

Thermodiffusion in binären metallischen Mischphasen

II. Messungen an einigen Phasen des Systems Kupfer-Zinn

Von H. G. FELLER, H. WEVER und CHR. WILK

Aus dem Institut für Metallkunde der Technischen Universität Berlin
(Z. Naturforschg. 18a, 1225—1235 [1963]; eingegangen am 4. September 1963)

Im System Kupfer—Zinn wurden die γ -Phase (β -Messingtyp), δ -Phase (γ -Messingtyp) und ε -Phase (ε -Messingtyp) sowie eine Reihe von heterogenen Gemengen dieser Phasen untereinander bzw. mit dem α -Randmischkristall auf ihr Verhalten beim Glühen im Temperaturgefälle geprüft. Erwartungsgemäß zeigen sich Längen- und Konzentrationsänderungen. Die Längenänderungen haben, bedingt durch eine sprunghafte Veränderung der Beweglichkeit beider Komponenten, ihren Maximalwert an der Phasengrenze. Sie streben, ebenso wie der Konzentrationsverlauf einem stationären Zustand zu, bei dem Zweiphasengebiete verschwinden.

Aus den Ergebnissen läßt sich für Kupfer in der δ -Phase eine Transportwärme Q_{Cu}^* von 75 cal/Mol abschätzen. In der γ -Phase beträgt Q_{Cu}^* für 18 At.-Proz. Zinn ca. 2,1 kcal/Mol und ist konzentrationsabhängig. Der Transport erfolgt zum heißen Probenende.

Die Ergebnisse lassen sich bei Annahme eines Leerstellenmechanismus nur verstehen, wenn in beiden Phasen das Kupfer eine ungewöhnlich große Wanderungsentropie aufweist.

Einige Beobachtungen deuten auf das stationäre Auftreten von Leerstellen im Nichtgleichgewicht hin

In einer vorangegangenen Arbeit¹ (im folgenden mit I bezeichnet) sind die Thermodiffusionserscheinungen in metallischen Mischphasen vom theoretischen Standpunkt behandelt worden. Hier soll nun von einigen Experimenten an Legierungen und Phasen des Systems Kupfer—Zinn berichtet und der Versuch gemacht werden, die Ergebnisse an Hand der theoretischen Überlegungen zu verstehen.

Bringt man eine Legierung einheitlicher Zusammensetzung in ein Temperaturgefälle, so wird ein mit Thermodiffusion bezeichneter Transportvorgang ausgelöst. Es werde angenommen, daß der Transport über einen Leerstellenmechanismus erfolgt und ein thermisches Leerstellengleichgewicht vorliegt. Die Thermodiffusion hat Dimensions- und Konzentrationsänderungen zur Folge. Zwei typische Temperaturverteilungskurven zeigen die Abb. 1 a und 1 c; im Fall 1 a liegt ein zur Mitte symmetrisches, im Fall 1 c ein einseitiges Temperaturgefälle vor. Betrachten wir zunächst die im Temperaturgefälle auftretenden Längenänderungen bei konstantem Querschnitt. Man stellt sie zweckmäßig so dar, daß man die Wanderungsgeschwindigkeit v einer Markierung (etwa in μ /Tag) gegen die Ortskoordinate x aufträgt. Die Markierungen sind fest mit dem Gitter verbunden, d. h. sie repräsentieren ein gitterfestes Bezugssystem. Dieses bewegt sich relativ zum Endpunktsystem (I).

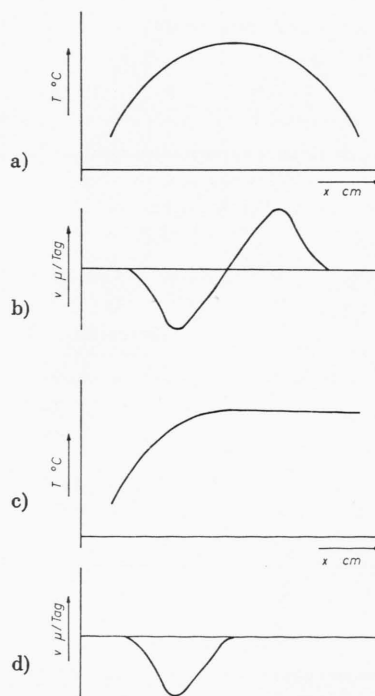


Abb. 1. Temperaturverlauf und Wanderungsgeschwindigkeiten von Markierungen bei einer einphasigen Legierung für den Fall eines Materiestromes zu höheren Temperaturen. a) Symmetrischer Temperaturverlauf. b) Wanderungsgeschwindigkeiten von Markierungen bei symmetrischem Temperaturverlauf. c) Asymmetrischer Temperaturverlauf. d) Wanderungsgeschwindigkeiten von Markierungen bei asymmetrischem Temperaturverlauf.

¹ H. WEVER, Z. Naturforschg. 18a, 1215 [1963]; voranste-hend.



Endpunktsystem und gitterfestes Bezugssystem fallen zusammen, wenn kein gemeinsamer Materiestrom J (siehe I) vorhanden ist. Das ist einmal in Probenbereichen mit verschwindender Beweglichkeit der Atome der Fall, d. h. in kalten Probenanteilen, zum anderen auch dort, wo der Temperaturgradient Null wird und damit die treibende Kraft verschwindet. Das ist bei einer symmetrischen Temperaturverteilung in der Probenmitte, bei einer unsymmetrischen unter Umständen im heißen Probenende erfüllt. Markierungen in diesen Bereichen können also als Bezugsmarkierungen dienen.

In den Abb. 1 b und 1 d ist der zu erwartende Verlauf der Markierungswanderung mit einer Markierung im kalten Probenende als Bezugsmarkierung aufgetragen. Eine Verschiebung der Markierungen zum kalten Ende kommt durch einen Materiestrom zum heißen Ende zustande.

Die beiden Flächenhälften unter den Kurvenzügen in Abb. 1 b sind gleichgroß. Für ihre Fläche F gilt:

$$F = \int_0^{x_m} v \, dx, \quad (1)$$

(x_m = Ortskoordinate der Maximaltemperatur).

Ist v die Relativgeschwindigkeit der beiden Bezugssysteme, so gilt nach (I) für eine binäre Legierung:

$$v = -J = (D_1 - D_2) m \left(\frac{\partial N_1}{\partial x} \right)_t - \frac{1}{R T^2} (N_1 D_1 Q_1^* + N_2 D_2 Q_2^*) \frac{dT}{dx}, \quad (2)$$

$$m = \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln N} \right)_T = \text{thermodynamischer Faktor,}$$

D_1 und D_2 = partielle Diffusionskoeffizienten,

N_1 und N_2 = Molenbrüche } der beiden
 Q_1^* und Q_2^* = Transportwärmen } Komponenten

dT/dx sei zeitlich konstant, $(\partial N_1 / \partial x)_t$ ändert sich im Laufe der Zeit t , bis ein stationärer Zustand erreicht ist.

Für ein Reinetall läßt sich F berechnen:

$$F = - \frac{D_0 Q}{Q^*} \left[\exp \left(- \frac{Q}{R T_{\max}} \right) - \exp \left(- \frac{Q}{R T_{\min}} \right) \right], \quad (3)$$

wenn man annimmt, daß die Temperaturabhängigkeit von Q^* gegen die Exponentialfunktion zu vernachlässigen ist. Q ist die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion, T_{\max} die in der Probenmitte auftretende Maximaltemperatur und T_{\min} die Temperatur der kalten Probenenden. — Bei Legierungen kommt ein zunächst zeitabhängiger Term hinzu, der

durch das sich aufbauende Konzentrationsgefälle hervorgerufen wird. Erst nach Einstellung eines stationären Konzentrationsverlaufs wird auch er zeitlich konstant. F ist in allen Fällen unabhängig vom speziellen Temperaturverlauf.

