамика прогрева и можно считать температуру образца заданной. Подобные кривые получили название термо-диффузионного спектра.

По расположению на оси температур максимумов кривой можно оценить энергию активации диффузии  $u_0$  или энергию связи для гелия.

В случае с водородом методику приходится модифицировать. В отличие от гелия водород содержится во всех материалах. При плавном увеличении температуры экстракции он будет диффундировать как из образца, так и из стенок экстракционной системы. Этот дополнительный поток водорода может существенно (до пяти порядков) увеличивать фоновый сигнал [7]. Достоверно выделить полезный сигнал в таких условиях невозможно.

Авторами разработана методика, заключающаяся в многократных, последовательных испытаниях по методу вакуум нагрева одного и того же образца. При этом температура экстракции ступенчато увеличивается от испытания к испытанию.

Недостаток методики заключается в большой трудоемкости и длительности экспериментов, так как при низких температурах водород диффундирует из образца медленно (в течение 2-х и более часов).

## 2.3. Верификация методик

Результаты моделирования показывают, что вид экстракционной кривой зависит от соотношения энергии связи  $u$  водорода внутри ловушки и энергии теплового движения  $kT$  при температуре экстракции. При большом отношении  $u/kT$  скорость диффузии практически нулевая и поток водорода не наблюдается. Если температура экстракции достаточна для эффективной диффузии из ловушки, пик водорода получается практически симметричным. Если температура недостаточно высокая, то на экстракционной кривой будет виден длительный экспоненциальный спад потока водорода из образца.

С целью проверки адекватности предлагаемых представлений о наличии одновременно различных энергий связи водорода в материале был проведен эксперимент. Испытания по методу вакуум - экстракции были проведены с образцами из титанового сплава ПТ7-М1.

Температура экстракции устанавливалась различной для каждого образца. Диапазон температур составлял от 530 °С до 800 °С. Фиксировались экстракционные кривые и общее содержание водорода, соответствующее площади под кривыми.

Полученные кривые изображены на рис.4.

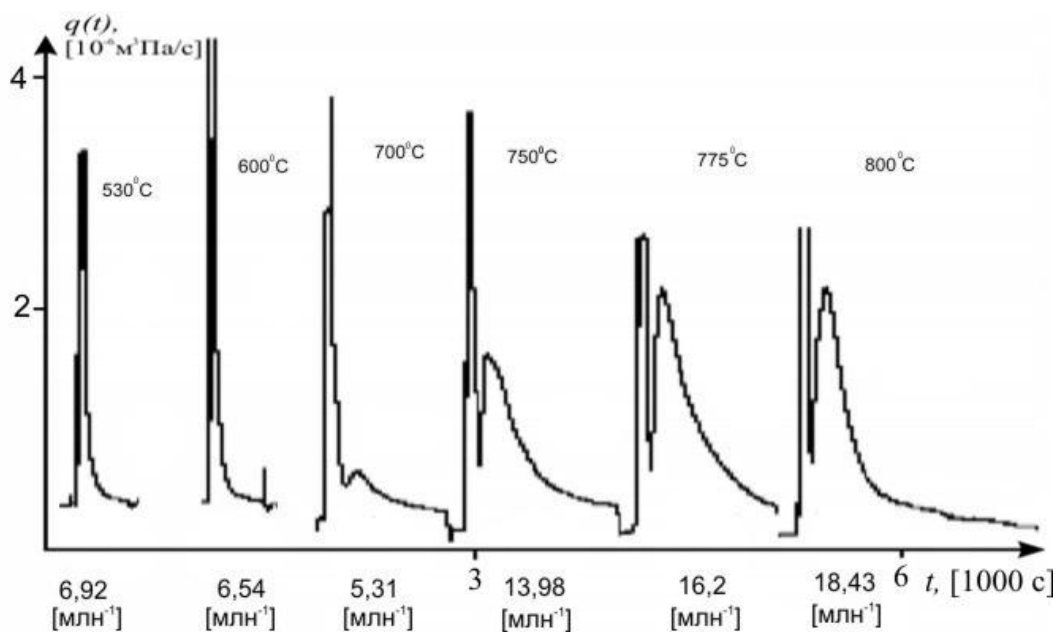


Рис.4. Экстракционные кривые для титанового сплава ПТ7-М при различных температурах экстракции. Для второго пика  $\frac{u}{kT}$  меняется с ростом температуры от 20 до 14, для первого – от 12 до 8,5. Под кривыми написано измеренное содержание водорода в сплаве

Хорошо видно, что 700 °С является пороговой температурой экстракции. При более низкой температуре водород с энергией связи 1,4 eV практически не диффундирует. Вместе с тем при температуре 750 °С диффундирует. Скорость диффузии высоко энергичного водорода растет с ростом температуры экстракции.

