

**UNTERSUCHUNGEN DER TRANSFORMATION IN DEN  
GAMMA-LEGIERUNGEN DER SYSTEME CU-ZN, CU-CD UND AG-ZN**

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Friedrich B a l c k  
aus Lübeck

genehmigt von der  
Fakultät für Natur- und Geisteswissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung  
20. Jan. 1978

Berichterstatter: Prof. Dr. R. Labusch  
Mitberichterstatter: Prof. Dr. P. Haasen

## Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Ergebnisse aus der Literatur	2
2.1 Die Eigenschaften der $\gamma$ -Phasen als Funktion der Zusammensetzung	2
2.2 Die Struktur und das Zwischengitter	4
2.3 Gitterkonstante	13
2.4 Valenzelektronenkonzentration	13
2.5 $\gamma$ -Phasen als Funktion der Temperatur	15
2.6 Übersicht der Strukturen und Phasendiagramme binärer Systeme	15
2.7 Zustandsdiagramme und Phasenumwandlungen	19
2.8.1 Spezielle Eigenschaften binärer Systeme	21
2.8.2 Ausscheidung, Nahentmischung, Nahordnung, Fernordnung und Verzerrungsfelder	23
2.8.3 Dilatation als Funktion der Temperatur	26
2.8.4 Elektrischer Widerstand, Halleffekt	27
2.9 Physikalische Eigenschaften der $\gamma$ -Legierungen	27
2.10 Vermutete Phasen-Umwandlungen in $\gamma$ -CuZn	30
3. Eigene Messungen und Ergebnisse	32
3.1 Präparationen und Qualitätskontrolle der Kristalle	32
3.2.1 Vorbemerkung über die eigenen Messungen	37
3.2.2 Elektrischer Widerstand als Funktion der Temperatur	37

	<u>Seite</u>
3.3	Spezifische Wärme 42
3.4	Elektrischer Widerstand als Funktion der Zeit (Kinetik) 45
3.5	Bestimmung des Restwiderstandsverhältnisses 68
3.6	Halleffekt 70
3.7	Gitterkonstanten- und Dichtemessungen 71
3.7.1	$\gamma$ -CuZn-Gitterkonstanten 71
3.7.2	$\gamma$ -AgZn und $\gamma$ -CuCd-Gitterkonstanten 73
3.7.3	Dichtemessungen 73
3.8	Längemessung als Funktion der Temperatur 76
3.9	Änderungen der Gitterkonstante durch Tempern 78
3.10	Guinier-Aufnahme 79
3.11	Untersuchungen des Linienprofils von Röntgenreflexen und der Untergrundstreuung 79
3.12	Strukturbestimmung mit Neutronenbeugung 85
3.12.1	Strukturbestimmung: Bestimmung des Ordnungsgrades 96
3.12.2	Einfluß der Wärmebehandlung auf den Ordnungsgrad 101
3.13	Licht-Raster-Elektronen-Mikroskopie 105
3.14	Zusammenfassung der Meßergebnisse 106
4.	Diskussion 109
4.1	Analyse der Kurvenform der dynamischen Messungen 110
4.2	Auswahl des wahrscheinlichsten Modells für die Erklärung der gemessenen Effekte 113
4.3	Wahrscheinlichstes Modell 118
5.	Zusammenfassung 123
6.	Literaturverzeichnis 124

## 1. Einleitung

$\gamma$ -Messingphasen sind wegen ihrer komplizierten Struktur mit 52 Atomen pro Elementarzelle zwar noch nicht so gut erforscht wie einfache binäre Phasen, haben aber schon häufig wissenschaftliches Interesse geweckt. Hauptsächlich hat der starke Diamagnetismus dieser Phasen in den 30er Jahren zu Überlegungen über die Bandstruktur angeregt (Jones (01)).

Auch in der Diskussion von Hume-Rothery (02) über das Aufeinanderfolgen verschiedener Phasen in binären Systemen bei Änderung der Zusammensetzung haben die  $\gamma$ -Messingphasen eine entscheidende Stellung eingenommen.

Die für die Beschreibung der Phasen binärer Systeme wichtigen Parameter wie Temperatur und Zusammensetzung sind im allgemeinen für die vorliegenden Systeme CuZn, CuCd und AgZn bekannt. Die hier untersuchten  $\gamma$ -Phasen werden in den Zustandsdiagrammen als homogene Phasen bezeichnet, dennoch lassen Messungen von Imai (03) und Matsuda (04) 1922 vermuten, daß sich die CuZn  $\gamma$ -Phase möglicherweise bei ca. 280 °C umwandelt.

Da die  $\gamma$ -Phasen der hier behandelten Legierungssysteme viele gemeinsame Eigenschaften haben, Kenntnisse aber nicht in gleichem Maße über alle drei Phasen in der Literatur vorliegen, wird das besser erforschte  $\gamma$ -CuZn häufig als repräsentativ angesehen.

Die Messungen, über die in dieser Arbeit berichtet wird, ergeben nun, daß auch in den beiden anderen Systemen ähnliche Effekte auftreten, wie sie von Imai und Matsuda gefunden wurden. Welcher Art diese Umwandlung sein kann, soll anhand der vorliegenden Meßergebnisse aus verschiedenen Meßverfahren diskutiert werden.

Da kein Experiment gefunden wurde, mit dem sich allein die Art der Umwandlung eindeutig bestimmen läßt, soll in der abschließenden Diskussion versucht werden, mit vielen aussageschwachen Messungen ein Mosaik zusammzusetzen, um die Umwandlung zu beschreiben. Da auf den ersten Blick einige Experimente unwichtig erscheinen können, soll in den

nachfolgenden Kapiteln ausführlich auf die Bedeutung der benutzten Meßmethoden und der daraus ableitbaren Schlüsse eingegangen werden.

Einen wichtigen Teil in der Diskussion nimmt die Struktur der Legierung ein, daher wird auf diese besonders eingegangen.

2. Ergebnisse aus der Literatur

2.1 Die Eigenschaften der  $\gamma$ -Phasen als Funktion der Zusammensetzung

Die untersuchten  $\gamma$ -Phasen bestehen aus Ib und IIb-Elementen. Sie besitzen ein ausgedehntes Homogenitätsgebiet bei 300 °C von ca. 8 at/% bei CuZn, ca. 6 at/% bei CuCd und ca. 5 at/% bei AgZn.

Die Zustandsdiagramme nach Smithells (05) zeigt Bild 1. (In diesem Diagramm ist die entsprechende CuCd-Phase mit  $\delta$  bezeichnet.) Unterhalb von 300 °C sind die eingezeichneten Phasengrenzen jedoch nur ungewiß. Die Ausgangsmaterialien sind die höherschmelzenden Ib-Elemente Ag ( $T_m = 962$  °C) und Cu ( $T_m = 1083$  °C) und die niedrigschmelzenden IIb-Elemente Zn ( $T_m = 419$  °C) und Cd ( $T_m = 321$  °C). Die Schmelztemperaturen der  $\gamma$ -Legierungen liegen weit oberhalb der der IIb-Elemente, sodaß die Legierungen in der Nähe der Soliduslinie einen nicht unerheblichen Dampfdruck von Zn bzw. Cd aufweisen. Die Dichten der reinen Komponenten bei der Erstarrungstemperatur der Legierung sind unterschiedlich, sodaß die Herstellung von guten Einkristallen nur gelingt, wenn die Entmischung durch Gravitation unterbunden wird.

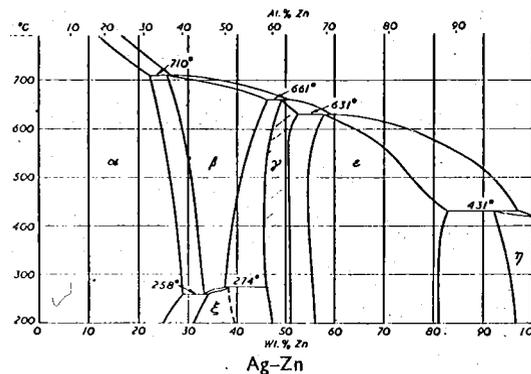
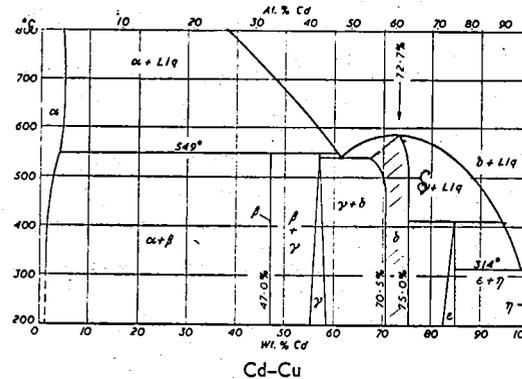
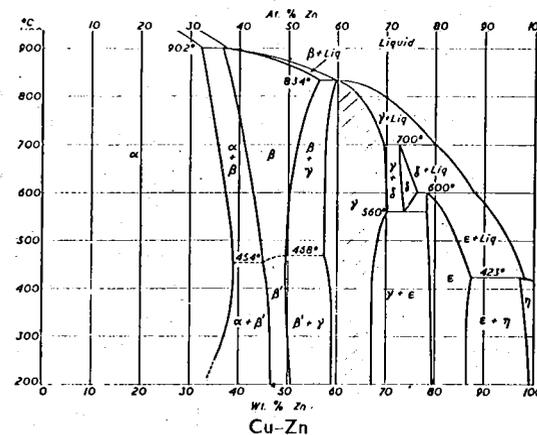


Bild 1: Zustandsdiagramme der untersuchten Systeme  
schraffiert:  $\gamma$ -Phasen A<sub>5</sub>B<sub>8</sub>

## 2.2 Die Struktur und das Zwischengitter

Die Atomanordnung ist eine relativ komplizierte Struktur mit 26 Atomen in der Basis des Krz-Gitters, also 52 Atomen in der kubischen Elementarzelle, mit der Symmetrie  $I\bar{4}3m$ .

