

Die thermische Ausdehnung der isotypen Mischreihen- Endglieder Cr_2O_3 und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ermittelt mit einer neuen, lichtstarken Seemann—Bohlin-Kammer

Von

Heinz Kudielka*

Aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 29. März 1971)

Thermal Expansion of the Isotypic Mixed Crystal Components Cr_2O_3 and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Investigated by Means of a Seemann—Bohlin Camera Permitting High Intensities

Precise determinations of lattice constants up to 1700°C show that c/a values vs. temperature increase for $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and decrease for Cr_2O_3 .

A newly constructed high temperature X-ray camera used for that purpose is described. Especially short times of exposure suffice.

Genaue Gitterkonstanten-Bestimmungen bei Temperaturen bis 1700°C ergeben, daß für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ das c/a -Verhältnis mit der Temperatur steigt, für Cr_2O_3 fällt.

Die neu gebaute, hierfür benutzte Hochtemperatur-Röntgenkammer wird beschrieben. Sie erlaubt besonders kurze Belichtungszeiten.

Glieder der Mischreihe $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ zeichnen sich durch hohe Härten aus, erweichen erst bei hohen Temperaturen und waren deshalb Gegenstand von Untersuchungen, in denen der Einfluß des isomorphen Austausches der Kationen auf die Härte¹ und auf das Wärmeleitvermögen geprüft wurde.

Die Angaben über den Homogenitätsbereich variieren:

Für völlige Mischbarkeit sprechen die Ergebnisse zahlreicher Arbeiten, in welchen die Proben teils durch Schmelzen, teils durch Sintern hergestellt wurden (siehe z. B.^{2, 3}). Allerdings werden für mittlere Glieder der Reihe verbreiterte Röntgeninterferenzen beobachtet^{4–6}, was auf Gitterspannungen schließen läßt. Diese lassen sich zwanglos mit Befunden von Brenner⁴ in Einklang bringen, der an Proben, die auf hydrothermale Wege hergestellt waren, eine Mischungslücke ermittelte, die sich bei Temperaturen über

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

800° C schließt. Für eine Neigung zur Entmischung sprechen schließlich die Unterschiede in den Ionenradien (0,57 Å für Al^{3+} gegen 0,65 Å für Cr^{3+}) sowie die verschieden starken Verschiebungen der Metallionen aus der Mitte der Sauerstoff-Oktaeder⁶. Unterschiede im Bindungszustand sind bei Raumtemperatur weiterhin etwa daran erkennbar, daß $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ diamagnetisch und Cr_2O_3 antiferromagnetisch ist. Dies gab Anlaß zur magnetischen Untersuchung des Systems⁷. Die Ergebnisse erklären weder die mit zunehmendem Chromgehalt beobachtete Farbänderung von Rot nach Grün noch die Thermochromie. Ein anomales Verhalten der Gitterabstände konnte beim Farbumschlag gleichfalls nicht beobachtet werden⁸. In Abhängigkeit vom Druck jedoch verhalten sich die beiden Reinkomponenten erheblich verschieden: Mit steigendem Druck nimmt das hexagonale Achsenverhältnis c/a von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁸ ab, jenes von Cr_2O_3 ⁹ zu.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung sollten die Komponenten auf eine entsprechend gegenläufige Veränderung bei der thermischen Ausdehnung geprüft werden.

Bisherige Untersuchungen an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Cr_2O_3

Die Angaben über $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sind im Schrifttum nicht einheitlich: Teils wird über anisotropes¹⁰⁻¹², teils nahezu isotropes¹³ Verhalten berichtet, wobei besonders auf die eingehende Arbeit von *Campbell* und *Grain*¹¹ hingewiesen sei. *Beals* und *Cook*¹³ stellen fest, daß die von ihnen festgestellten Änderungen des c/a -Verhältnisses nicht als kennzeichnend anzusehen seien und die von *Nielsen* und *Leipold*¹⁵ gefundenen Werte des Achsenverhältnisses lassen diese Frage gleichfalls offen. Die höchsten Untersuchungstemperaturen lagen bei 2000° C¹⁵ und 1400° C¹², im übrigen blieben sie unter 1200° C.