### 3. Применение методик определения энергии связи к задачам усталости и разрушения

#### 3.1. Термомеханическое нагружение

Титановые трубы из сплава ПТ-7М1 диаметром 22 mm и толщиной 2,6 mm длительное время подвергались циклическому неравномерному нагреву. Температура холодной части трубы составляла 100 °С - горячей – 300 °С. Перепад температур был локализован на 15 см длины трубки. Концы трубки были закреплены, что приводило к возникновению термомеханических напряжений. После примерно 15 000 циклов нагружения в точке с минимальной температурой образовались усталостные трещины.

Из трубы с помощью фрезы на малых оборотах были вырезаны образцы размером 3x3 мм<sup>2</sup> в которых измерялась концентрация водорода. Для проверки влияния процесса резки на результат измерений были вырезан образец 8x15 мм<sup>2</sup>. Измеренные содержания в образцах различного размера расходятся по абсолютной величине не более чем на 5%, следовательно, влиянием подготовки образцов на результат измерений можно пренебречь.

Обнаружено, что содержание растворенного водорода в 20-30 раз больше тех, что были зафиксированы в этой трубе при ее выходном контроле на заводе-изготовителе. В процессе эксплуатации под действием периодических нагрузок происходит постепенное насыщение водородом материала трубы. Кроме того, в зоне разрушения концентрация водорода в 2,5 раза выше, чем в остальных участках трубы.

Экстракционная кривая для исходного, ненагруженного материала приведена на рис.5.

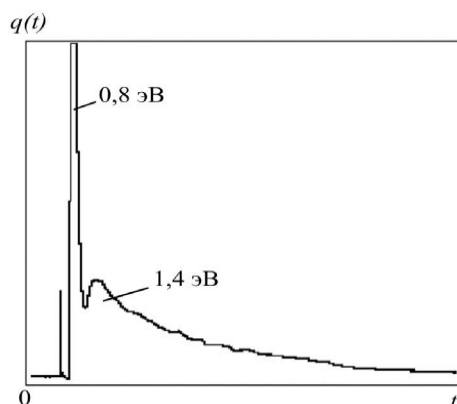


Рис. 5. Экспериментальная экстракционная кривая для титанового сплава ПТ7-М1 в исходном, ненагруженном, состоянии

На кривой указаны энергии связи, соответствующие различным пикам.

На рис.6 приведена экстракционная кривая для образца, вырезанного из зоны разрушения нагруженной трубы.

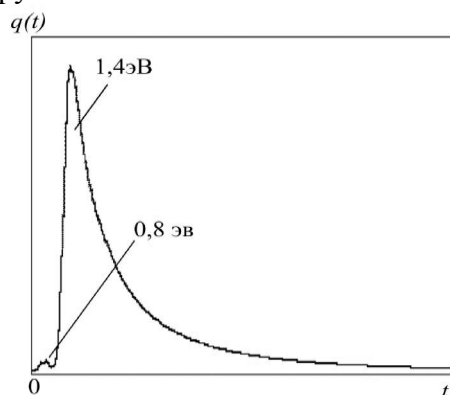


Рис. 6. Экспериментальная экстракционная кривая для титанового сплава ПТ7-М1 после 15 000 циклов термомеханического нагружения, образец вырезан из зоны рядом с усталостными трещинами

Анализ экстракционных кривых показывает, что накопление водорода в процессе нагружения трубы происходило в ловушках с большой энергией связи ( $1,4 \text{ эВ}$ ), что характерно для титана и титановых сплавов [1].

### 3.2. Испытания на механическую усталость

С помощью анализатора АВ-1 были исследованы пластины из алюминиево-магниевого сплава толщиной  $h=4 \text{ мм}$ . В пластинах при циклическом нагружении образовались усталостные трещины. Резка пластин производилась фрезой без эмульсии на фрезерном станке. После разрезки пластин на образцы шириной  $7 \text{ мм}$  и длиной  $15 \text{ мм}$  было определено содержание водорода в этих образцах.