Bradley (06) hat bei der Strukturbestimmung von  $\gamma$ -Messing ein einfaches Modell angenommen. Er ging von  $\beta$ -Messing vom Cs-Cl-Typ aus und nahm an, daß die  $\gamma$ -Elementarzelle aus  $3 \times 3 \times 3$   $\beta$ -Zellen zusammengesetzt sei, da die Gitterkonstante von  $\gamma$ -Messing ungefähr das 3-fache der von  $\beta$ -Messing beträgt. Weil  $3 \times 3 \times 3$  Zellen mit 2 Atomen aber 54 Atome ergeben und nach den Dichtemessungen nur 52 Atome in der Elementarzelle sein dürfen (Westgren, Phragmen (07)), forderte er, daß jeweils pro Basis eine Leerstelle konstruktiv eingebaut sei, in welche die der Leerstelle benachbarte Atome etwas hineintrückten.

Nach den Strukturvorschlägen (nach Röntgenbeugungsmessungen) von Brandon (08) und Marsh (09) läßt sich als Alternative die Basis aus Symmetriegründen als konzentrischer ineinanderbau von einem inneren Tetraeder (IT) mit 4 Atomen, einem äußeren Tetraeder (OT) mit 4 Atomen, einem Oktaeder (OH) mit 6 Atomen und einem Kubooktaeder (CO) mit 12 Atomen beschreiben.

Die Koordinaten (x,y,z) in Einheiten der Gitterkonstante a sind: (siehe Tabelle 1)

Tabelle 1

	Y-CuZn (Brandon)	Y-CuCd (Brandon)	Y-AgZn (Marsh)
IT: xxx, $\bar{x}\bar{x}$ , $\bar{y}$ mit	x = 0,1089 ± 5	0,0940 ± 6	0,1120 ± 12
OT: xxx, $\bar{x}\bar{x}$ , $\bar{y}$ mit	x = -0,1720 ± 4	-0,1607 ± 7	-0,1760 ± 6
OH: x00, $\bar{y}$ mit	x = 0,3558 ± 4	+0,3514 ± 4	0,3551 ± 8
CO: xxx, $\bar{y}$ , $\bar{x}\bar{x}\bar{z}$ , $\bar{x}\bar{x}\bar{z}$ , $\bar{x}\bar{x}\bar{z}$ , $\bar{x}\bar{x}\bar{z}$ , mit	x = 0,313 ± 3	0,2974 ± 2	0,3130 ± 8
	z = 0,036 ± 3	0,0569 ± 3	0,0331 ± 10
	a = 8,86 Å	a = 9,63 Å	a = 9,34 Å

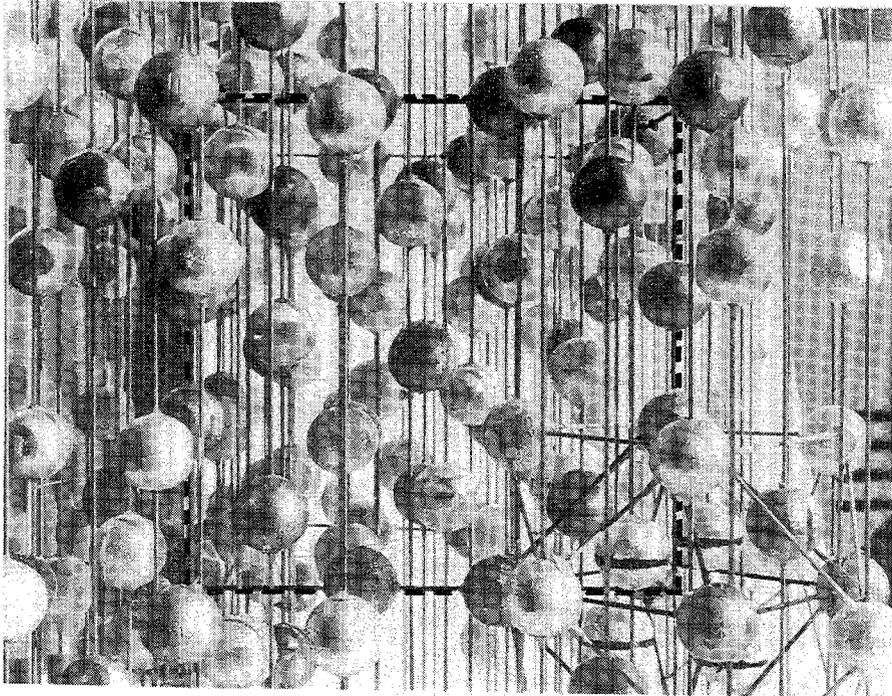


Bild 2: Holzkugelmodell nach Strukturvorschlag von Brandon, --- (100)-Fläche der kubischen Elementarzelle (raumzentriert) mit 26 Atomen in der Basis.

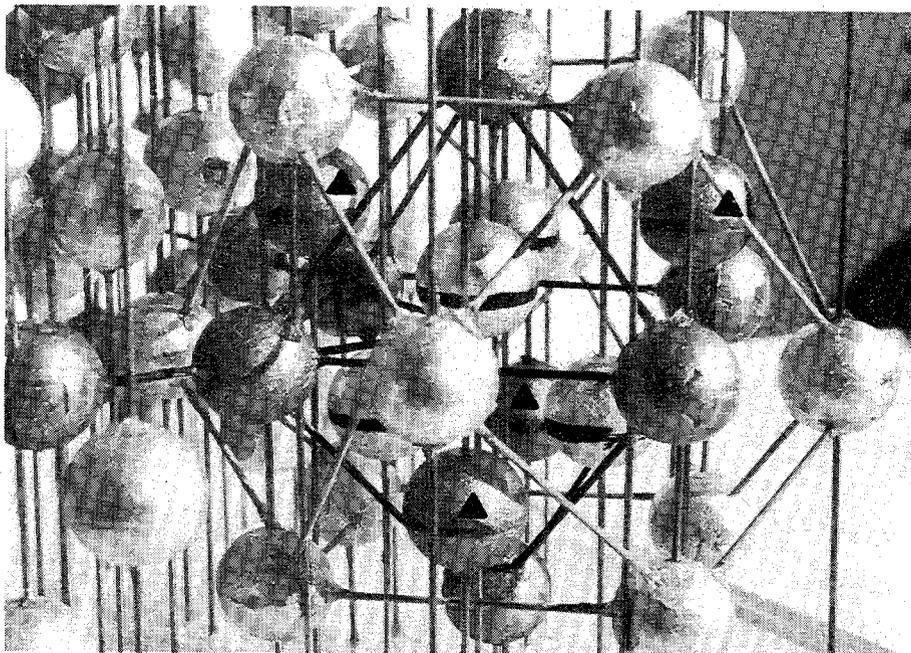


Bild 3: Basis mit 26 Atomen, Innerer Tetraeder (IT): 4 Kugeln mit schwarzem Streifen  
 Äußerer Tetraeder (OT): 4 Kugeln mit ▲  
 Oktaeder (OH) : 6 Kugeln mit dunklen Verbindungsstegen  
 Kubooktaeder (CO) : 12 Kugeln mit hellen Verbindungsstegen.

Es zeigt sich, daß in allen drei Systemen ein ähnlicher Aufbau vorliegt. Die Lage der OH-Plätze stimmt fast überein, während bei den anderen Plätzen Abweichungen kleiner als 0,03 auftreten.

Mit den Werten von Brandon wurde ein Modell einer Elementarzelle mit 9 x 26 Kugeln aufgebaut (siehe Bild 2).

Die Elementarzelle ist gestrichelt angedeutet. Sie enthält 2 x 26 = 52 Atome.

Im rechten unteren Teil des Bildes ist an den zusätzlichen Verbindungsstegen die Basis mit 26 Atomen zu erkennen.

Das Bild 3 zeigt diese Basis.

Während aus OH die Inversionsymmetrie nicht zwingend folgt, so folgt sie aus IT, OT und CO. Beim CO bestehen die Begrenzungsflächen aus Rechtecken und kleinen und großen gleichseitigen Dreiecken. Gegenüberliegende Rechtecke sind wegen der Inversionssymmetrie um 90° gegeneinander verdreht.