Das Schrifttum gibt für polykristallines Cr_2O_3 mittlere Ausdehnungskoeffizienten von $\sim 9 \cdot 10^{-6}$ [Grad⁻¹] (für 1600° extrapoliert)¹⁶ und $7,39 \cdot 10^{-6}$ [Grad⁻¹] für den Bereich von 20 bis 1300° C¹⁷ an. Hinweise über die Ausdehnungsanisotropie dieser Kristallart fanden sich nur bei *Brooksbank* und *Andrews*¹⁸, die — während die vorliegende Arbeit bereits lief — über Röntgenbeugungsversuche bis 700° C berichteten.

Im folgenden sollen die Gitterkonstanten-Änderungen von Cr_2O_3 und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit der Temperatur verfolgt werden. Für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist vor allem zu entscheiden, ob das hexagonale Achsenverhältnis steigt oder fällt. Wie die bisherigen Arbeiten zeigen, sind zur Klärung dieser Frage erhebliche Meßgenauigkeiten zu fordern. Für beide Oxyde wurden Messungen über 1200° C hinaus angestrebt.

Versuchsordnung

Für den Entwurf der zu bauenden Röntgenbeugungs-Kammer für hohe Temperaturen (s. Abb. 1) waren im wesentlichen folgende Überlegungen maßgebend: Um sowohl Pulver als auch kompakte Stücke untersuchen zu können und Schmelzen nicht von vornherein auszuschließen, sollte beim

Versuch die Röntgenstrahlung auf eine ebene, horizontale Fläche fallen, die um ihre Normale drehbar ist, damit auch bei größeren Kristalliten, die sich in metallischen Proben während des Versuchs leicht bilden können, Textureffekte und Intensitätsverzerrungen in tragbaren Grenzen gehalten werden. Die Wichtigkeit der Probenbewegung für die Gewinnung gut meßbarer Linienprofile ist aus Abb. 2 deutlich erkennbar. Sie zeigt Aus-

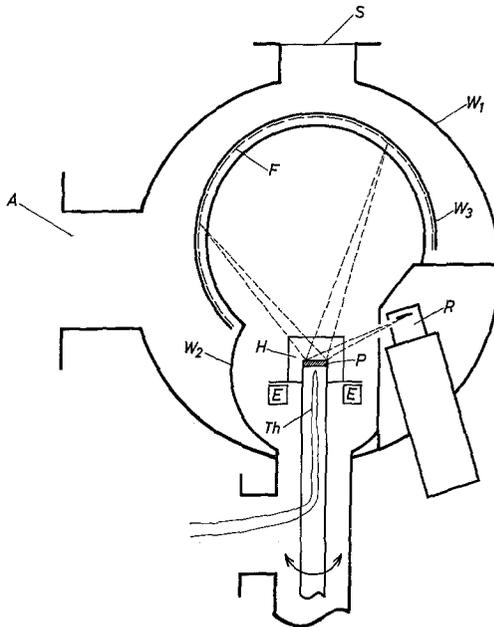


Abb. 1. Vereinfachter achsialer Schnitt durch die zylindrische Hochtemperaturkammer. W_1 = Wand des Rezipienten; W_2 = Wassergekühlte Wand mit Schlitz für gebeugte Röntgenstrahlung; W_3 = Wagen zum Filmtransport, in Richtung \perp zur Papierebene verschiebbar; R = Röntgenrohr; P = Probe auf drehbarem, wassergekühltem Halter, F = Film; S = Schauglas; A = Ansaug-Stutzen; E = wassergekühlte Stromzuleitungen zum Aufklemmen der Widerstandsheizleiter; Th = Thermoelement; H = Heizleiter

schnitte von Raumtemperaturaufnahmen des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (s. Tab. 2) nach dem Hochtemperatur-Versuch mit und ohne Probendrehung. Die beschriebene Probenanordnung macht eine Befestigung der Probe entbehrlich und erleichtert weiterhin die Abstimmung des Materials der Unterlage auf die Probenbeschaffenheit. Die Kammer ist als Vakuumgefäß ausgeführt.