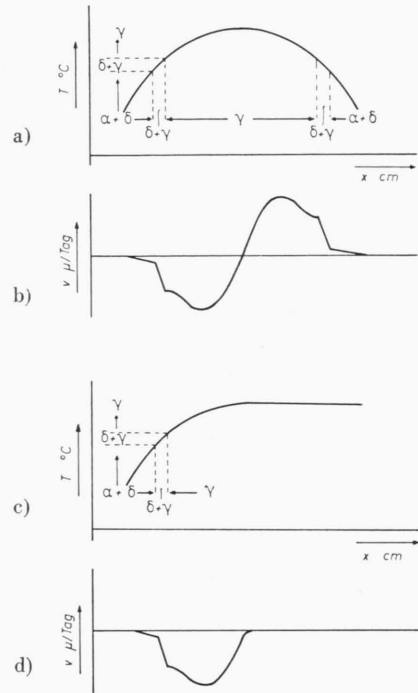


Abb. 2. Temperaturverlauf und Wanderungsgeschwindigkeiten von Markierungen bei einer Legierung, die im betrachteten Temperaturbereich mehrphasig auftritt. a) Symmetrischer Temperaturverlauf. Phasengrenzen bei Versuchstemperatur. b) Wanderungsgeschwindigkeiten von Markierungen bei symmetrischem Temperaturverlauf. c) Asymmetrischer Temperaturverlauf. Phasengrenzen bei Versuchstemperatur. d) Wanderungsgeschwindigkeiten von Markierungen bei asymmetrischem Temperaturverlauf.

Häufig wandelt sich eine Legierung beim Erhitzen um. Das hat bei einem Thermodiffusionsversuch die Folge, daß eine zunächst einheitliche Probe im Temperaturgefälle in verschiedenen Abschnitten verschiedene Phasen aufweist. In Abb. 2 ist das angedeutet und gleichzeitig sind wieder die zugehörigen Idealcurven für die Wanderungsgeschwindigkeiten von Markierungen aufgezeichnet. Die Beweglichkeiten können in den einzelnen Phasen sehr unterschiedlich sein. Damit ändert sich die Geschwindigkeit der Markierungswanderung beim Übergang von der einen zur anderen Phase sprunghaft. Neben der reinen Phase liegen bei Versuchsbeginn heterogene Bereiche vor. In diesen kommen in einem binären Sy-

stem beide Phasen nebeneinander vor. In einem solchen Probenstück ergibt sich eine etwa lineare Änderung der Markierungsgeschwindigkeiten mit der Ortskoordinate.

Wenden wir uns nun den Konzentrationsänderungen zu. Für sie gilt nach (1):

$$J_1 = -D \left(\frac{\partial N_1}{\partial x} \right)_t + \frac{N_1 N_2}{R T^2} (D_1 Q_1^* - D_2 Q_2^*) \frac{dT}{dx}. \quad (4)$$

Hierin ist $D = m(N_2 D_1 + N_1 D_2)$ der gemeinsame Diffusionskoeffizient.

Wir gehen von einer homogenen Anfangskonzentration aus. Die Thermodiffusion führt zu einer Entmischung. Im Laufe der Zeit stellt sich eine stationäre Konzentrationsverteilung ein, für die gilt:

$$\frac{dN_1}{d(1/T)} = - \frac{N_1 N_2}{R} \left[\frac{D_1 Q_1^* - D_2 Q_2^*}{D} \right]. \quad (5)$$

Der Klammerausdruck in (5) ist wenig temperaturabhängig und $N_1 N_2$ im mittleren Konzentrationsgebiet etwa konstant. Im Konzentrationsrandgebiet nähert sich N_2 eins. Es muß dann dN_1 durch $d \ln N_1$ ersetzt werden und $N_1 N_2$ fortfallen. Man entnimmt (5), daß der Konzentrationsverlauf im stationären Zustand bei linearem Temperaturverlauf mit sinkender Temperatur steiler wird. Andererseits nimmt mit sinkender Temperatur die Einstellungsgeschwindigkeit des stationären Zustandes ab, so daß sich der Ort des maximalen Konzentrationsgradienten mit wachsender Versuchsdauer zu tieferen Temperaturen verschieben sollte.

Für eine Betrachtung der Verhältnisse in einer homogenen Legierung, die im Temperaturgefälle in bestimmten Temperaturbereichen in mehrere Phasen zerfällt, ersetzt man zweckmäßig das Konzentrationsgefälle unter Fortlassung des thermodynamischen Faktors durch das Aktivitätsgefälle. In einem mehrphasigen Gebiet ist für jede Temperatur die Aktivität aller Partner in den einzelnen Phasen gleich, d. h. es kann sich kein Aktivitätsgefälle aufbauen. Folglich verschwindet in einem solchen Fall Term 1 von (4) und damit die Gegenkraft für eine Thermodiffusion, d. h. dieses Gebiet wird im Temperaturgefälle abgebaut und ist im stationären Fall nicht mehr vorhanden. Es grenzen dann nur homogene Phasen aneinander. An der Phasengrenze erhält man einen Konzentrationsprung. Das Übergangsgebiet zwischen beiden Phasen dehnt sich nur über wenige Gitterebenen aus, d. h. man kann den Bereich um die Phasengrenze in erster Näherung als isotherm ansehen. Dann muß die Aktivität der Legierungspartner für aneinandergrenzende Phasen auch hier

gleich sein. Gleicher Aktivität entspricht in diesem Fall eine unterschiedliche Konzentration. Das Verhältnis beider Konzentrationen kann man bei binären Legierungen dem Zustandsdiagramm entnehmen.

An der Phasengrenze ändert sich auch der Klammerausdruck in (4) sprunghaft. Sein Vorzeichen bestimmt die Richtung der Entmischung. Es kann sich auch an dieser Stelle umkehren.

Experimentelles

Die Versuche wurden mit rohrförmigen Proben durchgeführt, die einen Außendurchmesser von 5 mm und einen Innendurchmesser von 3 mm hatten. Diesen Proben schleift man eine achsparallele Fläche an und bringt eine Reihe von Mikrohärteeindrücken als Markierungen auf.

Ein Temperaturgefälle kann auf drei Arten erzeugt werden:

- durch einseitige indirekte Heizung der Probe und Kühlen des anderen Probenendes;
- durch indirektes Heizen der Probenmitte und Kühlen beider Probenenden;
- durch Heizen der Probe mittels direkten Stromdurchgang und Kühlen beider Probenenden.

Alle drei Verfahren wurden verwendet und miteinander verglichen. So zeigt Abb. 3 eine Apparatur zur Erzeugung eines Temperaturgradienten bis zu 150 °C/cm mit Hilfe eines elektrischen Ofens. Eine Seite der Probe

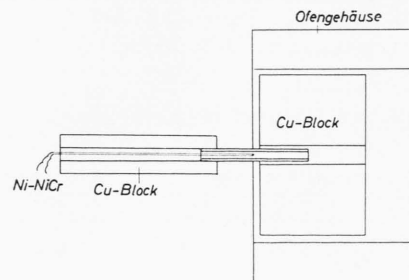


Abb. 3. Apparatur zur Erzeugung eines asymmetrischen Temperaturgradienten bis 150 °C/cm.

ist in einem wassergekühlten Kupferblock gehalten, die andere kann sich in einem beheizten Kupferblock frei bewegen. Ein verschiebbares Thermoelement gestattet die Temperaturmessung an jeder beliebigen Probenstelle. Das Temperaturgefälle läßt sich durch Verändern des Abstandes zwischen heißem und kaltem Block variieren. Die ganze Anordnung kann unter einem beliebigen Schutzgas betrieben werden.

Einen anderen Aufbau zeigt Abb. 4. Diese Apparatur dient bevorzugt zur Erzeugung eines Temperaturgradienten bis zu etwa 300 °C/cm durch direkten Stromdurchgang. Die Probe kann aber auch mit Hilfe einer Wolframspirale indirekt aufgeheizt werden. In beiden Fällen ergibt sich eine symmetrische Temperaturverteilung. Ein induktiver Aufnehmer (f) gestattet die Gesamtlängenänderungen der Probe während des Ver-

suchs registrierend zu verfolgen. Die Probenmaximaltemperatur und das Temperaturgefälle lassen sich auf $\pm 1^\circ\text{C}$ konstant halten. Dazu ist es erforderlich, den Stromdurchgang zu regeln, die Eingangsspannung auf $\pm 0,1\%$ konstant zu halten und die Druckschwankungen im Kühlwassernetz mittels eines Druckminderers auszugleichen. Über experimentelle Einzelheiten ist bereits an anderer Stelle ausführlich berichtet worden².