Установлено, что зона на линии образования трещины имеет содержание водорода в 1,5 раза выше фонового. Расстояние, на котором наблюдается градиент концентрации водорода, составляет примерно  $3h$  (т.е. три толщины пластины). Повышенное

содержание водорода наблюдается на линии трещины и на ее продолжении, где она не видна.

Дополнительным индикатором разрушения является распределение концентрации по ловушкам различной природы. Это распределение определяет число и соотношение площадей пиков экстракционной кривой. Форма экстракционной кривой на линии усталостной трещины имеет характерные особенности. Экстракционная кривая для образцов из зоны разрушения вместе с результатами аппроксимации представлена на рис 7. Пики, соответствующие различным энергиям связи пронумерованы.

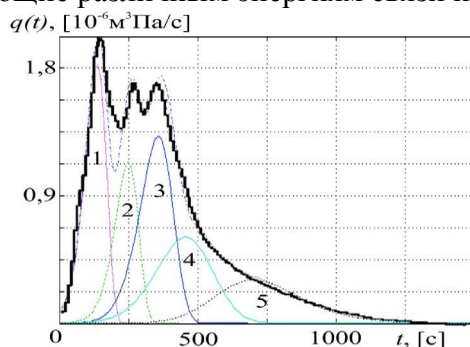


Рис. 7. Экспериментальная экстракционная кривая и ее аппроксимация для алюминиево-магниевого сплава АМг-5 после циклического нагружения до трещинообразования, образец вырезан на линии усталостной трещины

Аналогичная кривая для фонового образца приведена на рис. 8.

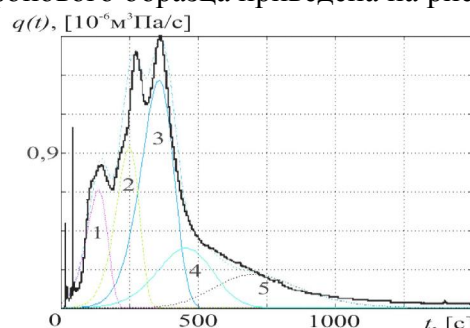


Рис.8. Экспериментальная экстракционная кривая и ее аппроксимация для алюминиево-магниевого сплава АМг-5 в исходном, ненагруженном, состоянии

В таблице 1 приведено соответствие концентраций водорода различным пикам (содержание водорода в ловушках различной природы)

Таблица 1. Распределение концентрации водорода по пикам

Номер пика на рис. 6-7	Содержание водорода в ненагруженных образцах (рис.8.) [млн <sup>-1</sup> ]	Содержание водорода на линии трещины (рис.7.) [млн <sup>-1</sup> ]
1	0,178	0,428
2	0,267	0,295
3	0,534	0,483
4	0,238	0,376
5	0,207	0,349

Анализ Таблицы 1. показывает, что изменения при усталостном нагружении происходят в основном в ловушках с высокой диффузионной подвижностью (пик №1,



энергия связи 0,46 эВ) и, наоборот, накапливается более сильно связанный водород (пик №5, энергия связи 0,6 эВ). В остальных ловушках содержание водорода изменилось в значительно меньшей степени.

Таким образом, в этом случае при механическом циклическом нагружении образцов происходит как накопление водорода в зоне разрушения, так и перераспределение концентрации водорода по энергиям связи (конверсия заселенности энергетических уровней).

### 3.3. Одноосное растяжение

Образцы для определения содержания водорода диаметром около 5 мм и высотой 5 мм были выточены из предварительно разорванного образца стали Ст3. Фотография образца после механического нагружения представлена на Рис.9. Там же показана схема нарезки с порядковыми номерами образцов для определения содержания водорода. Хорошо видно, что исходная цилиндрическая часть образца подверглась пластическому течению при растяжении. Поэтому средний диаметр и массы образцов №3,4,5,7 различны. Образец №6, напротив, вырезан из практически не деформированной части на токарном станке.

В зоне разрушения (образец №3) механические напряжения были максимальными.

В образцах №4,5,7 они монотонно убывали, но были явно выше предела текучести.

В образце №6, выточенном из закрепляемой части образца, напряжения были минимальными.