Besonders wünschenswert ist eine große Lichtstärke der Beugungsanordnung, da sie es gestattet, die Belichtungsdauer herabzusetzen, wodurch bei den hohen Temperaturen Versuchsrisiken, wie Kristallitwachstum, Reaktionen der Probe, Beanspruchung der Heizleiter u. a. m., erheblich verringert werden. Der Strahlengang entspricht dem Prinzip von *Seemann-Bohlin*¹⁹ in seiner intensitätsstärksten Ausführungsform, in der nicht die schlitzförmige Eintrittsblende, sondern der Röhrenbrennfleck selbst am Fokussierungskreis liegt. Damit Verfälschungen der Linienprofile durch Korngrößen- und Textureffekte nicht unbemerkt bleiben und damit weiter-

hin alle Röntgeninterferenzen im nutzbaren Glanzwinkelbereich gleichzeitig verfolgt werden können, und zwar auch dann, wenn die Linienlagen zunächst unbekannt sind, werden zur Registrierung der Reflexe Filme benutzt. Dies hat gegenüber der Messung der Interferenzen nacheinander, wie sie bei einem Zählrohr notwendig erfolgen muß, den weiteren Vorteil, daß Temperaturschwankungen während des Versuchs grundsätzlich in Kauf genommen werden können, da sie sich auf die Profile aller Linien in entsprechender Weise auswirken, so daß die der Kristallsymmetrie entsprechenden zahlenmäßigen Zusammenhänge zwischen den Glanzwinkeln der Reflexe erhalten bleiben. Gerade dies ist für die Untersuchung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ von besonderer

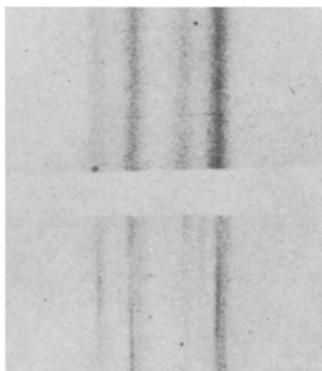


Abb. 2. α_1 — α_2 -Doublets der Interferenzen $(0\ 1\ \bar{1}\ \bar{0})$ (links) und $(1\ 1\ \bar{2}\ 9)$ (rechts) von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ohne (oben) und mit (unten) Probendrehung. Vergrößerung 2 : 1

Bedeutung. Die Erhitzung der Probe erfolgt durch Widerstandsheizleiter aus Molybdänblech, die an die wassergekühlten Kupfer-Stromzuführungen geklemmt sind, wobei durch Strahlenschutzbleche die seitliche Wärmeabgabe verringert wird. Wenn der Filmwagen zur Seite gefahren ist, kann die Temperatur der Probe durch ein Schauglas pyrometrisch gemessen werden; unmittelbar unter der Probe befindet sich die Lötstelle eines Thermoelements, so daß dort während der gesamten Versuchsdauer eine Temperaturmessung möglich ist. Es können Filme für etwa 20 Aufnahmen eingelegt werden.

Hochtemperatur-Aufnahmen von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Cr_2O_3

Die Untersuchung wurde an einem ebenen Tiegelboden aus Schmelzkorund (Analyse: 0,5% Si; 0,4% Mg; 0,03% Cr; 0,005% Mn; < 0,005% Fe) unter Verwendung von Molybdänblech als Heizleiter ausgeführt. Die Probentemperatur wurde pyrometrisch festgestellt, wozu vor und nach der Beugungsaufnahme zunächst als Bezugswert die Heizleitertemperatur ermittelt und danach unter Beibehaltung der sonstigen Versuchsbedingungen die Probe gegen ein Graphitplättchen ausgetauscht wurde, so daß nun die Temperaturen von Heizleiter und Probe einander zugeordnet werden konnten. In den *Seemann—Bohlin*-Aufnahmen

(CrK-Strahlung, 25 kV, 19 mA, 10 Min. Belichtungsdauer, 770 Torr He) entsprach 1 cm Filmlänge einem Grad in ϑ . Zur Eichung der Winkel dienten die Lagen der (*hkl*)-Reflexe in den Raumtemperaturaufnahmen als Bezugswerte. Die in den Hochtemperaturaufnahmen durch die Änderung der Probenlage bedingte Linienverschiebung $\Delta \vartheta$ (s. Tab. 1) wurde nach der Gleichung

$$s = r \cdot \frac{\sin 2\delta}{\sin(2\delta - \alpha)}$$

Tabelle 1. Auswertung eines *Seemann—Bohlin*-Films von α -Al₂O₃, bei $1660 \pm 30^\circ \text{C}$ aufgenommen. CrK-Strahlung, 25 kV, 19 mA, 10 Min. belichtet