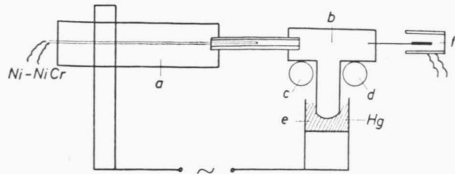


Abb. 4. Apparat zur Erzeugung eines symmetrischen Temperaturgradienten bis 300°C/cm .

Ergebnisse

In Tab. 1 sind die wichtigsten Daten und Meßergebnisse einer Auswahl der gut auswertbaren Versuchsproben zusammengestellt. Dem Zustandsdiagramm (Abb. 5) entnimmt man die zu den einzelnen Legierungen gehörenden intermetallischen Phasen³:

β -Phase, β -Messing-Typ, statistische Atomverteilung, $a = 3,020 \text{ \AA}$.

γ -Phase, β -Messing-Typ, geordnete Atomverteilung, a zwischen $3,020$ und $3,0588 \text{ \AA}$.

δ -Phase, γ -Messing-Typ, geordnete Atomverteilung, $a = 17,915 \text{ \AA}$.

ϵ -Phase, ϵ -Messing-Typ, hexagonal dichteste Packung, 32 Atome in der Zelle; $a_1 = a_2 = 2,586 \text{ \AA}$, $a_3 = 4,3281 \text{ \AA}$; mit steigender Temperatur wird die Zelle orthorhombisch verzerrt.

ζ -Phase, trigonal gedehnte, kubisch-raumzentrierte Struktur mit einer Lücke auf 27 Atome. Ähnlich γ -Messing-Typ. Geordnet.

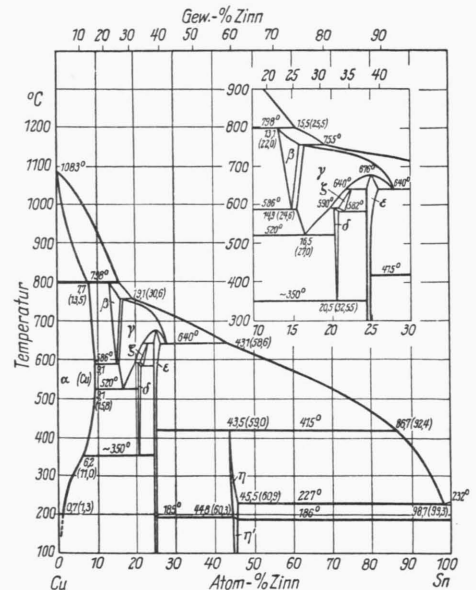


Abb. 5. Zustandsdiagramm Kupfer—Zinn. (Nach HANSEN—ANDERKO⁷.)

Probe Nr.	Gew.- Proz.	Atom- Proz.	Temp. max.	Zeit- dauer	Heizung dir. ind.	Δx an den Phasengrenzen Mittelwert μ	Δx Gesamtverläng. bzw. Verkürzung in der Phase μ	Abb.
	Sn	Sn	°C	h	Hz			
R 2	24,5	14,8	730	11,5	50	— 12	+ 22	7, 18, 19
R 3	24,5	14,8	730	50	50	— 43	+ 70	
X 5	29	18,0	675	31	50	— 30	+ 29	
X 6	29	18,0	675	31	200	— 32	+ 20	6
X 7	29	18,0	675	31	X	— 30	+ 50	6
X 14	29	18,0	675	11,5		50	— 13	
X 15	29	18,0	675	11,5	X	— 11	+ 7	
X 17	29	18,0	675	11,5		200	— 12	+ 30
X 20	29	18,0	675	70	50	nur Photographie		13, 14, 15
X 21	29	18,0	675	70	50	— 85	+ 109	6
S 1	32,6	20,6	575	79	50	—	\pm 15	9
S 3	32,7	20,6	600	45	50	— 15	+ 30	8, 16, 17
B 5	32,6	20,6	675	6	200	— 9	— 3	
Y 1	35	22,4	675	25	50	— 50	+ 150	
Y 4	35	22,4	675	45	50	— 68	+ 207	9
T 1	38	24,7	655	60	50	—	\pm 31	
T 2	38	24,7	670	8	50	—	\pm 10	
A 1	32,6	20,6	615	70	X	— 30		10
A 2	29	18,0	630	70				

Tab. 1. Meßergebnisse. Der Temperaturverlauf ist innerhalb der einzelnen Gruppen der gleiche.

² H. G. FELLER u. H. WEVER, Metall 17, 414 [1963].

³ H. KNÖDLER, Dissertation, Universität Saarbrücken 1958.

a) Längenänderungen

Die Abb. 6–10 zeigen einige wesentliche Versuchsergebnisse. Die Darstellung entspricht Abb. 1 bzw. 2. Die zunächst einheitlich heterogenen Proben wandeln sich im Temperaturgefälle in bestimmten Temperaturbereichen in andere Phasen um. Bei der Auftragung des Temperaturverlaufs sind in diesem Fall die einzelnen Phasenbereiche eingezeichnet. Da im Laufe des Versuchs Konzentrationsänderungen auftreten (siehe unten), gelten die Angaben nur für den Versuchsbeginn.

In Abb. 6 sind die Ergebnisse für einige Proben gleicher Konzentration zusammengestellt, die den verschiedensten Versuchsbedingungen unterworfen waren. Das Versuchsergebnis ist bei allen nahezu dasselbe. Insbesondere indirekte Heizung und direkter Stromdurchgang sowie eine Änderung der Frequenz (solange kein Gleichstrom verwendet wird!) liefern dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit der Mar-

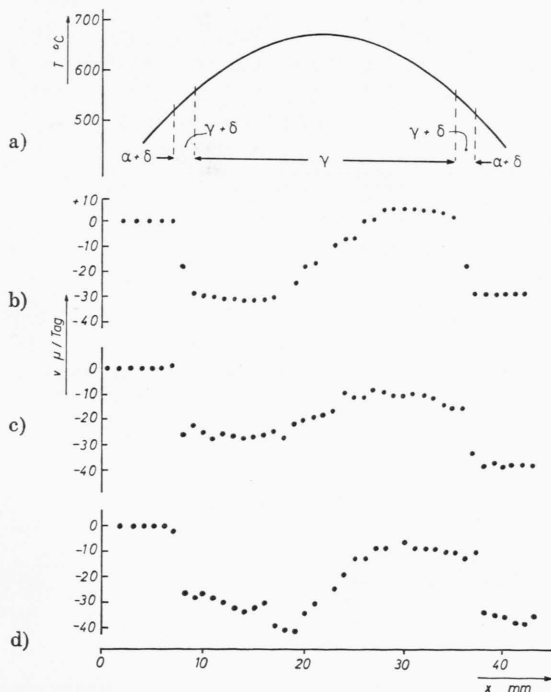


Abb. 6. Temperaturverlauf und Ergebnisse an Proben gleicher Konzentration (18 Atom-Proz.) unter verschiedenen Versuchsbedingungen. a) Temperaturverlauf. b) Markierungswanderung. Versuchsbedingungen: direkte Heizung, Wechselstrom 50 Hz, 31 h (Probe X 5). c) Markierungswanderung. Versuchsbedingungen: direkte Heizung, Wechselstrom 200 Hz, 31 h (Probe X 6). d) Markierungswanderung. Versuchsbedingungen: indirekte Heizung, 11,5 h (Probe X 15).

kierungen. Damit ist eine früher versuchte Deutung⁴ ähnlicher Ergebnisse als Überföhrungseffekt nicht mehr haltbar. Der auch damals schon diskutierte Thermoeffusionseffekt war zu klein abgeschätzt worden, was sich daraus erklärt, daß es sich um die erste Beobachtung dieser Erscheinung handelte und es noch keinerlei Anhaltspunkte gab.