Da die Plätze auf den geometrischen Körpern wegen der Kristallsymmetrie physikalisch gleichwertig sind, gibt es also nur 4 verschiedene Sorten von Plätzen.

Die Atome verteilen sich nach Brandon und Marsh folgendermaßen

Tabelle 2

	IT	OT	OH	CO	R
Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	Vorschlag I	4 Zn	4 Cu	6 Cu 12 Zn	6,1 %
	Vorschlag II	4 Cu	4 Cu	2 Cu + 16 Zn statistisch	5,9 %
Ag <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	4 Zn	4 Ag	6 Ag 12 Zn	9,8 %	
Cu <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	4 Cu	4 Cu	2 Cu + 16 Cd statistisch	7,5 %	

$$\text{Der R-Wert} = \frac{\sum (F_o - F_c)}{\sum F_o} \times 100\% \text{ beschreibt die Abweichung}$$

zwischen gemessenen ( $F_o$ ) und berechneten ( $F_c$ ) Strukturamplituden und somit die Güte der Strukturbestimmung.

Obwohl bei Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> die Berechnung für Vorschlag II einen kleineren R-Wert ergeben hat als für Vorschlag I, hat sich Brandon für den Vorschlag I entschieden, da die Atomabstände bei I mit den Atomradien besser vereinbar sind als bei II.

Dieses Modell stimmt auch mit dem von Heidenstamm (10) überein, das aus Messungen der Neutronenbeugung an Pulver entwickelt wurde.

An Hand des Kugelmodells läßt sich gut zeigen, daß die Atome verhältnismäßig gleichmäßig verteilt sind.

Im Bild 4 nach Johansson & Westgren (11) ist die Abhängigkeit des Atomvolumens als Funktion des Zinkgehaltes für die drei Phasen  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ -CuZn dargestellt: Einbau von dickeren Zinkatomen erhöht die Gitterkonstante.

Extrapoliert man die Kurve der  $\gamma$ -Phase (gestrichelt), so ergibt sich bei ca. 50 % Zink ein nur um etwa 1 % höheres Atomvolumen, als das der zugehörigen  $\beta$ -Phase. Nach dem Gedankenmodell von Bradley müßte das Atomvolumen um 2 von 54, also um 4 % höher sein.

Aus dem Unterschied folgt:  $\gamma$ -Messing ist nur etwa 1 % weniger dicht gepackt als  $\beta$ -Messing. Die von Bradley konstruierten Leerstellen sind durch Relaxation des Gitters weitgehend aufgefüllt.

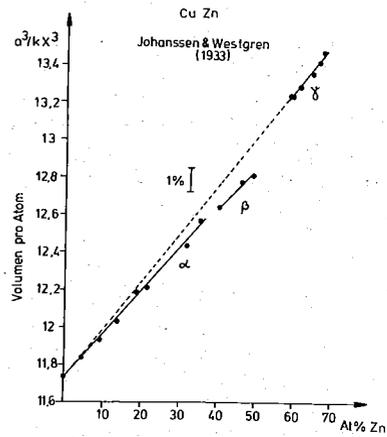
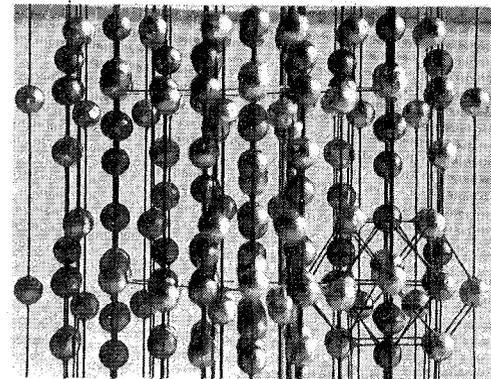


Bild 4: Spezifisches Atomvolumen der  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ -CuZn-Phasen

Somit bleiben von den am Anfang diskutierten zwei "konstruktiven" Leerstellen pro Zelle netto ca. 0,5 übrig, und das Zwischengitter und der Platz zwischen den Atomen in der Basis ist vergleichbar mit dem von krz  $\beta$ -Messing.

An dem nächsten Bild 5 mit Blickrichtung (110) wird deutlich, warum die  $\gamma$ -Messing Struktur besonders starke (330) Reflexe besitzt. Während bei primitiven Gittern (330)-Reflexe nur als höhere Ordnung von (110) auftreten, weil die (330)-Ebenen nicht besetzt sind, können bei Gittern mit mehreren Atomen in der Basis solche Ebenen besetzt sein und deshalb besonders intensive Reflexe erzeugen.

Die Markierung gibt den Netzebenenabstand für (330) an. Daß das Gedankenmodell von Bradley (06) durchaus leistungsfähig ist, zeigt sich an dieser Stelle: der (330) Netzebenenabstand entspricht dem (110) Netzebenenabstand von  $\beta$ -Messing, und bei  $\beta$ -Messing sind diese Netzebenen ebenso stark wie in diesem Bild besetzt.



$a \cdot \sqrt{2}$

$1/3 a \sqrt{2}$

Bild 5: Holzkugelmodell, Blick in (110) -Richtung.

Die möglichen Gleitebenen und zusammenhängende Zwischengitterplätze kann man auf den folgenden Schattenprojektionen erkennen:

in (100)-Richtung (Bild 6), in (110)-Richtung (Bild 8) und in (111)-Richtung (Bild 7).

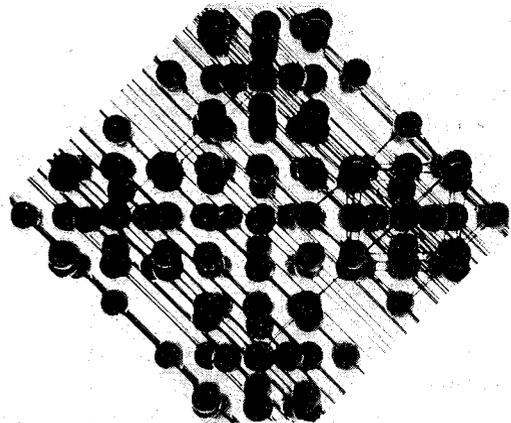


Bild 6

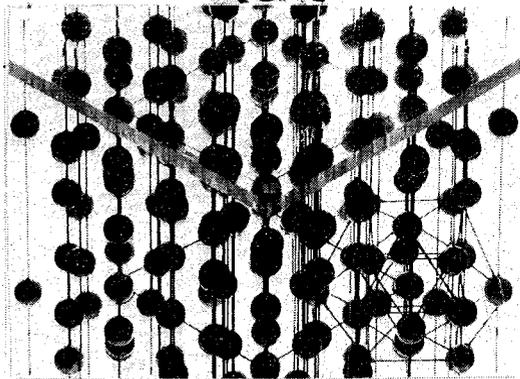


Bild 7

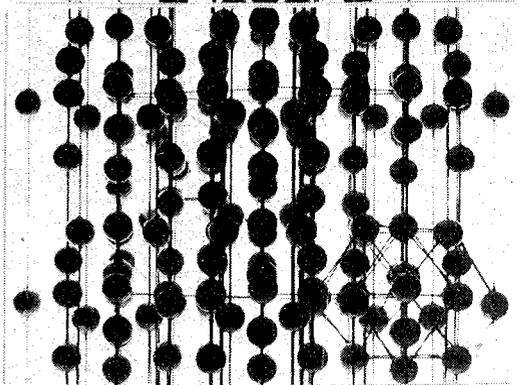


Bild 8

Bild 6 - 8: Schattenprojektionen in (100), (111) und (110)-Richtung

Da das Modell nur aus 9 Basen mit 26 Atomen besteht, gibt nur die (100)-Projektion einen vollständigen Eindruck der Elementarzelle, bei den beiden anderen Projektionen sind nur die mittleren Bereiche repräsentativ.

### 2.3 Gitterkonstante

Die Gitterkonstante ist konzentrationsabhängig und verkleinert sich bei Zulegieren von Cu in  $\gamma$ -CuZn und  $\gamma$ -CuCd und vergrößert sich mit zunehmendem Ag-Gehalt bei  $\gamma$ -AgZn: (Johansson; Brandon; Owen (12)).

### 2.4 Valenzelektronenkonzentration

Da die Legierungen aus Ib und IIb-Elementen bestehen, die ein bzw. zwei Valenzelektronen abgeben, und die Zusammensetzung der  $\gamma$ -Legierung einige Atomprozent variieren kann, ändert sich somit auch die Zahl der Valenzelektronen pro Elementarzelle (Valenzelektronenkonzentration = VEK).

Wie weit die VEK einen Einfluß auf die Stabilität der  $\gamma$ -Phase hat, soll in einem folgenden Kapitel erläutert werden.

In der Tabelle (3) ist die Gegenüberstellung der Stabilitätsbereiche der drei  $\gamma$ -Phasen als Funktion der Zusammensetzung und der VEK zu sehen. Es zeigt sich, daß die stöchiometrische Zusammensetzung  $A_5B_8 \approx A_{20}B_{32}$  mit 84 Elektronen pro 52 Atomen und  $VEK = \frac{20 + 2 \cdot 32}{52} = \frac{21}{13} = 1,615$  bei allen drei  $\gamma$ -Phasen bei 575 K stabil ist.