<i>hkl</i>	ϑ unkorrr. CrK α_1	$\Delta \vartheta^*$	ϑ korrr. CrK α_1	$\sin^2 \vartheta$ korrr. CrK α_1	$\vartheta \sin^2$ bar. CrK α_1	$\Delta \sin^2 \vartheta$ in Teilen auf 10000
011 $\bar{4}$	26,47	0,30	26,17	0,1945	0,1957	+ 60
11 $\bar{2}$ 0	28,58	0,28	28,30	0,2248	0,2253	+ 22
11 $\bar{2}$ 3	33,01	0,24	32,77	0,2929	0,2931	+ 6,7
02 $\bar{2}$ 4	40,66	0,21	40,45	0,4210	0,4209	+ 2,5
11 $\bar{2}$ 6	45,00	0,19	44,81	0,4967	0,4965	— 4
01 $\bar{1}$ 8	48,48	0,18	48,30	0,5575	0,5573	— 3,5
21 $\bar{3}$ 4	53,67	0,16	53,51	0,6464	0,6463	— 1,6
30 $\bar{3}$ 0	55,47	0,16	55,31	0,6761	0,6760	— 1,5
01 $\bar{1}$ ($\bar{1}$ 0)	65,67	0,13	65,54	0,8285	0,8285	0
11 $\bar{2}$ 9	66,21	0,13	66,08	0,8356	0,8356	0
2240	71,80	0,12	71,68	0,9012	0,9013	+ 1,0

$$\frac{\lambda^2}{3a^2} = 0,0751$$

$$\frac{\lambda^2}{4c^2} = 0,007534$$

$$a = 4,8234 \pm 0,0003 \text{ \AA}, \quad c = 13,1893 \pm 0,0007 \text{ \AA}, \quad c/a = 2,7344 \pm 0,0003.$$

* Verschiebung der angestrahlten Probenfläche beim Aufheizen um $r = 0,17$ cm führt zu den Glanzwinkelkorrekturen $\Delta \vartheta$.

korrigiert, wobei die Probenverschiebung so gewählt wurde, daß beste Übereinstimmung der $\sin^2 \vartheta$ -Werte erzielt wurde (r ... durch Anhebung der Probe bedingte Verschiebung der bestrahlten Probenfläche in Richtung auf das Röntgenrohr; $\alpha = 26,6^\circ$... Winkel zwischen einfallendem Röntgenstrahl und Probenfläche; s ... Verschiebung der Linien am Film). Als Beispiel ist die *Seemann—Bohlin*-Aufnahme bei 1660°C in Tab. 1 zahlenmäßig ausgewertet. Man erkennt, daß die der Glanzwinkelberechnung zugrunde gelegten Gitterkonstanten sich mit den Versuchsergebnissen in sehr guter Übereinstimmung befinden,

Tabelle 2. Gitterkonstanten und Achsenverhältnis von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Temp., [°C]	c , Å	a , Å	c/a
30 — 5	12,9866 ± 0,0007	4,7558 ± 0,0003	2,7307 ± 0,0003
1150 ± 20	13,1195 ± 0,0007	4,8006 ± 0,0003	2,7329 ± 0,0003
1450 ± 20	13,1596 ± 0,0007	4,8146 ± 0,0003	2,7333 ± 0,0003
1660 ± 30	13,1893 ± 0,0007	4,8234 ± 0,0003	2,7344 ± 0,0003

Tabelle 3. Lineare Ausdehnung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in %

		1150 ± 20° C	1450 ± 20° C	1660 ± 30° C
30 — 5° C	$\Delta a/\bar{a}$	0,94	1,22	1,40
	$\Delta c/\bar{c}$	1,02	1,32	1,55
1150 ± 20° C	$\Delta a/\bar{a}$		0,29	0,47
	$\Delta c/\bar{c}$		0,31	0,53
1450 ± 20° C	$\Delta a/\bar{a}$			0,18
	$\Delta c/\bar{c}$			0,23

Tabelle 4. Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in a - und c -Richtung

	$\alpha \cdot 10^6$	1150 ± 20° C	1450 ± 20° C	1660 ± 30° C
30 — 5° C	α_a	8,37	8,61	8,61
	α_c	9,09	9,32	9,50
1150 ± 20° C	α_a		9,70	9,29
	α_c		10,17	10,41
1450 ± 30° C	α_a			8,71
	α_c			10,71