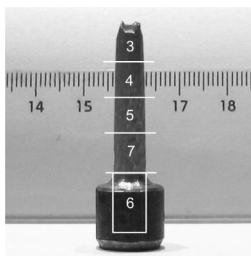


Рис. 9. Разрушившийся при продольном растяжении образец стали Ст3 со схемой нарезки образцов для испытаний

Исследования содержания водорода проводились при стационарной изотермической диффузии водорода. Водород, выделившийся при температурах анализа ниже 550 °С – отнесен к диффузно-подвижному, водород, выделившийся из образца при температурах от 600 °С до 900 °С – к сильно- связанному.

Диаграмма распределения диффузно-подвижного водорода по длине образца приведена на рис.10.

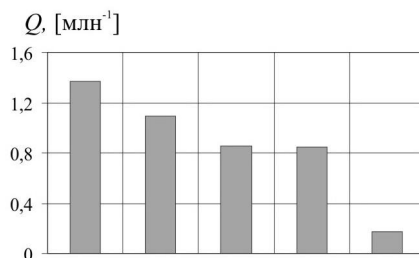


Рис. 10. Распределение вдоль разрушившегося при растяжении образца стали Ст3 содержания диффузионно-подвижного водорода. Цифры по оси абсцисс – номер образцов (см. рис. 9)

Так же как и в предыдущем случае, сильно-связанный водород имеет значительно большие концентрации в недеформированной области. На рис.10 приведена диаграмма распределения концентраций сильно-связанного и диффузно-подвижного водорода вдоль образца.

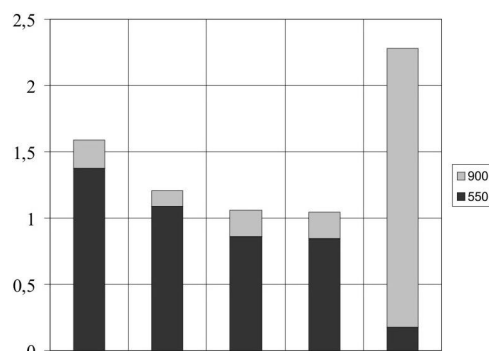


Рис. 11. Распределение вдоль разрушившегося при растяжении образца стали Ст3 содержания диффузионно-подвижного (500) и сильно связанного (900) водорода. Верхний уровень столбиков отображает суммарную концентрацию водорода в образце, цифры по оси абсцисс – номер образцов (см. рис. 9)

Анализ экспериментальных данных показывает, что полная концентрация водорода примерно одинакова. В зоне разрушения практически весь водород находится, в диффузно-подвижном состоянии, а в зоне не претерпевшей пластического течения, наоборот – в сильно связанном.

В таблице 2. показана корреляция максимальных механических напряжений, вычисленных по среднему диаметру образца и относительного содержания диффузно-подвижного водорода. В качестве базы принят образец №6, не подвергавшийся пластическому течению.

Анализ таблицы 2. позволяет сделать вывод о практически линейной связи между концентрацией диффузно-подвижного водорода и механическими растягивающими напряжениями.

Таблица 2. Относительные значения максимальных растягивающих напряжений и концентраций диффузно-подвижного водорода

№ образца	Отношение максимальных механических напряжений к напряжениям в образце №6	Отношение концентрации диффузно-подвижного водорода к его концентрации в образце №6	Относительное отклонение соответствующих одному образцу относительных величин (%)
3	8,6	7,8	10,0
4	5,6	6,2	10,0
5	4,9	4,9	0,0
7	4,7	4,8	1,7
6	1,0	1,0	0,0

#### **4. Обсуждение результатов**

Обнаружено увеличение концентрации водорода при эксплуатации материала, причем если для титановых сплавов это хорошо известный факт, то для алюминиевых сплавов это новый результат. До сих пор считалось, что концентрация водорода, получившаяся в процессе плавки и кристаллизации алюминиевых сплавов, существенно не меняется при дальнейшей обработке и эксплуатации материала.

Экспериментально установлено, что концентрация диффузно-подвижного водорода в пластически деформированных стальных образцах значительно (в несколько раз) больше, чем в недеформированных. Хорошая корреляция между уровнем пластической деформации и концентрацией диффузно-подвижного водорода свидетельствует о перераспределении водорода по энергиям связи при пластическом деформировании образцов.