Die Änderung der VEK mit der Zusammensetzung spielt, wie noch im folgenden beschrieben, eine entscheidende Rolle bei der Deutung von vielen Meßgrößen, die eine starke Zusammensetzungsabhängigkeit zeigen wie magnetische Suszeptibilität, spezifische Wärme der Elektronen, reversibles Elektrodenpotential und Diffusionskoeffizient.

Tabelle 3

Elektronenkonzentration und Stabilitätsbereich der  $\gamma$ -Phasen

$$\begin{aligned} A_x B_y & \quad \text{Elektron pro Atom} \quad n_A = 1 \\ x + y = 52 & \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad n_B = 2 \end{aligned}$$

x	y	Konzentration A at %	CuZn bei 575 K	AgZn	CuCd	$n = xn_A + yn_B$	n/52 VEK
24	28	46,2				80	1,538
23	29	44,2			42,6	81	1,558
22	30	42,3	41,5	41,6		82	1,577
21	31	40,4				83	1,596
20	32	38,5 $\equiv A_5 B_8$				84	1,615 = 21/13
19	33	36,5			37,0	85	1,635
18	34	34,6		36,7		86	1,654
17	35	32,7				87	1,673
16	36	30,8	33,6			88	1,692
15	37	28,8				89	1,712
14	38	26,9				90	1,731

2.5  $\gamma$ -Phasen als Funktion der Temperatur?

Wie aus den Zustandsdiagrammen ersichtlich, ist die Breite des Homogenitätsgebiets der  $\gamma$ -Phasen temperaturabhängig und nimmt im allgemeinen zu tiefen Temperaturen hin etwas ab. Die Breite reduziert sich bei  $\gamma$ -CuZn von 13 auf 8 at/%, bei  $\gamma$ -CuCd von 8,5 auf 5,6 und bei AgZn von 5,5 auf 5 at/%. Vergleichemit Seite 3!

Im Gegensatz zu den benachbarten kupfer- bzw. silberreicheren  $\beta$ -Phasen CuZn und AgZn, bei denen Phasenumwandlungen bei 460 °C bzw. 265 °C bekannt und erforscht sind, geben die Zustandsdiagramme keinen Hinweis auf mögliche Transformationen in den  $\gamma$ -Phasen.

Die Legierungen sind äußerst spröde, lassen sich aber nach O'Boyle (13) oberhalb 420 bzw. 330 bzw. 220 °C plastisch verformen.

2.6 Übersicht der Strukturen und Phasendiagramme binärer Systeme

Die untersuchten Phasen gehören zu den Hume-Rothery-Phasen. Nach den Regeln von H-R. bestimmt die Wechselwirkung zwischen Brillouinzonen (BZ) und Fermifläche (FS) die Stabilitätsbereiche der Phasen und Legierungen derart, daß bestimmte Valenzelektronenkonzentrationen (VEK) für einzelne Phasen typisch sind. So z.B. bei CuZn: VEK 1 - 1,38:  $\alpha$ -Phase  
 ~ 1,5 :  $\beta$ -Phase  
 ~ 1,615:  $\gamma$ -Phase  
 ~ 1,75:  $\delta$ -,  $\epsilon$ -Phase

Da sich mit der Zusammensetzung die VEK und damit die FS ändert, kann man bei vorgegebener Struktur (BZ) über das Mischungsverhältnis der Legierungspartner die WW zwischen FS und BZ beeinflussen.

Aus Röntgenmessungen von Westgren und Phragman und Bradley hat Jones für  $\gamma$ -Messing eine Zone im reziproken Gitter konstruiert, in dem er als Begrenzung nur Ebenen mit ausgeprägtem Energiesprung herangezogen hat. Es sind dies Ebenen, deren Strukturfaktor nicht verschwindet und die starke Röntgenreflexe liefern. Die so entstandene "erweiterte BZ" wird Jones-Zone genannt. Ihre äußeren Teile werden im Gegensatz zur üblichen Praxis nicht auf die erste BZ reduziert.

Mit der für die  $\gamma$ -Phasen typischen Eigenschaft, daß die Reflexe mit  $|hkl| = \sqrt{18}$  mit Abstand (Faktor 5) die größte Intensität besitzen, besteht diese Jones-Zone also nur aus (330) und (411) Flächen, und ist demnach keine vollständige BZ. Sie hat etwa den gleichen Durchmesser wie die erste BZ des primitiven BCC-Gitters. Im Ortsgitter gilt:  $a_\gamma = 3 \cdot a_\beta$  und im reziproken Gitter gilt:  $(330)_\gamma = (110)_\beta$  (siehe auch Diskussion über Struktur Bild 5).

Diese Jones-Zone (Bild 9) ist nahezu kugelförmig. Die einbeschriebene Kugel hat 80, die Zone selbst 90 Zustände.

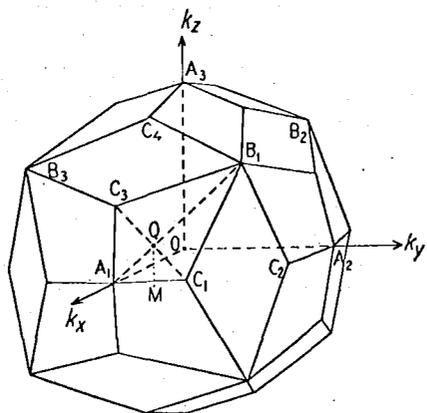


Bild 9: Jones-Zone für  $\gamma$ -Messing

Da die Jones-Zone zwei verschiedene Flächentypen hat, wird die Zustandsdichte als Funktion der Elektronenzahl zwei Maxima aufweisen an den Stellen, wo die Fermifläche erst die eine und dann die andere Fläche berührt (Bild 10) nach Hume-Rothery (02).

Vermutlich wird das zweite Maxima nicht so stark ausgeprägt sein, da die (411)-Intensität viel kleiner ist als die (330) Intensität (Ivers (14), Brandon (08)).

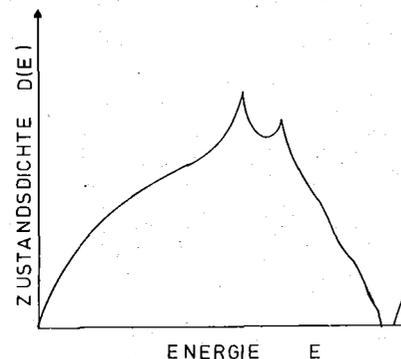


Bild 10: Zustandsdichte in  $\gamma$ -Messing nach Hume-Rothery

Es ist somit gezeigt, daß die Wechselwirkung zwischen Fermifläche und Jones-Zone - und damit die VEK - dafür entscheidend ist, welche Struktur bei welcher Zusammensetzung stabil sein wird.

Ob und in welchem Zusammensetzungsbereich die Phasen tatsächlich auftreten, hängt nach Hume-Rothery von der Differenz der Atomdurchmesser und der Differenz der elektrochemischen Potentiale ab, d.h. nicht nur die elektronische Energie, sondern auch die Bindungsenergie entscheidet über den Stabilitätsbereich einer Phase. Die folgende Tabelle gibt die Größenfaktoren (Differenz der Atomdurchmesser, ausgedrückt in Prozent vom Durchmesser der A-Komponente (Hume-Rothery) und die Differenzen der elektrochemischen Potentiale (Kohlrausch (15)) an:

	CuZn	CuCd	AgZn
Größenfaktor	+ 0,4	+ 16,5	- 8,0
Differenz elektrochemischer Potentiale	+ 1,28	+ 0,92	+ 1,56

Anhand dieser unterschiedlichen Daten wird ersichtlich, warum die drei Legierungssysteme sowohl in der Lage als auch in der Breite des Homogenitätsgebietes unterschiedliche  $\gamma$ -Phasen besitzen.

Während bei CuZn die Atomradien ähnlich sind, liegen bei AgZn und CuCd die Verhältnisse ungünstiger. Bei CuCd hat das edlere Element den kleineren Radius, bei AgZn das unedlere.

Wie in Tabelle 3 ersichtlich, sind  $Cu_{17,5}Zn_{34,5}$  -  $Cu_{21,5}Zn_{30,5}$ ;  $Ag_{19}Zn_{33}$  -  $Ag_{21,5}Zn_{30,5}$  und  $Cu_{19,3}Cd_{32,7}$  -  $Cu_{22,1}Cd_{29,9}$  die noch stabilen Grenzkonzentrationen der drei  $\gamma$ -Phasen bei 575 K. Es zeigt sich, daß Abweichungen von der Stöchiometrie  $A_{20}B_{32}$  bis zu + 1,5 und - 2,5 Atome bei CuZn + 1,5 und - 1 Atome bei AgZn 2,1 und - 0,7 Atome bei CuCd auftreten können, ohne daß sich eine andere Phase bildet.