In Abb. 7 sind die Ergebnisse für Proben mit 14,8 Atom-Proz. Zinn (β -Phase) und 18 Atom-Proz. Zinn (γ -Phase) einander gegenübergestellt. Abb. 8

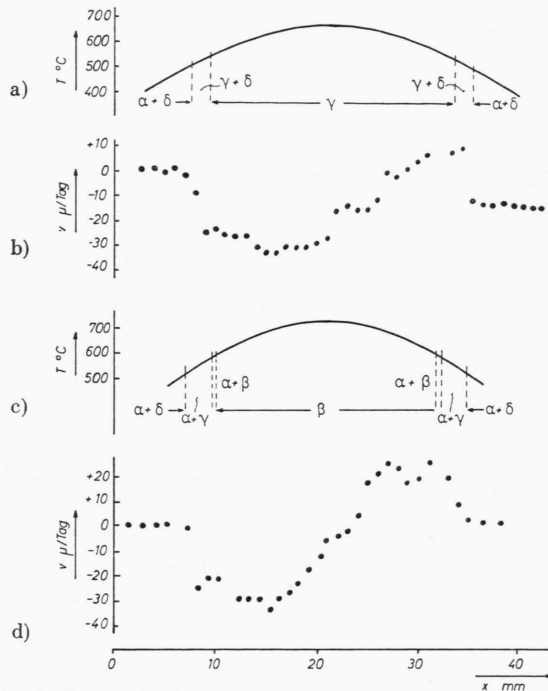


Abb. 7. Temperaturverlauf und Ergebnisse an Proben aus der β - und γ -Phase Cu/Sn. a) Temperaturverlauf. b) Markierungswanderung. Versuchsbedingungen: direkte Heizung, Wechselstrom 50 Hz, 31 h, 18 Atom-Proz. Sn (Probe X 5). c) Temperaturverlauf. d) Markierungswanderung. Versuchsbedingungen: direkte Heizung, Wechselstrom 50 Hz, 50 h, 14,8 Atom-Proz. Sn (Probe R 3).

zeigt dieselben Ergebnisse für 22,4 Atom-Proz. Zinn (γ -Phase). Bei dieser Konzentration findet man eine positive Gesamtlängenänderung und einen bemerkenswert großen Effekt. In Abb. 9 sind die Verhältnisse für die reinen Phasen ϵ und δ dargestellt. Man sieht, daß der Effekt in den ϵ - und δ -Phasen sehr viel kleiner ist als in der γ -Phase. Abb. 10 zeigt die Markierungswanderung für 20,6 Atom-Proz. Zinn bei einem einseitigen Temperaturgefälle.

Die in den Abb. 6–8 dargestellten Proben von einheitlicher Ausgangskonzentration werden im Temperaturgefälle zu Beginn des Versuchs in bestimm-

⁴ H. WEVER, Z. Elektrochemie **63**, 921 [1959].

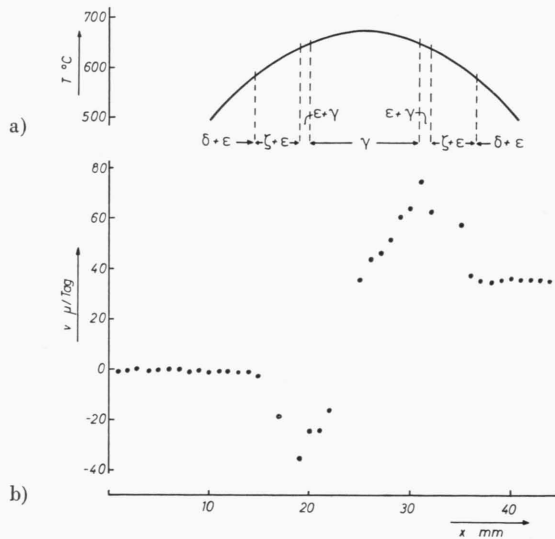


Abb. 8. Thermodiffusion in der γ -Phase des Systems Cu/Sn. a) Temperaturverlauf. b) Markierungswanderung. Versuchsbedingungen: direkte Heizung, Wechselstrom 50 Hz, 45 h, 22,4 Atom-Proz. Sn (Probe Y 4).

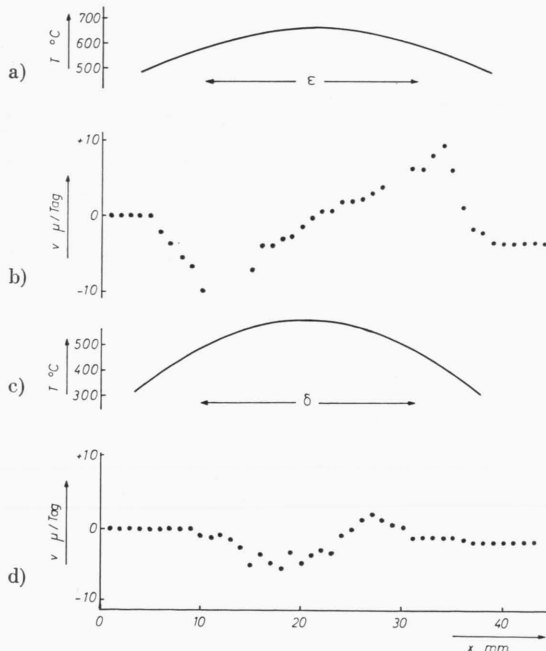


Abb. 9. Thermodiffusion in den δ - und ϵ -Phasen des Systems Cu/Sn. a) Temperaturverlauf. b) Markierungswanderung. Versuchsbedingungen: direkte Heizung, Wechselstrom 50 Hz, 60 h, 24,7 Atom-Proz. Sn (Probe T 1). c) Temperaturverlauf. d) Markierungswanderung. Versuchsbedingungen: direkte Heizung, Wechselstrom 50 Hz, 79 h, 20,6 Atom-Proz. Sn (Probe S 1).

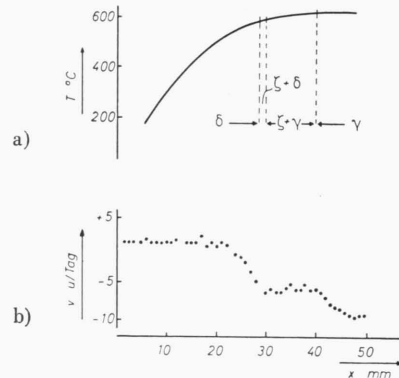


Abb. 10. Thermodiffusion in der δ -Phase, asymmetrisches Temperaturgefälle. a) Temperaturverlauf. b) Markierungswanderung. Versuchsbedingungen: indirekte Heizung, 70 h, 20,6 Atom-Proz. Sn (Probe A 1).

ten Probenbereichen mehrphasig. Diese Abbildungen sind also mit dem in Abb. 2 dargestellten theoretisch zu erwartenden Verlauf zu vergleichen. Dagegen verbleiben in Abb. 9 die Proben einphasig. Hier ist die Markierungswanderung mit der in Abb. 1 b dargestellten zu vergleichen. In allen Fällen ist der wesentliche Unterschied zwischen theoretischem und experimentellem Ergebnis eine Änderung der Gesamtlänge der Proben. In der Regel verkürzt sich die Probe, mit Ausnahme der Proben mit 22,4 Atom-Proz. Zinn, bei denen eine Verlängerung zu beobachten ist. Diese Verkürzung bzw. Verlängerung ist nur hinsichtlich der Tendenz, nicht hinsichtlich ihres absoluten Betrages reproduzierbar. Zu Beginn des Versuchs setzt sie nur zögernd ein. Statt dessen wird die Probe in der Mitte meßbar dicker. Die Längenänderung verläuft zunächst nicht linear mit der Zeit, sondern nimmt mit längerer Versuchsdauer ab. Typische Registrierkurven des induktiven Aufnehmers zeigen die Abb. 11 und 12. Offenbar erfolgt der nach Abb. 2 theoretisch zu erwartende Zwischenbau von Gitterebenen in der Probenmitte nicht in vollem Umfang. Die Voraussetzung eines überall vorhandenen Fehlstellengleichgewichts dürfte hier nicht erfüllt sein. Bei den Proben mit 22,4 Atom-Proz. Zinn (Abb. 12) kommt die Thermodiffusion in der ζ -Phase hinzu. Dadurch werden die Verhältnisse komplizierter und nur schwer überschaubar. Auch der Abbau an den Phasengrenzen erfolgt nicht nur in Richtung des Temperaturgefälles. Das zeigt deutlich Abb. 13 *, eine Übersichtsaufnahme von Probe X 20 nach dem Versuch. Man sieht die Einschnürungen

* Abb. 13, 15, 17 und 19 auf Tafel S. 1232 a.

in dem Gebiet, das zu Beginn des Versuchs aus $\delta + \gamma$ bestand. Die Einschnürungen sind auf einen Materietransport normal zur Achsrichtung zurückzuführen. Da man auch an eine Kontraktion infolge einer anderen Dichte der sich ausbildenden reinen δ -Phase denken könnte, sei ausdrücklich bemerkt, daß die Dichte nahezu unverändert bleibt⁵.