Tabelle 5. Gitterkonstanten und Achsenverhältnis von Cr_2O_3

Temp., [°C]	c , Å	a , Å	c/a
25	13,589 ± 0,002	4,9590 ± 0,0005	2,7403 ± 0,0007
1070 ± 20	13,680 ± 0,002	4,9999 ± 0,0005	2,7361 ± 0,0007
1470 ± 20	13,731 ± 0,002	5,0191 ± 0,0005	2,7358 ± 0,0007
1670 ± 30	13,765 ± 0,002	5,0324 ± 0,0008	2,7353 ± 0,0008

deren Grad aus der letzten Spalte abschätzbar ist. Die Gitterkonstanten und die Achsenverhältnisse c/a enthält Tab. 2, weiterhin sind die Werte für die lineare Ausdehnung in Tab. 3 und die Ausdehnungskoeffizienten in beiden Achsenrichtungen in Tab. 4 wiedergegeben. Die Fehlergrenzen der Temperaturangaben sind weniger als Schwankungen während des Versuchs, sondern vorwiegend als Fehler der pyrometrischen Temperaturmessung zu verstehen. Die Fehler der Gitterkonstanten entsprechen Temperaturunsicherheiten von etwa $\pm 8^\circ$ und liegen somit deutlich niedriger. Das Ergebnis zeigt zweifelsfrei, daß die c -Achse um etwa 10% stärker als die a -Achse wächst.

Tabelle 6. Lineare Ausdehnung von Cr_2O_3 in %

		1070 \pm 20° C	1470 \pm 20° C	1670 \pm 30° C	
25	° C	$\Delta a/\bar{a}$	0,82	1,21	1,47
		$\Delta c/\bar{c}$	0,67	1,04	1,29
1070 \pm 20° C		$\Delta a/\bar{a}$	0,38		0,65
		$\Delta c/\bar{c}$		0,37	0,62
1470 \pm 20° C		$\Delta a/\bar{a}$		0,27	
		$\Delta c/\bar{c}$			0,25

Tabelle 7. Ausdehnungskoeffizienten von Cr_2O_3 in a - und c -Richtung

		$\alpha \cdot 10^6$	1070 \pm 20° C	1470 \pm 20° C	1670 \pm 30° C
25	° C	α_a	7,85	8,34	8,93
		α_c	6,38	7,20	7,82
1070 \pm 20° C		α_a		9,75	10,80
		α_c		9,30	10,32
1470 \pm 30° C		α_a			13,30
		α_c			12,40

Die Untersuchung am Chrom(III)-Oxid (Fa. Merck; „ Cr_2O_3 wasserfrei“: Chlorid 0,01%, Sulfat 0,01%, Pb 0,002%, Fe 0,02%, wasserlös. Anteile 0,8%) unterschied sich von der des α - Al_2O_3 nur dadurch, daß die pyrometrische Temperaturmessung unmittelbar gegen Cr_2O_3 erfolgte, das auf einer dicht gesinterten Korundscheibe lag, und nicht mittelbar über Graphit als Eichsubstanz. Die Gitterkonstanten (Tab. 5) streuen etwas mehr als bei α - Al_2O_3 , was auf die pulvrige Beschaffenheit der Probe zurückzuführen sein könnte. Wegen der kurzen Belichtungszeit (10 Min.) störte die erhebliche Verdampfung der Probe nicht. Die Lichtstärke unserer Versuchsanordnung wird daran deutlich, daß *Brooksbank* und *Andrews*¹⁸, die mit einer Hochtemperaturkammer vom Typ „Uni-

cam S. 150“ bei höchstens 700°C arbeiteten, 4 Stdn. und damit 24mal so lange belichten mußten.

Die Übereinstimmung der Werte für die Ausdehnungskoeffizienten (Tab. 7) ist zufriedenstellend, insbesondere ist klar erkennbar, daß sie mit der Temperatur steigen. Die Angaben von *Brooksbank* und *Andrews*¹⁸ stimmen für die *c*-Achse im Rahmen der Meßgenauigkeit mit $\alpha_c = (6,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$ [Grad⁻¹] überein, hingegen liegt ihr Ergebnis für die *a*-Achse mit $\alpha_a = (8,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$ [Grad⁻¹] etwas höher. Letzteres hängt offenbar mit dem von diesen Autoren beschriebenen anomalen Verlauf der *a*-Werte zusammen, deren Steigung mit der Temperatur sinkt. Für den in dieser Arbeit untersuchten Temperaturbereich konnte ein entsprechendes Verhalten nicht beobachtet werden.