Ungefähr 2 Atome pro Elementarzelle mit 52 oder 1 Atom pro Basis mit 26 Atomen dürfen also - ausgehend von der Stöchiometrie - durch ein anderes ersetzt werden. Das heißt, es gibt in dem Strukturmodell mit den vier Platzsorten einen Platz, auf dem ein größeres gegen ein kleineres und einen anderen, auf dem ein kleineres gegen ein größeres Atom ausgetauscht werden kann.

Aus der Tabelle 3 ist auch ersichtlich, daß die aus der Zusammensetzung berechnete Zahl der Elektronen pro Elementarzelle höchstens um 3 Elektronen von der Zahl für stöchiometrische Zusammensetzung 84 abweicht, daß also nie die 90 Zustände der Jones-Zone aufgefüllt werden. Somit geht also die elektronische Struktur entscheidend mit in die Stabilität der Phasen ein.

2.7 Zustandsdiagramme und Phasenumwandlungen

Wie schon vorher erwähnt, nehmen die  $\gamma$ -Phasen nur einen kleinen Teil des Zustandsdiagramms ein. Sie sind eingebettet in eine Abfolge von Phasen, die häufig durch breite Zweiphasengebiete voneinander getrennt sind. Die folgenden Daten sind aus Hansen (16a-c) bzw. Pearson (17) entnommen.

Bei CuZn sind der  $\gamma$ -Phase vier Phasen benachbart:

Cu-reichere Seite:  $\beta$ -Phase  
 $\beta$ -Phase      bcc mit 2 Atomen pro Elementarzelle und einer Gitterkonstanten von  $a = 2,96 \text{ \AA}$  wobei die  $\beta'$ -Phase als geordnete Struktur aus der  $\beta$ -Phase hervorgeht.

Auf der zinkreichen Seite gibt es zwei Phasen  $\delta$  und  $\epsilon$ , wobei die  $\delta$ -Phase nur bei hohen Temperaturen stabil ist: Die  $\delta$ -Phase ist eine bcc-Struktur mit 2 Atomen pro Elementarzelle und  $a = 2,99 \text{ \AA}$  und die  $\epsilon$ -Phase eine hcp-Struktur mit  $a = 2,73 \text{ \AA}$  und  $\frac{c}{a} = 1,567$ .

Bei CuCd wird die  $\gamma$ -Phase auf der Cu-reicheren Seite begrenzt von  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$  mit tetragonaler Struktur,  $a = 13,7$ ,  $c = 9,94$  und 120 Atomen pro Elementarzelle, auf der Cd-reicheren Seite von der  $\epsilon$ -Phase mit hexagonaler Struktur  $a = 8,1 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,76 \text{ \AA}$ .

Bei AgZn grenzen auf der Ag-reicheren Seite drei Phasen an die  $\gamma$ -Phase, die  $\beta$ ,  $\beta'$  und  $\xi$ -Phase, wobei  $\beta$  und  $\beta'$  ähnlich wie bei CuZn die ungeordneten bzw. geordneten bcc-Strukturen sind, mit  $a = 3,15$  und 2 Atomen pro Elementarzelle.  $\xi$  ist eine trigonale Phase mit  $a = 7,63$ ,  $c = 2,82$  und 9 Atomen pro Elementarzelle. Die  $\beta'$ -Phase läßt sich nur durch Abschrecken der  $\beta$ -Phase unterhalb 280 C erreichen, andernfalls wandelt sich die  $\beta$ -Phase in die  $\xi$ -Phase um.

Auf der Zn-reicheren Seite wird die  $\gamma$ -Phase begrenzt von der  $\epsilon$ -Phase mit hcp-Struktur, 2 Atomen pro Elementarzelle  $a = 2,8 \text{ \AA}$  und  $c = 4,4 \text{ \AA}$ .

Bei den Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen sowohl im System CuZn als auch AgZn tauschen die Cu und Zn bzw. Ag und Zn-Atome ihre Plätze derart, daß die bei höherer Temperatur stabile statistische Verteilung bei tieferer Temperatur in eine geordnete Verteilung übergeht, geordnet in der Weise, daß zwei kubisch primitive Untergitter ineinander geschachtelt sind, wobei das eine im Idealfall nur die Zn und das andere nur die Cu bzw. Ag-Atome enthält.

### 2.8.1 Spezielle Eigenschaften binärer Systeme

bekannte und deutbare Ergebnisse

Dilatation und Dichtemessungen;

Dichte als Funktion der Zusammensetzung.

Die Gleichsetzung der makroskopischen Dichte  $\rho_m = \frac{\text{Masse}}{\text{Volumen}}$  und der röntgenographischen  $\rho_r = \frac{n \cdot AL}{V \cdot N}$  erlaubt, bei idealen Kristallen die Zahl der Atome pro Elementarzelle  $n$  zu bestimmen.

Dabei ist  $n$  die Zahl der Atome pro Elementarzelle,

$V$  das Volumen der Elementarzelle,

$N$  die Loschmidtsche Zahl und

$AL$  das Atomgewicht.

In umgekehrter Weise läßt sich bei bekanntem  $n$  aus der Gegenüberstellung der Dichten ermitteln, wie weit das Kristallgefüge vom idealen Aufbau abweicht. Allgemein ist die makroskopische Dichte kleiner als die röntgenographische beim Vorhandensein von Leerstellen und größer bei Zwischengitteratomen (ZGA).

Abweichungen vom idealen Aufbau eines Kristalls sind bei binären Systemen sehr viel häufiger zu erwarten, als bei Kristallen aus den reinen Komponenten, weil die Zahl der Möglichkeiten für Gitterfehler bei Anwesenheit von 2 Atomsorten größer wird.

Als Gitterfehler können hierbei sowohl statistisch verteilte (thermische) Defekte als auch konstruktive (zum Aufbau der Elementarzelle notwendige) auftreten.

Die bei der Untersuchung an reinen Komponenten gewonnenen Erfahrungen über den Zusammenhang zwischen makroskopischen und röntgenographischen Dichten werden daher häufig bei binären Systemen benutzt, um die Frage zu beantworten, wie die Anordnung der Atome einer Legierung reagiert, wenn die Zusammensetzung innerhalb der Phasengrenzen geändert wird.

Es ist durchaus nicht selbstverständlich, daß die Zusammensetzung innerhalb der Phasengrenzen sich dadurch ändern läßt, daß beliebige Atome der A-Komponente durch Atome der B-Komponente oder umgekehrt ersetzt werden. Ein Gegenbeispiel ist die  $\beta$ -Phase des Systems NiAl. Bei dieser Legierung ( $\beta$ -Messing-Struktur) werden, wenn die Zusammensetzung von der Stöchiometrie abweicht, bei abnehmender Ni-Konzentration nicht alle frei werdenden Ni-Plätze mit Al besetzt; es werden also konstruktive Leerstellen eingebaut, mit der Wirkung, daß die VEK auf einem konstanten Wert von  $3/2$  bleibt. Der Effekt geht so weit, daß bei 54 % Al ca. 7 % Leerstellen eingebaut sind. Dieses Verhalten kann man aus Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der Gitterkonstanten und der Dichte schließen.

Bei abnehmender Ni-Konzentration würde ohne Einbau von Leerstellen, da Ni kleiner ist als Al, die Gitterkonstante zu- und die Dichte abnehmen. Bild 11 zeigt jedoch, daß dies unterhalb 50 % Ni nicht der Fall ist. Die Gitterkonstante nimmt nicht zu, sondern ab. Die Dichtekurve wird noch steiler.

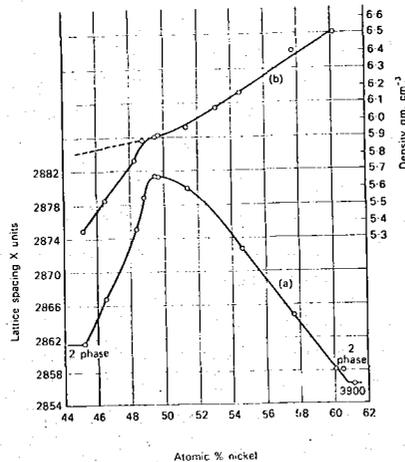


Bild 11: Dichte- und Gitterkonstante von NiAl

Die Gitterkonstante ist nicht monoton von der Zusammensetzung abhängig, weil bei kleiner Ni-Konzentration konstruktive Leerstellen ins Gitter eingebaut sind (nach Henderson (18)).

In diesem Fall hat der Vergleich der Dichten gezeigt, daß die Zahl der Atome pro Elementarzelle von der Zusammensetzung abhängen kann.

Ergibt sich dagegen eine Übereinstimmung zwischen röntgenographischer und makroskopischer Dichte für alle Zusammensetzungen einer Phase, dann besitzt die untersuchte Legierung weder konstruktive Leerstellen noch ZGA, es sei denn, daß die Konzentration der Leerstellen gleich der der ZGA ist und die Leerstellen genau den Platz freigeben, den die ZGA benötigen.