Vergleicht man in den Abb. 7–10 und in Tab. 1 die Größe der Thermoeffusionseffekte in den verschiedenen Phasen, so sieht man, daß der Effekt in der β - und γ -Phase am größten ist und zudem in der γ -Phase mit wachsendem Zinngehalt ansteigt. Wesentlich kleinere Effekte ergeben sich in der δ - und ϵ -Phase. Im Bereich des α -Mischkristalls ist unter den gewählten Versuchsbedingungen kein meßbarer Effekt vorhanden.

b) Konzentrationsänderungen

Im mittleren Konzentrationsbereich sind die während des Versuchs eintretenden Konzentrationsänderungen mit der hier notwendigen Genauigkeit, besonders wegen der geringen zur Verfügung stehenden Materialmenge nur schwer chemisch-analytisch zu ermitteln. Man kann aber bei mikroskopischer Betrachtung der Bereiche in der Nähe der Phasengrenzen unter Zuhilfenahme des Zustandsdiagramms eine mikroskopische Analyse vornehmen. Diese Analyse liefert zwar nur Anhaltswerte, die aber ausrei-

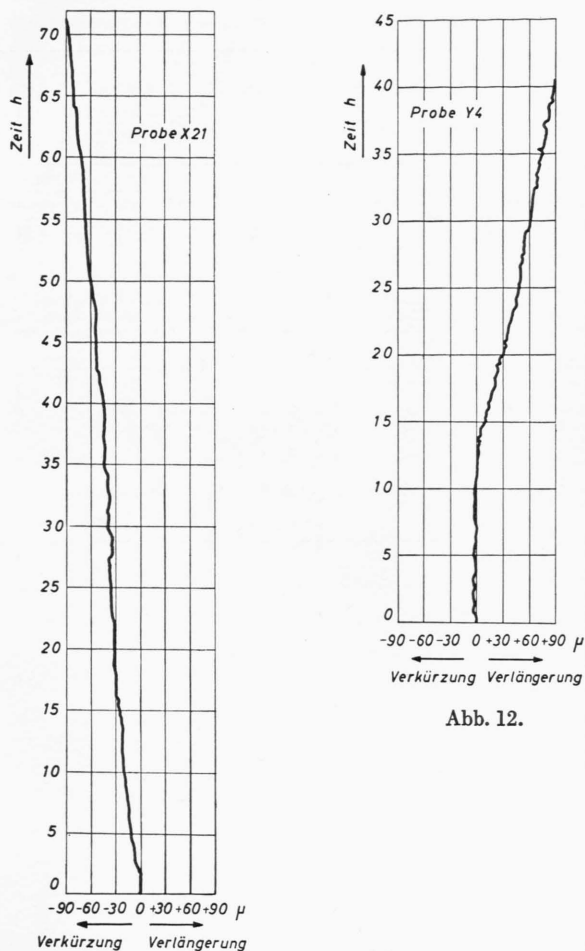


Abb. 12.

Abb. 11. Registrierkurve der Gesamtlängenänderung bei einer Probe mit 18 Atom-Proz. Sn. Umzeichnung.

Abb. 12. Registrierkurve der Gesamtlängenänderung bei einer Probe mit 22,4 Atom-Proz. Sn. Umzeichnung.

Aus der Richtung der Markierungswanderung entnimmt man, daß in allen untersuchten Phasen der gemeinsame Materiestrom I zum heißen Teil der Probe gerichtet ist, d. h. daß $(N_1 D_1 Q_1^* + N_2 D_2 Q_2^*)$ positiv ist.

⁵ E. STARKE u. H. WEVER, Z. Metallkunde, eingereicht.

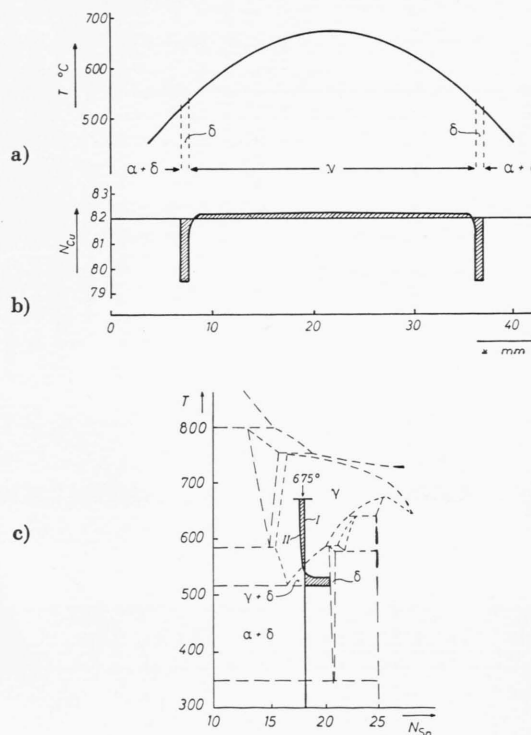


Abb. 14. Temperaturverlauf und mikroskopisch abgeschätzter Konzentrationsverlauf nach der Thermoeffusion. Probe X 20. a) Temperaturverlauf. b) Konzentrationsverlauf als Funktion der Ortskoordinate. c) Konzentrationsverlauf im Zustandsdiagramm.

chen, die Richtigkeit der theoretischen Vorstellungen zu überprüfen. Abb. 14 b zeigt den auf diese Weise ermittelten Konzentrationsverlauf⁶ für Probe X 20, Abb. 16 b denjenigen für Probe Y 4. Außerdem ist der Verlauf der Temperatur eingezeichnet (Abb. 14 a, Abb. 16 a) und in Abb. 14 c und Abb. 16 c wird versucht, an Hand des Zustandsdiagramms den Konzentrationsverlauf zu erläutern. Abb. 15 zeigt in einer Ausschnittvergrößerung von Probe X 20 den Bereich, in dem die reine δ -Phase zurückgeblieben ist. Abb. 17 gibt eine ähnliche Darstellung von der Probe Y 4, bei der die reine ε -Phase in dem zu Beginn des Versuchs heterogenen Gebiet zurückgeblieben ist.

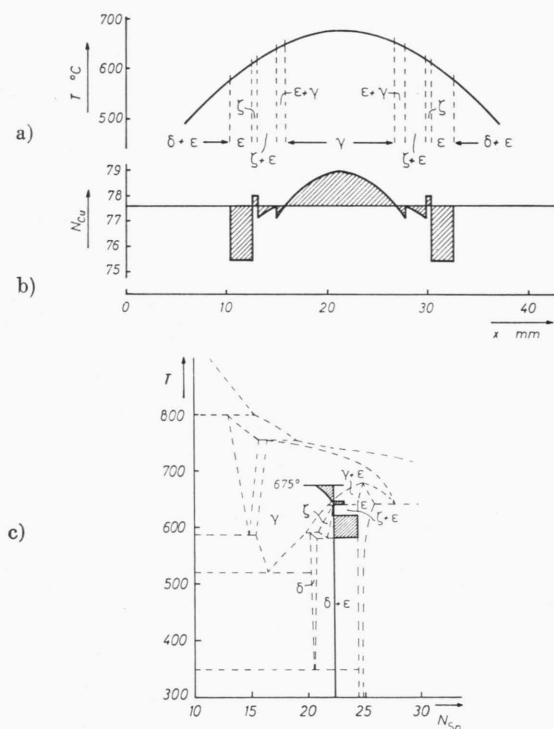


Abb. 16. Temperaturverlauf und mikroskopisch abgeschätzter Konzentrationsverlauf nach der Thermodiffusion bei Probe Y 4. a) Temperaturverlauf. b) Konzentrationsverlauf als Funktion der Ortskoordinate. c) Konzentrationsverlauf im Zustandsdiagramm.