Mein bester Dank für wertvolle Hilfe gilt Fr. *M. Barkei* für die sorgfältige und überlegte Anfertigung der umfangreichen Konstruktionszeichnungen der Kamera und den Herren *G. Klages* und *J. Gohlke* für ihre Mühe bei den oft schwierigen Planungen zur Ausführung der Konstruktionswünsche in den Werkstätten unseres Instituts.

Literatur

- ¹ *H. P. Kirchner, R. M. Gruver* und *R. E. Walker*, *J. Amer. Ceram. Soc.* **51** (5), 251 (1968); *H. P. Kirchner* und *R. M. Gruver*, *U. S. Govt. Res. Dev. Rep.* **68** (2), 77 (1968).
- ² *I. I. Vishnevski* und *V. M. Skripak*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **2**, 1820 (1966).
- ³ *Ch. Marcilly* und *J. Villaine*, *C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci., Ser. A*, **B 265** B, 367 (1967); *J. Graham*, *Phys. Chem. Solids* **17**, 18 (1960).
- ⁴ *P. Brenner*, Dissertation Bonn (1962).
- ⁵ *O. Schmitz-duMont* und *D. Reinen*, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **63**, 978 (1959).
- ⁶ *H. Saalfeld*, *Z. Krist.* **120**, 342 (1964).
- ⁷ *A. Knappwost* und *W. Gunsser*, *Z. Physikal. Chem. [N. F.]* **21**, 305 (1959).
- ⁸ *H. V. Hart* und *H. G. Drickamer*, *J. Chem. Phys.* **43**, 2265 (1965); *J. H. Gieske* und *G. R. Barsch*, *Phys. Status Solidi* **29** (1), 121 (1968).
- ⁹ *G. K. Lewis* und *H. G. Drickamer*, *J. Chem. Phys.* **45**, 224 (1966).
- ¹⁰ *J. B. Austin*, *J. Amer. Ceram. Soc.* **14**, 795 (1931); *W. Büssem*, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **16**, 381 (1935); *A. S. Creamer*, *U. S. Natl. Bureau Stand., Record Notebook*, S. 113 (1944); *R. F. Geller* und *P. J. Yavorski*, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **35**, 87 (1945); *S. S. Sharma*, *Proc. Indian Acad. Sci. A* **33**, 245 (1951); *F. H. Mauer* und *L. H. Bolz*, *WADC Tech. Rept.* 55—473, 57 (1955); 55—473 Suppl., Nr. 1, 47 (1957); *L. H. Rachal*, *Memorandum Nr. 2987*; *Atomic Internatl.* (Aug. 1958).
- ¹¹ *W. J. Campbell* und *C. Grain*, *U. S. Dept. Interior, Bur. Mines Rept. Investig.* 5757, 1—16 (1961).
- ¹² *D. K. Smith*, *Norelco Reporter* **10**, 19 (1963).
- ¹³ *N. A. Shalnikova* und *Y. A. Yakovlev*, *Kristallografiya* **1**, 531 (1956); *D. J. Klein*, *NAA-SR-2542, Atomic Internatl., Canoga Park, Calif.* **24** (1958).

- ¹⁴ *R. J. Beals* und *R. L. Cook*, J. Amer. Ceram. Soc. **40**, 279 (1957).
- ¹⁵ *T. H. Nielsen* und *M. H. Leipold*, J. Amer. Ceram. Soc. **46**, 381 (1963).
- ¹⁶ *F. Gambey* und *G. Chaudron*, Chim. et. Ind. **25**, Sond. Nr. 453/54 (1931).
- ¹⁷ *G. R. Rigby*, *G. H. B. Lovell* und *A. T. Green*, Brit. Ceram. Soc. **45**, 137 (1946).
- ¹⁸ *D. Brooksbank* und *K. W. Andrews*, J. Iron Steel Inst. **206**, 595 (1968).
- ¹⁹ Siehe z. B.: *H. Halla* und *H. Mark*, Röntgenographische Untersuchung von Kristallen, S. 184. Leipzig: Barth. 1937; *R. Glocker*, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, S. 171. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer. 1958.