2.8.2 Ausscheidung, Nahentmischung, Nahordnung, Fernordnung und Verzerrungsfelder

Untersuchungen mit Röntgenstrahlen

Untersuchung der Beugung und Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallen sind geeignet, um die Güte von Kristallen und die Anwesenheit von mehrdimensionalen Kristallbaufehlern zu untersuchen. Im Besonderen können Umwandlungen, Ordnungseffekte und Ausscheidungen nachgewiesen werden. Hierzu wird einerseits die Bragg'sche Röntgenbeugung und andererseits die diffuse Untergrund-Streuung benutzt. Während die Lage und die Intensität der Bragg-Reflexe nur Informationen über die Kristallstruktur liefert, lassen sich bei Kristallen, die aus mehr als einer Atomsorte bestehen, Aussagen über Abweichungen von der statistischen Verteilung aus der Untergrundstreuung machen. Das unterschiedliche Streuvermögen der verschiedenen Atomsorten erlaubt es, Nahordnung, Fernordnung, Ausscheidung und andere Abweichung von der statistischen Verteilung festzustellen.

So zeigt sich z.B. bei Nahordnung im Bereich zwischen den Bragg-Reflexen erhöhte Laue-Streuung, während bei Nahentmischung in der Nähe der Bragg-Reflexe die Laue-Streuung am größten ist.

Kommt es zur Fernordnung, so wird aus einem Bereich erhöhter Intensität der anfänglichen Nahordnung ein in der Intensität dem Bragg-Reflex vergleichbarer Überstrukturreflex.

Für binäre Mischkristalle gilt bei Vernachlässigung höherer Potenzen der Verschiebung  $\Delta$  für  $I_D$

$$I_D = N \cdot m_A \cdot m_B (f_A - f_B)^2 + N \cdot \frac{4\pi^2}{3} \Delta^2 h^2 \bar{f}^2 = I_L + I_V$$

- $m_A, m_B$  : Molenbrüche
- $N$  : Anzahl der Atome
- $f_A, f_B$  : Atomformfaktoren
- $\bar{f}$  : " gemittelt
- $\Delta$  : mittlere Verschiebung der A und B Atome aus ihrer Ruhelage

Der erste Teil  $I_L$  steht für die diffuse Lauestreuung, die - abgesehen von der schwachen Winkelabhängigkeit der Atomformfaktoren  $f_A, f_B$  - winkelunabhängig ist. Der zweite Teil  $I_V$  repräsentiert die Verzerrungsstreuung, die durch elastische Gitterverzerrung entsteht. Sie nimmt proportional mit dem Quadrat des reziproken Gittervektors  $h$  zu. Dem Gesamtbetrag von  $I_D$  entspricht ein Intensitätsverlust der Kristallreflexe.

Die von der Atomanordnung verursachte Lauestreuung läßt sich benutzen, um Aussagen über die Verteilung der Atome bei Nahordnung, Nahentmischung oder GP-Zonen in einem Mischkristall zu machen, während sich aus der Verzerrungsstreuung die Verzerrungsfelder von Punktdefekten oder anderen, mehrdimensionalen Kristallstörungen ermitteln lassen.

Die folgenden Diagramme (Bild 12) geben einen qualitativen Überblick über die bei binären Mischkristallen zu erwartenden Intensitätsverläufe der Laue-Streuung.

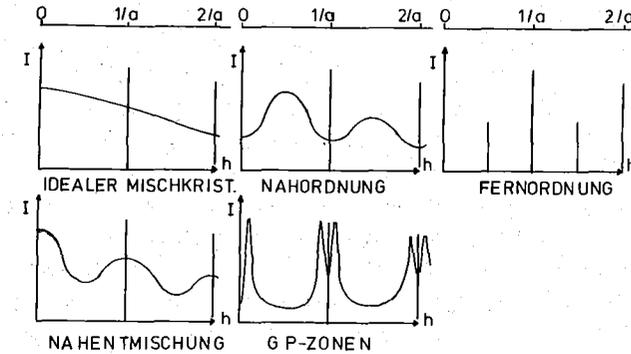


Bild 12: Qualitativer Verlauf der Untergrundintensität im eindimensionalen reziproken Gitter (nach Gerold (19)).

Zum zweiten Teil der diffusen Streuung: Die Verzerrung kann bei Mischkristallen aus den unterschiedlichen Atomradien resultieren. Im allgemeinen führt die daraus resultierende Verzerrungsstreuung zu einer Abnahme der Intensität der Reflexmaxima und einer Intensitätszunahme in den Reflexflanken; (Huang-Streuung).

Die Huang-Streuung nimmt (Erhart (20)) in charakteristischer Weise mit dem Abstand vom Hauptreflex im reziproken Gitter ab. Je nach Auflösung der Meßapparatur lassen sich Atomradiendifferenzen, Anordnungen von Punktfehlern in gestörten Kristallen oder Cluster von Fehlstellen erkennen.

### 2.8.3 Dilatation als Funktion der Temperatur

Unter der Voraussetzung, daß die Zahl der Atome pro Elementarzelle bekannt ist, läßt sich - wie schon erwähnt - aus der Gegenüberstellung der Dichten die Konzentration der Gitterfehler bestimmen. Standardexperiment hierzu ist die gleichzeitige Messung der Gitterkonstanten und der Dilatation (Simons und Baluffi (21)) als Funktion der Temperatur. Aus dem Unterschied der beiden Längenänderungen (Dichteänderung) läßt sich die thermisch erzeugte Defektkonzentration  $n_s$  als Funktion der Temperatur bestimmen (Bild 13). Referenzlängen sind die Werte bei tiefen Temperaturen, bei denen die Defektkonzentration vernachlässigbar klein ist.  $n_s = 3 \left( \frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a} \right)$ .

Die mit dieser Methode festgestellten thermischen Defekte haben bei z.B. Kupfer in der Nähe des Schmelzpunktes eine Konzentration von ca.  $10^{-3} - 10^{-4}$  (Diehl (22)) ergeben.

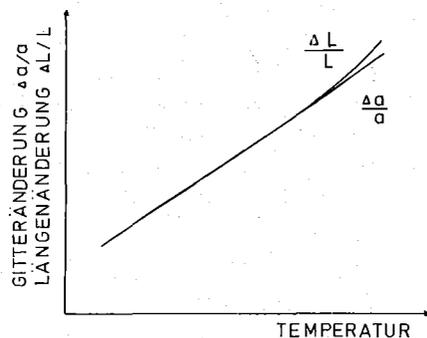


Bild 13: Änderung der Gitterkonstanten  $a$  und der Länge  $L$  als Funktion der Temperatur.

Die Aufspaltung im oberen Teil der Kurven wird durch thermische Defekte verursacht.

Bei Legierungen mit mehr Atomen in der Elementarzelle als bei Kupfer, sollten theoretisch die Konzentrationen von thermischen Gitterfehlern in der Nähe des Schmelzpunktes größer sein dürfen.

Wie in dem Beispiel aus Kapitel 2.8.1 gezeigt, kann die Zahl der konstruktiven Gitterfehler die der thermischen um Größenordnungen übertreffen.

### 2.8.4 Elektrischer Widerstand, Halleffekt

Der elektrische Widerstand reagiert im allgemeinen sehr stark auf die Atomanordnung. Die Widerstandsmessung ist eine zerstörungsfreie Methode, kann in einem großen Temperaturbereich durchgeführt werden und erlaubt bei empfindlicher Meßanordnung die Zeitgesetze der Widerstandsänderung zu ermitteln. Deshalb lassen sich mit Widerstandsmessungen sehr gut Umwandlungen verfolgen.

Ebenso reagiert die Hall-Konstante sehr stark einerseits auf Änderungen der Valenzelektronenkonzentration, andererseits auf Änderungen des Streumechanismus.

### 2.9 Physikalische Eigenschaften der $\gamma$ -Legierungen

Eigenschaften die stark von der Legierungszusammensetzung abhängen sind z.B.

1. Das reversible Elektrodenpotential für  $\gamma$ -Messing ändert sich nach Schwitzgebel (23) innerhalb der Phasengrenzen um den Faktor 5.
2. Der chemische Diffusionskoeffizient ist stark konzentrationsabhängig und steigt von der Cu- zur Zn-reichen Seite des Homogenitätsgebietes um einen Faktor 20 an (Mehl (24) Bild 14). Er entspricht bei 375 C für 64 % Zn etwa dem Selbstdiffusionskoeffizienten von Zink. Die Aktivierungsenergie (Bild 15) ändert sich dabei um den Faktor 2.

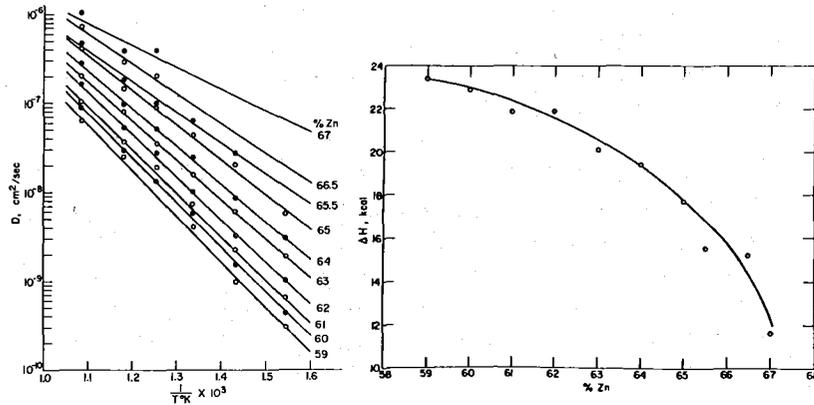


Bild 14, 15: Der Diffusionskoeffizient und dessen Aktivierungsenergie der  $\gamma$ -Phase CuZn ändern sich stark mit der Zusammensetzung.