Bei der Betrachtung der Abb. 14 sieht man, daß sich Kupfer in der heißen Probenmitte anreichert. Hieraus ergibt sich, daß für die γ -Phase der Klammerausdruck in (4) mit $(D_{Cu} Q_{Cu}^* - D_{Sn} Q_{Sn}^*)$ positiv ist. Weiterhin zeigt sich, daß im heterogenen Gebiet

$\alpha + \delta$ praktisch keine sichtbare Entmischung eintritt. Einmal ist in diesem Gebiet die mikroskopische Analyse nicht ausreichend, zum anderen ist wegen der wesentlich kleineren Beweglichkeit von Kupfer und Zinn in dem α -Mischkristall innerhalb der Versuchszeit kein nachweisbarer Effekt zu erwarten. Das $(\gamma + \delta)$ -Gebiet ist bis auf einen kleinen Rest verschwunden. Wegen der verhältnismäßig großen Beweglichkeit in der γ -Phase und der nicht sehr viel kleineren in der δ -Phase⁵ reicht hier bereits eine Glühung von 70 h aus, um den stationären Zustand anzunähern, bei dem das heterogene Gebiet auf Kosten der reinen δ - und γ -Phase vollständig verschwunden sein müßte. In Abb. 14 c würde dann in diesem Bereich statt der eingezeichneten gekrümmten Linie eine zur Konzentrationsachse parallele Gerade auftreten. Im heißesten Probenbereich liegt bei der Versuchstemperatur die reine γ -Phase vor. Der Konzentrationsverlauf müßte, sobald sich der stationäre Zustand eingestellt hat, proportional $1/T$ sein. Ob das schon erfüllt ist, kann nicht entschieden werden, da der Konzentrationsverlauf mit Hilfe der mikroskopischen Analyse nicht mit der nötigen Genauigkeit möglich ist. Für die Auswertung kommt erschwerend hinzu, daß beim Abkühlen die γ -Phase in $\alpha + \delta$ zerfällt (siehe Abb. 13. Der nach dem Zustandsdiagramm bei 315 °C ablaufende Zerfall $\delta \rightarrow \alpha + \varepsilon$ erfordert sehr lange Zeiten und kann deshalb außer Betracht bleiben). Einen Anhaltspunkt für die Festlegung des mikroskopisch beobachteten Konzentrationsverlaufs ergibt sich aus der Beziehung

$$\int_0^{N_1^0} N_1 dx = \int_{N_1^0}^1 N_1 dx \quad (6)$$

mit N_1^0 als Ausgangskonzentration.

Bei Probe Y 4 sind die Verhältnisse komplizierter, da im Temperaturgefälle mehrere Phasenumwandlungen auftreten. Abb. 16 a zeigt die einzelnen Phasenfelder vor und nach dem Versuch. Man sieht zunächst, daß, von tiefen Temperaturen kommend, im Bereich $\delta + \varepsilon$ keine sichtbare Veränderung der Konzentrationsverhältnisse eingetreten ist. Die Beweglichkeit ist bei den vorliegenden Temperaturen offenbar noch zu klein. Anders sind die Verhältnisse überall dort, wo ζ - und γ -Phasen auftreten. In diesen beiden Phasen ist der Thermodiffusionseffekt erheblich größer als in den ε - und δ -Phasen (siehe Abb. 6, 7 und 9). Im Bereich $\zeta + \varepsilon$ haben sich die beiden Phasen bereits entmischt, wobei sich die

⁶ In ² wurde der Konzentrationsverlauf stark schematisiert angegeben. Weitere Versuche und eine bessere Auswertungsmethode ermöglichen hier genauere Angaben.

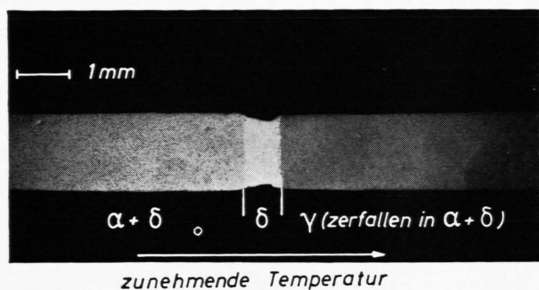


Abb. 13. Übersichtsaufnahme der Probe X 20 nach dem Versuch.

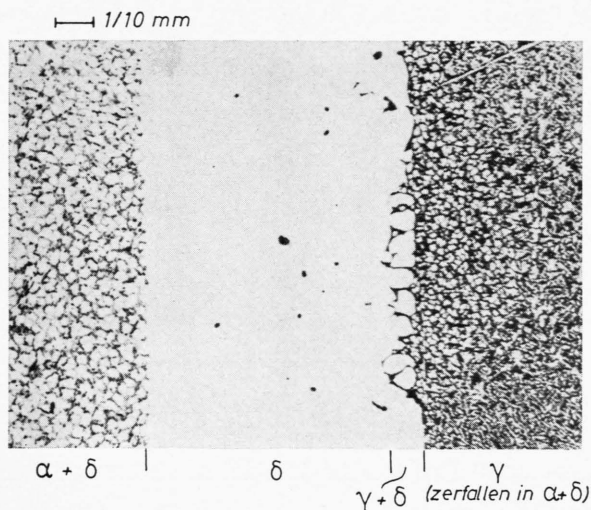


Abb. 15. Reine δ -Phase zwischen Eutektoid $\alpha + \delta$ nach der Thermodiffusion. Ausschnittvergrößerung von Abb. 13.

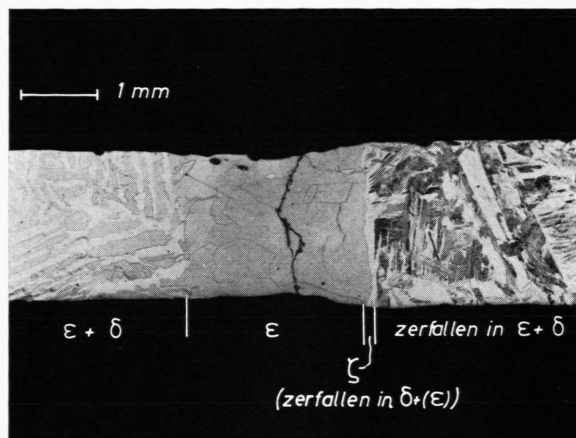


Abb. 17. Reine ε -Phase zwischen Eutektoid $\delta + \varepsilon$ bei Probe Y 4 nach dem Versuch.

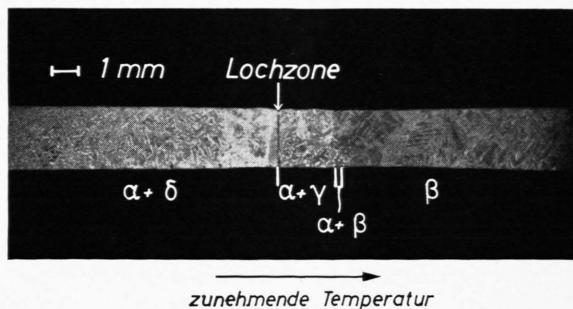


Abb. 19. Übersichtsaufnahme der Probe R 3 mit 14,8 Atom-Proz. Sn nach dem Thermodiffusionsversuch.

kupferreichere ζ -Phase bei der höheren Temperatur angereichert hat. Beim Abkühlen zerfällt ζ in $\delta + \varepsilon$, wobei sich im wesentlichen δ -Phase ausscheidet (siehe Zustandsdiagramm und Abb. 17). An den Bereich $\zeta + \varepsilon$ schließt sich $\gamma + \varepsilon$ an. Dort müßte beim stationären Zustand ein schmaler Saum ε auftreten. Zu höheren Temperaturen hin schließt sich dann γ -Phase an, da man nach den Erfahrungen bei Probe X 20 von der Voraussetzung ausgehen kann, daß sich die kupferreichere Phase in der heißen Probenmitte anreichert. Innerhalb der γ -Phase muß die Konzentration im stationären Zustand wieder proportional $1/T$ verlaufen. Weder der schmale Saum ε -Phase noch der Konzentrationsverlauf innerhalb der γ -Phase lassen sich mit Sicherheit aus den Befunden der mikroskopischen Analyse entnehmen. Erschwerend macht sich auch hier wieder bemerkbar, daß die nur bei hohen Temperaturen stabile γ -Phase beim Abkühlen zerfällt und die verwendete Abkühlungsgeschwindigkeit von etwa $20^\circ/\text{min}$ noch nicht ausreicht, ein Gleichgewichtsgefüge auszubilden. Andererseits würde eine langsamere Abkühlung die Gefahr einer Veränderung des Probenzustandes durch Diffusion während des Abkühlvorgangs mit sich bringen. Aber auch hier hilft für die Abschätzung des Konzentrationsverlaufs wieder die Tatsache, daß Gl. (6) gelten muß.