Наиболее вероятно, что диффузно-подвижный водород концентрируется в объемных ловушках по границам зерен, тем самым, ослабляя их, и является одной из причин снижения резерва пластичности. Аналогичные результаты для чистого алюминия были получены в [8,9].

При одноосном растяжении деструкционные процессы сопровождаются накоплением слабо связанного водорода. Само накопление водорода в зонах растягивающих напряжений обосновано Горским в 1935 году [10,11] и может быть объяснено процессами переноса водорода при образовании новых микродефектов структуры в зоне разрушения. По-видимому, в поле напряжений водород связывается со свободными поверхностями, снижая сопротивляемость материала разрушению за счет уменьшения свободной энергии и закрепления дефектов. После разрыва растягивающие напряжения исчезают, и водород выдавливается в слабо-связанное состояние.

Если наши гипотезы верны, то предотвращение диффузии водорода внутри материала существенно повышает его усталостную прочность и увеличивает максимальные деформации. Такого эффекта можно добиться за счет уменьшения газовой проницаемости поверхности материала, например, путем увеличения поверхностного натяжения или нанесением специальных покрытий. Отсутствие притока водорода извне увеличит ресурс работы материала.

Этот факт позволяет использовать результаты измерений распределения концентраций водорода по энергиям связи не только для анализа причин разрушения и контроля качества материалов, но и для разработки новых материалов с повышенными механическими характеристиками.

#### **Выводы**

1. Разработанное оборудование позволяет с высокой точностью строить кривую экстракции водорода при нагревании образца в вакууме и на этой основе определять концентрацию водорода и судить о его энергии связи в металле.
  2. Проведенные эксперименты показали, что в процессе деформации алюминиевых сплавов и сталей концентрация диффузно-подвижного водорода увеличивается и достигает максимального значения в зоне разрушения.
  3. Установлено что в процессе циклического нагружения, как термо-механического, так и механического происходит рост концентрации водорода в металле.
- При однократном одноосном нагружении, напротив, общее количество водорода не изменяется. Происходит его перераспределение по энергиям связи внутри материала.

## Литература

1. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов/ М.: «Металлургия» 1985г.
2. ГОСТ 21132.1-98 АЛЮМИНИЙ И СПЛАВЫ АЛЮМИНИЕВЫЕ. Методы определения водорода в твердом металле вакуум-нагревом.
3. А.М. Полянский, В.А.Полянский, Д.Б. Попов-Дюмин, Использование анализатора АВ-1 для исследования динамики высокотемпературной вакуумной экстракции водорода из металлических образцов //Материаловедение №5(98) Москва, 2005г. с.51-54
4. Клявин О.В. Дислокационно-динамическая диффузия в кристаллических телах// ФТТ т.35., №3., с.513-541., 1993г.
5. Клявин О.В. Физика пластичности кристаллов при гелиевых температурах /М.:«Наука», 1987г.
6. Нечаев Ю.С. О природе, кинетике и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами//Успехи Физических Наук т.176. №6, с.581-610., 2006г.
7. N.H. Nihil Influence of the hydrogen concentration on H bonding in zinc oxide// Zinc Oxide – A Material for Micro- and optoelectronic Applications / N.H.Nikel, E.Terukov (ed.) Printed in the Netherlands, Springer 2005, p.145-155.
8. A.M. Polyanskiy, V.A. Polyanskiy, D.B. Popov-Diumin, Determination of Hydrogen Binding Energy in Various Materials by Means of Absolute Measurements of its Concentration in Solid Probe // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials/ Editor: T. Nejat Veziroglu, S.Yu. Zaginaichenko, D.V. Schur, B. Baranowski, V.V. Skorokhod, A.P. Shpak, A. Kale Springer science + Business media B.V. 2006 p.641-652
9. Бекман И.Н. Радиохимические методы исследования состояния и диффузии газов в твердых телах // Журнал Физической Химии т.LIV №11 с.2785 1980г.
10. W. Gorsky Theorie der ordnungsprozesse und der diffusion in mischkristallen von CuAu//Sow.Phys., №8, p.443-456., 1935.
11. W. Gorsky Theorie der elastischen nachwirkung in ungeordneten mischkristallen (elastische nachwirkung zweiter art.//Sow.Phys., №8, p.457-471., 1935.