Auch für Proben mit 14,8 Atom-Proz. wurde versucht, durch mikroskopische Analyse den Konzentrationsverlauf nach einem Thermodiffusionsversuch abzuschätzen. Die Aussage ist in diesem Fall nicht eindeutig. Unter Umständen liegt das an kleineren Unstimmigkeiten des Zustandsdiagramms, das gerade in diesem Konzentrationsbereich lange Zeit sehr umstritten war⁷. In Abb. 18 ist der wahrscheinliche Konzentrationsverlauf angedeutet. Abb. 19 zeigt den hierzu interessierenden Ausschnitt von Probe R 3. Die angegebenen Phasenbereiche beziehen sich auf die Verhältnisse bei Versuchstemperatur. Scheinbar findet eine Anreicherung von α -Phase bei Annäherung an die Eutektoiden bei 520°C statt. Diese beruht aber auf einer Entartung der eutektoiden Legierung durch die lange Glühdauer. Oberhalb der 520° -Eutektoiden müßte sich, die Richtigkeit des Zustandsdiagramms vorausgesetzt, zunächst reine γ -Phase ausscheiden, die im Fall des stationären Zustandes dann bei einer Temperatur zwischen 520

und 586°C mit α -Phase im Gleichgewicht steht. Der stationäre Zustand ist aber offenbar noch nicht erreicht; denn in diesem Temperaturbereich kommt es weder zur Ausscheidung reiner γ - noch reiner α -Phase. Beide reichern sich lediglich an. Unmittelbar oberhalb der 586° -Eutektoiden müßte zunächst eine

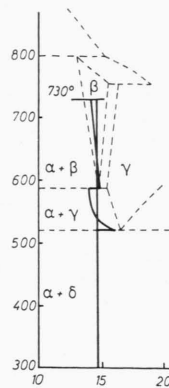


Abb. 18. Mikroskopisch abgeschätzter Konzentrationsverlauf nach der Thermodiffusion bei Probe R 3.

Verarmung an Kupfer auftreten, der dann bei höheren Temperaturen eine Anreicherung gegenüberstehen sollte. Um das zu beweisen, reicht die Genauigkeit der mikroskopischen Analyse nicht aus.

Bei 520°C sieht man in Abb. 19 eine dunkle Zone. Es handelt sich hierbei um die Ausbildung von Löchern, wie man sie vom KIRKENDALL-Effekt und von der elektrolytischen Überführung her kennt^{8,9}. Sie entstehen, wie sich mit Hilfe des induktiven Aufnehmers verfolgen läßt, erst nach einer längeren Inkubationszeit. Lochzonen bilden sich durch das Zusammenlagern von Leerstellen in Probenbereichen, in denen eine Übersättigung an Leerstellen aufrechterhalten wird. Das ist immer dort zu erwarten, wo sich die Größe eines Leerstellenstromes stark ändert. Bei der 520° -Eutektoiden steht einer geringen Anreicherung von α -Phase bei tieferen Temperaturen eine größere Anreicherung von γ -Phase bei höheren Temperaturen gegenüber. Die Beweglichkeit in der α -Phase ist gering, in der γ -Phase um mehrere Zehnerpotenzen höher⁵. In der γ -Phase erfolgt nach Ausweis der Markierungswanderung der Materietransport zum heißen Ende, d. h. Leerstellen reichern sich am kalten Ende an, wenn der Transportvorgang über einen Leerstellenmechanismus erfolgt.

⁷ Siehe z. B. HANSEN-ANDERKO, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York 1958, S. 633.

⁸ W. SEITH u. A. KOTTMANN, Angew. Chem. 64, 379 [1952].

⁹ W. SEITH u. H. WEYER, Z. Elektrochem. 57, 891 [1953].

Diskussion

Ein wichtiges Ziel von Thermodiffusionsuntersuchungen ist es, Aufschlüsse über Vorzeichen und Größe der Transportwärmen Q_i^* zu erhalten. Eine wirkliche Berechnung ist bei den hier untersuchten Phasen noch nicht möglich, erfordert sie doch neben der Kenntnis genauerer Daten der durch die Thermodiffusion hervorgerufenen Konzentrationsänderungen auch die partiellen Diffusionskoeffizienten und ihre Konzentrationsabhängigkeit. Aber man kann mit Hilfe einiger kürzlich ermittelter Diffusionsdaten⁵ Abschätzungen vornehmen. Es handelt sich dabei um Diffusionskoeffizienten, die im Konzentrationsgefälle bestimmt wurden. Der thermodynamische Faktor ist nicht bekannt. Er muß jedoch wegen der positiven Mischungswärme bei intermetallischen Phasen größer als eins sein, d. h. die radioaktiven Diffusionskoeffizienten sind kleiner als die im Konzentrationsgefälle bestimmten. Für letztere gilt:

$$D_{\text{Cu}} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad \text{und} \quad D_{\text{Sn}} = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec} \\ \text{bei } 545^\circ \text{C in der } \delta\text{-Phase.}$$

Abb. 10 entnimmt man für diese Temperatur für v einen Mittelwert von $3,5 \mu/\text{Tag}$ und dT/dx ist $180^\circ \text{C}/\text{cm}$. Bei Versuchen mit verschiedenen Versuchszeiten zeigt sich, daß das lineare Zeitgesetz hinreichend erfüllt ist. Dies beweist, daß bei den gegebenen Versuchsbedingungen in (2) der erste Term, der einem parabolischen Zeitgesetz gehorcht, vernachlässigt werden kann. Es gilt somit:

$$v R T^2 \frac{dx}{dT} = -(N_1 D_1 Q_1^* + N_2 D_2 Q_2^*); \\ 1 = \text{Cu}, \quad 2 = \text{Sn}. \quad (7)$$

Bei gleicher Größenordnung von Q_{Cu}^* und Q_{Sn}^* ist wegen $N_{\text{Cu}} D_{\text{Cu}} > N_{\text{Sn}} D_{\text{Sn}}$ das zweite Glied in der Klammer zu vernachlässigen. Man erhält dann für Q_{Cu}^* in der δ -Phase den sehr kleinen Wert von etwa $75 \text{ cal}/\text{Mol}$ bzw. $3 \cdot 10^{-3} \text{ eV}/\text{Atom}$.

In der γ -Phase liegen Diffusionsdaten nur für 705°C vor. Bei 18 Atom-Proz. Zinn ist dort $D_{\text{Cu}} = 9,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ und $D_{\text{Sn}} = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Bei anderen vergleichbaren β -HUME-ROTHERY-Phasen⁵ liegt die Aktivierungsenergie für die Diffusion in der Größenordnung von 20 kcal. Hiermit läßt

sich D_{Cu} für 555°C (Phasengrenze) zu $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ abschätzen. Für diese Temperatur entnimmt man Abb. 6 für v einen Wert von ca. $29 \mu/\text{Tag}$ und dT/dx ist $180^\circ \text{C}/\text{cm}$. Hiermit ergibt sich unter den gleichen Annahmen wie bei der δ -Phase für $Q_{\text{Cu}}^* = 2,1 \text{ kcal}/\text{Mol}$ oder $0,09 \text{ eV}/\text{Atom}$.

Innerhalb der γ -Phase ist der Diffusionskoeffizient stark konzentrationsabhängig. Er ist bei 22,4 Atom-Proz. Zinn etwa dreimal so groß wie bei 18 Atom-Proz. Zinn. Der Thermodiffusionseffekt nimmt in diesem Konzentrationsintervall um nicht ganz den doppelten Betrag zu, d. h. Q_{Cu}^* dürfte mit steigendem Zinngehalt abnehmen.

Die eingesetzten Diffusionskoeffizienten sind wegen der Nichtberücksichtigung des thermodynamischen Faktors zu hoch. v ist sicherlich etwas zu klein, da nicht nur Längenänderungen, sondern auch radiale Dimensionsänderungen beobachtet werden. Damit ist die Abschätzung für Q_{Cu}^* ein unterer Grenzwert.

Über Q_{Sn}^* ist keine Aussage möglich. Die Anreicherung von Kupfer im heißen Probenanteil läßt sich allein aus der Tatsache verstehen, daß D_{Cu} erheblich größer als D_{Sn} ist.

Die Ausbildung einer Lochzone in der Umgebung der Phasengrenze α/γ und eine Reihe anderer Erscheinungen bei Diffusionsuntersuchungen⁵ weisen auf einen Leerstellenmechanismus beim Transportvorgang hin. Messungen der isothermen Diffusion bei anderen β -HUME-ROTHERY-Phasen¹⁰⁻¹² machen wahrscheinlich, daß der Transport nicht über die thermische Fehlordnung erfolgt, sondern daß bei diesen Phasen eine bei Abweichung von der Stöchiometrie wachsende Zahl struktureller Leerstellen vorhanden ist. Strukturelle Leerstellen, die am Transport teilnehmen, konnten z. B. in β -AlCo bei Kobaltunterschluß¹³ und in β -AlNi bei Nickelunterschluß¹⁴ nachgewiesen werden. Ihre mit größerer Abweichung von der Stöchiometrie zunehmende Zahl bedingt eine zunehmende Beweglichkeit, die in einer ganzen Reihe von Fällen experimentell nachgewiesen werden konnte^{10, 11}. Da es sich um strukturelle Leerstellen handelt, ist ihre Menge nur in geringem Umfang temperaturabhängig, so daß die Aktivierungsenergie der Diffusion, die sich im Fall einer ther-

¹⁰ S. D. GERTSRIKEN u. I. YA. DEKHTYAR, Fiz. Metal. i Metalloved. **3**, 242 [1956].

¹¹ A. E. BERKOWITZ, F. E. JAUMOT u. F. C. NIX, Phys. Rev. **95**, 118 [1954].

¹² S. D. GERTSRIKEN et al., Issled. po Zharproch Splavam, Akad. Nauk, SSSR., Inst. Met. **3**, 68 [1958].

¹³ A. J. BRADLEY u. A. TAYLOR, Proc. Roy. Soc., Lond. A **159**, 56 [1937].

¹⁴ A. J. BRADLEY u. G. C. SEAGER, J. Inst. Met. **64**, 81 [1939].

mischen Fehlordnung aus Wanderungs- und Bildungsenergie der Leerstellen zusammensetzt, sich in diesem Fall mit Entfernung von der stöchiometrischen Zusammensetzung immer mehr der reinen Wanderungsenergie annähern sollte. Das würde den experimentellen Tatbestand erklären, daß die Aktivierungsenergie in diesen Phasen häufig sehr niedrig ist und – soweit untersucht – bei Annäherung an die stöchiometrische Zusammensetzung stark ansteigt.

Wie läßt sich diese Vorstellung mit dem Befund eines positiven Q_{Cu}^* in der Größenordnung von 2 kcal in der γ -Phase (die ja eine β -HUME-ROTHERY-Phase ist) vereinbaren? Nach (I) gilt für Q_i^* :

$$Q_i^* = H_{\square}^B - \beta H_i^W + T \Delta S_i^* + T(S_{\square}^B - \beta S_i^W), \quad (8)$$

H_{\square}^B	= Bildungsenergie	}	der Leerstellen,
S_{\square}^B	= Bildungsentropie		
H_i^W	= Wanderungsenergie	}	der Komponente i .
S_i^W	= Wanderungsentropie		
ΔS_i^*	= Überschußentropie		

Für positives Q_{Cu}^* muß dann

$$H_{\square}^B + T \Delta S_{\text{Cu}}^* + T \beta S_{\text{Cu}}^W > \beta H_{\text{Cu}}^W + T S_{\square}^B \text{ sein.}$$

β ist für einen Leerstellenmechanismus etwa eins (I), die Überschußentropie in einer geordneten Phase negativ. Bei der Annahme eines Transports über strukturelle Leerstellen müßten H_{\square}^B und S_{\square}^B verschwinden, so daß sich ergibt:

$$T S_{\text{Cu}}^W > H_{\text{Cu}}^W - T \Delta S_{\text{Cu}}^*, \quad (9)$$

was nur bei einer ungewöhnlich großen Wanderungsentropie S_{Cu}^W erfüllt sein kann. Für diese gilt nach einer Theorie von ZENER¹⁵, die LeCLAIRE erweitert hat¹⁶:

$$S^W = -H^W \left(\frac{\mu'}{\mu_0} - \frac{\varrho'}{\varrho_0} \right) \quad (10)$$

mit $\mu = \mu_0 - \mu' T$ (μ = Schubmodul)
und $\varrho = \varrho_0 + \varrho' T$ (ϱ = Dichte).

Die Dichte hat bei diesen intermetallischen Phasen einen erheblichen Temperaturkoeffizienten, so daß tatsächlich die Möglichkeit besteht, daß S^W einen hohen Wert hat. Verwertbare Meßwerte fehlen allerdings. Es sei noch bemerkt, daß die von anderen Autoren diskutierte Form von (8) ohne Entropieglieder¹⁷ überhaupt keine Möglichkeit bietet, die Ergebnisse der Thermodiffusionsversuche zu verstehen, ohne völlig neue Vorstellungen für den Transportmechanismus in den untersuchten Phasen zu entwickeln.

Sehr interessant ist die Tatsache, daß an den Phasengrenzen γ/δ , γ/ε und γ/β die Längenänderungen sehr gut reproduzierbar sind, während an der Phasengrenze γ/α sich nach einer gewissen Inkubationszeit Löcher ausbilden. Innerhalb der homogenen Phasen ist ganz allgemein die Größe der Längenänderungen schlecht reproduzierbar, sie erfolgt teilweise bevorzugt an bestimmten Gitterstellen (ungleichmäßiger Kurvenverlauf in den Abb. 6–10) und es sind auch radiale Dimensionsänderungen zu beobachten. Geht man von einem Leerstellenmechanismus für die Transportvorgänge aus, so läßt sich dieses Erscheinungsbild verstehen, wenn man annimmt, daß die Zahl der Quellen und Senken für Leerstellen innerhalb der homogenen Phasen gering ist und man hierdurch eine Untersättigung an Leerstellen erhält. An den Phasengrenzen baut sich die Leerstellenanreicherung dagegen schnell ab, d. h. alle Phasengrenzen bis auf die Grenze α/γ müssen als Leerstellensenken wirksam sein. Interessant ist, daß es sich hierbei in allen Fällen um Grenzen zwischen sehr verwandten Strukturen handelt, die diffusionslos ineinander umwandelbar sind³. Dies gilt nicht für die Grenze α/γ , wo nichtverwandte Gitterstrukturen nebeneinander vorliegen.

Auch der zeitliche Verlauf der Gesamtlängenänderung der Proben läßt sich mit Hilfe dieses Bildes verstehen. Erfolgt die Neubildung von Leerstellen nur an bevorzugten Gitterstellen, so ergeben sich durch die hiermit zusammenhängenden ungleichmäßigen Dimensionsänderungen Spannungen, die bei den hohen Temperaturen Anlaß zum Kriechen geben. Hierbei können neue Leerstellenquellen entstehen, so daß die Untersättigung an Leerstellen abnimmt. Damit werden die Dimensionsänderungen quer zur Transportrichtung kleiner, was sich in einer Abnahme der Geschwindigkeit für die Gesamtlängenänderung ausdrückt. Nach einiger Zeit wird sie dann stationär, was einer stationären Untersättigung an Leerstellen entsprechen würde.

Herrn Prof. Dr. O. DAHL † sind wir für das Interesse und die stete Förderung dieser Arbeit sehr dankbar. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat durch Gewährung von Sachbeihilfen und die Bezahlung des einen von uns (H. G. FELLER) die Arbeit erst ermöglicht. Weiterhin haben uns der Stifterverband NE-Metalle und die Firmen AEG, Chemische Fabrik HOLTEN sowie O s r a m Berlin durch Geld- und Materialspenden sehr geholfen. Ihnen allen gebührt unser besonderer Dank.

¹⁵ C. ZENER, J. Appl. Phys. **22**, 372 [1951].

¹⁶ A. D. LeCLAIRE, Acta Met. **1**, 438 [1953].

¹⁷ Zum Beispiel A. R. ALLNATT u. ST. A. RICE, J. Chem. Phys. **33**, 573 [1960]. — R. E. HOWARD u. J. R. MANNING, J. Chem. Phys. **36**, 910 [1962].