Zum Verständnis der Diffusion im  $\gamma$ -CuZn trägt eine Arbeit von Pickering (25) bei, der bei anodischem Anätzen die Ausbildung neuer Phasen beobachtet hat. Er schreibt die verhältnismäßig schnelle Diffusion dem Vorhandensein von Einfach- und Doppelleerstellen zu. Mehl begründet die starke Konzentrationsabhängigkeit mit dem Auftreten von konstruktiven Leerstellen bei zinkreichen Proben.

Für Aussagen über die Bandstruktur liegen bisher nur wenige Meßergebnisse vor: Aus Halleffektmessungen von Menth (26) ergibt sich eine positive Hallkonstante, aus der man entnehmen kann, daß sowohl Löcher als auch Elektronen als Ladungsträger in Frage kommen. Positronenvernichtungsexperimente (Badoux (27)) an gepulverten Proben zeigen eine Elektronendichte, die erheblich größer ist als 21/13.

Es läßt sich sagen, daß eine sehr lückenhafte Kenntnis der Fermifläche existiert mit zum Teil sich widersprechenden theoretischen Vorhersagen und Experimenten.

Interessante Fragestellungen ergeben sich aus der Tatsache, daß man durch Zulegieren mit dem 11b-Element die Elektronenkonzentration erhöhen und somit das Volumen der Fermifläche vergrößern kann, ohne daß sich die Kristallstruktur und damit die BZ entscheidend ändert. Größen, wie die Zustandsdichte, gemessen über die spezifische Wärme (Veal (28), Bild 16) und die statische Suszeptibilität (Menth, Bild 17) zeigen diese Abhängigkeit mit der Zusammensetzung des Probenmaterials deutlich an.

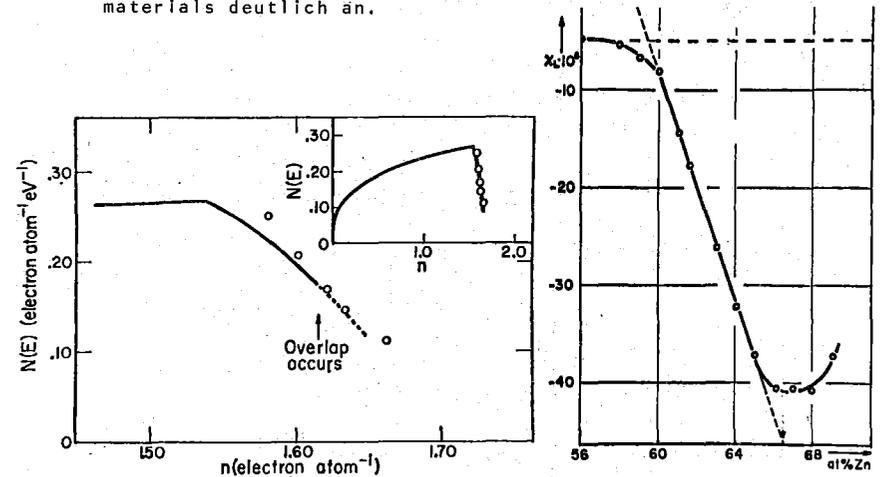


Bild 16: Nach experimentellen Daten bestimmte Zustandsdichte der Elektronen von  $\gamma$ -Messing (Veal).

Bild 17: Magnetische Suszeptibilität pro Grammatom von  $\gamma$ -Messing als Funktion der Zusammensetzung bei Zimmertemperatur. (Menth)

Menth findet keine meßbare magnetische Widerstandsänderung und schließt daraus auf kurze Relaxationszeiten der Ladungsträger. Aus den starken Temperaturabhängigkeiten der Suszeptibilität folgert er, daß  $\gamma$ -Messing ein Halbmetall ist.

Über die Konzentrationsabhängigkeit des Widerstandes von  $\gamma$ -AgZn liegen Messungen von Petrenko (29) (1929) vor, die einen linearen Zusammenhang aufzeigen.

### 2.10 Vermutete Phasen-Umwandlungen in $\gamma$ -CuZn

Während im System CuZn in der benachbarten  $\beta$ -Phase eine Phasenumwandlung bei 460 C als Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung als gesichert gilt, existieren in der  $\gamma$ -Phase nur gewisse Hinweise auf das Vorhandensein irgendeiner Transformation: Imai (03) und Matsuda (04) stellten 1922 bei kupferreichen  $\gamma$ -Proben einen Knick im Temperaturverlauf des elektrischen Widerstandes bei 280 C fest, der sich zu zinkreicheren Proben hin stark abschwächte und bestätigten ihn mit Dilatationsmessungen (Bild 10).

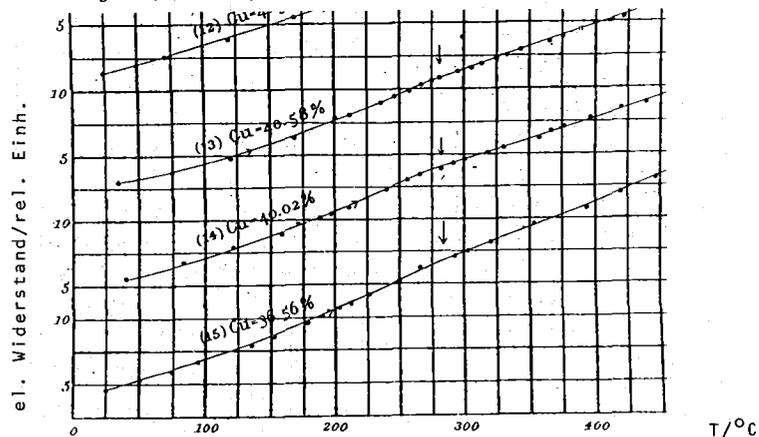


Bild 18: Elektrischer Widerstand gegen Temperatur von  $\gamma$ -Messing (Matsuda)

Über die Natur der Umwandlung konnten sie keine schlüssige Erklärung geben. Köster (30) hat 1940 bei Messungen des E-Moduls und der Dämpfung von  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  bei 330 C eine Abweichung vom normalen Verlauf festgestellt und aus der Form in Analogie zu anderen Umwandlungen auf eine Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung geschlossen (Bild 19). Melikhov et al. (31) haben 1963 die Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Temperatur vermessen und einen Sprung bei 250-280 C festgestellt (Bild 20). Bei der Auswertung ihrer Pulveraufnahmen erhielten sie zusätzliche Reflexe und ermittelten daraus eine orthorhombische Struktur mit  $a = 5,10$ ;  $b = 3,64$ ;  $c = 5,28 \text{ \AA}$ .

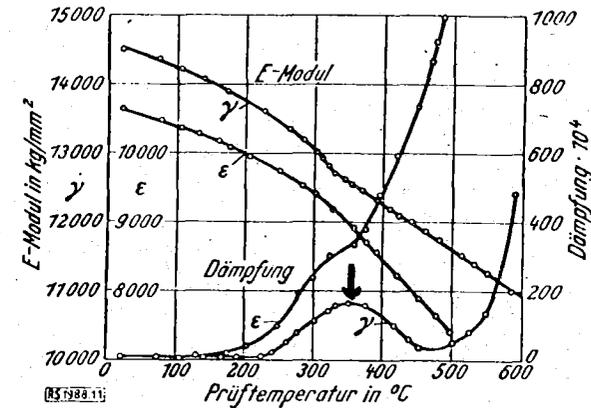
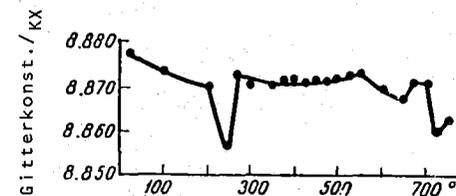


Bild 19: Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls und der Dämpfung der  $\gamma$ - und  $\epsilon$ -Phase im System Kupfer-Zink. (Köster)

Bild 20: Gitterkonstante von  $\gamma$ -Messing gegen Temperatur gemessen bei Raumtemperatur im System Kupfer-Zink. (Melikhov).



Die Zusammensetzung ihres Probenmaterials geben sie allerdings nicht an, doch läßt sich aus dem Vergleich ihrer Gitterkonstanten mit denen von Johansson und Westgren auf sehr zinkreiche  $\gamma$ -Kristalle (66-67 % Zn) nahe der Phasengrenze schließen (siehe Bild 67).

Bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen im Zweiphasengebiet  $\beta + \gamma$  fand Morton (32) eine langperiodische Überstruktur in den  $\gamma$ -Inseln, die jedoch bei einer Probe aus der Mitte des  $\gamma$ -Gebietes nicht zu finden war. Über die Umwandlungen in den Systemen  $\gamma$ -CuCd und  $\gamma$ -AgZn liegt keine Literatur vor.

### 3. Eigene Messungen und Ergebnisse

#### 3.1 Präparationen und Qualitätskontrolle der Kristalle

Während die Autoren, über die bisher berichtet wurde, polykristalline Temperguß-Proben verwendet haben, standen für die nun beschriebenen Messungen hauptsächlich Einkristalle zur Verfügung. Die vorliegenden  $\gamma$ -CuZn-Kristalle wurden von den Herren Simon und Radloff, die  $\gamma$ -AgZn und  $\gamma$ -CuCd von Herrn Simon nach Czochralski im Institut für Angewandte Physik der TU Clausthal hergestellt. Meistens sind es Einkristalle oder aus mehreren Kristalliten mit Verkippungen von ungefähr  $1^\circ$  bestehende Proben. Es sind aber auch, besonders im System CuCd, schlechtere Kristalle dabei. Die Ausgangsmaterialien Kupfer, Zink und Cadmium stammten von der Firma Preussag und das Silber von der Firma Degussa. Die Reinheit betrug 99,9995 %. Zum Test, ob die fertigen Kristalle durch die Schutzschmelze oder durch das Tiegelmaterial verunreinigt waren, wurden einige Proben im Gitterspektrographen verdampft und das dabei entstehende Spektrum registriert. Es zeigte sich, daß im Rahmen der Nachweisgenauigkeit (einige ppm) bis auf Kupfer im Silber keine anderen Fremdmaterialien zu finden waren.

Ein anderer Teil der Kristalle wurde im Kristalllabor des Sonderforschungsbereichs 126 in Göttingen nach Bridgman hergestellt. Für die Kristallherstellung wurde eine teilbare Graphitform mit einer dünnen Kapillare am unteren Ende und in der Mitte verwendet. Die damit verbundene Keimselektion sorgte für gute Kristallqualität im oberen Teil (siehe Skizze, Bild 21).

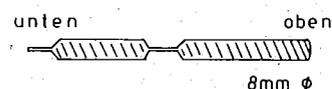


Bild 21: Form der nach Bridgman gezüchteten Kristalle.

Die Zusammensetzung der Kristalle wurde von unserer Chemotechnikerin, Frau Mossadegh-Pour, gravimetrisch ermittelt. Die erreichte Genauigkeit betrug 0,2 wt% bei CuZn und 0,4 % bei AgZn.

Kontrolliert wurde die Kristallqualität mit Hilfe einer Barth-Kamera (Barth (33)). Bei dieser Technik wird die zu betrachtende Kristallfläche mit Hilfe eines divergenten Röntgenstrahls abgebildet. Die Form und die Helligkeitsverteilung des entstehenden Reflexes gibt dann, im Vergleich mit einem zusätzlich als Maßstab abgebildeten Kreuzgitter, die gewünschte Information. Bei einem Einkristall ohne Kleinwinkelkorngrenzen mit homogener Gitterkonstante ergibt sich ein (Bild 22) gleichmäßig erhellter Fleck, der von regelmäßig angeordneten dunklen Linien des Kreuzgitters mit gleicher Intensität durchzogen ist. Liegen dagegen mehrere Kristallite mit annähernd gleicher Orientierung vor, dann zerteilt sich das Bild in mehrere helle und dunkle Bereiche und es ergeben sich Sprungstellen im Bild des Kreuzgitters (Bild 23). Ist die Gitterkonstante zusätzlich noch inhomogen, so gelingt nicht einmal eine scharfe Abbildung des Gitters.

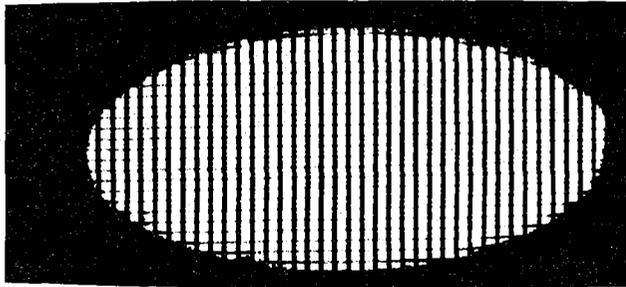


Bild 22, 23: Barth-Aufnahme von gutem bzw. schlechtem Kristall.

Mit dieser Technik wurde das vorhandene Kristallmaterial überprüft. Es stellte sich heraus, daß kaum Kristalle ohne Korngrenzen existierten, lediglich bei CuZn und AgZn ließen sich bei bestimmten Zusammensetzungen gute Einkristalle herauspräparieren. Das CuCd-Material hatte durchweg schlechtere Eigenschaften. Von einem  $\gamma$ -CuZn-Einkristall mit fast stöchiometrischer Zusammensetzung wurde ein Stäbchen (15 mm lang und 1,5 mm dick) in (100)-Richtung mit der Funkensäge herausgebohrt. Anhand der Drehkristallaufnahme (Bild 24) läßt sich die Güte dieses Materials beurteilen. Zu erkennen ist der Rückstrahlbereich, mit den wegen der großen Gitterkonstante verhältnismäßig vielen Reflexen. Nach der Auswahlregel für kubisch raumzentrierte Kristalle sollen Reflexe auftreten mit  $h^2 + k^2 + l^2 = 2n$ . Versucht man die vorhandenen Reflexe zu indizieren, so stellt man fest, daß alle möglichen Reflexe auch tatsächlich auftreten, während es Bradley mit seinem polykristallinen Material nicht gelungen ist, alle Reflexe nachzuweisen. Die Schärfe der aufgespaltenen  $\text{Cu-K}\alpha_1 + \text{K}\alpha_2$  Reflexe entspricht etwa der vergleichbarer Aufnahmen von hochreinem Silizium aus der Halbleiterindustrie.

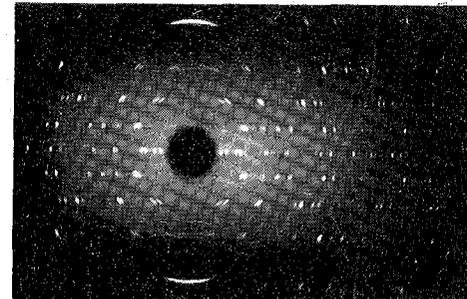


Bild 24: Drehkristallaufnahme von  $\gamma$ -CuZn im Rückstrahlbereich.

### Bearbeitung

Die  $\gamma$ -Legierungen zerspringen bei jeder rauhen mechanischen Behandlung mit typischem Muschelbruch; daher wurden die Kristalle nach ersten Fehlschlägen mit der Diamantsäge nur noch mit der Säuresäge oder der Funkenerosionsmaschine geschnitten.

Aufgrund der unterschiedlichen Stellung der Legierungspartner in der Spannungsreihe müssen beim Ätzen und Polieren besondere Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden, damit das edlere Element auch in Lösung bleibt und sich nicht auf den Kristalloberflächen wieder niederschlägt. Geeignet zum chemischen Polieren für CuZn und CuCd (gebräuchlich für Kupfer nach Smithells) ist  $1/3 \text{ HNO}_3 + 1/3 \text{ Orthophosphorsäure} + 1/3 \text{ Eisessig}$ . Es empfiehlt sich, die Ätzlösung von den Kristallen unter fließendem Wasser abzuspülen. Nur so läßt sich in den meisten aller Fälle ein Kupferniederschlag vermeiden.

Bei den Zn- bzw. Cd-reichen Legierungen wird es wegen ihres unedleren elektrochemischen Verhaltens allerdings sehr schwierig, saubere Oberflächen mit dieser Methode zu erhalten.

Bessere Ergebnisse erzielt man durch Elektropolieren mit  $25 \text{ g CrO}_3 + 133 \text{ ml Eisessig} + 7 \text{ ml Wasser}$  (Michell (34)). Für stöchiometrisches  $\gamma$ -Messing benötigt man ca. 8 V Polierspannung zum Erhalten von einwandreien Oberflächen.

Kurz unterhalb dieser Spannung gelingt es, die Korngrenzen sichtbar zu machen. Genauere Werte lassen sich jedoch nur schwer angeben, da die günstigste Spannung von der Legierungszusammensetzung und von der Rührgeschwindigkeit abhängt. Im System AgZn lassen sich die Proben nur elektrolytisch polieren mit Cyaniden. Hierbei sind die Polierspannungen noch mehr von den jeweiligen Bedingungen abhängig.

Gute Oberflächen erhält man auch durch mechanisches Schleifen auf Korundpulver und Diamantpaste. Allerdings ist die Oberflächenzerstörung wegen der Sprödigkeit des Materials erheblich und noch in einiger Tiefe zu spüren, wenn man mit groben

Körnern arbeitet, oder wenn sich beim Schleifen auf feinen Körnern Probenstückchen lösen und unter die Schleiffläche geraten. Solche Zerstörungen können bis zu mehreren  $100 \mu\text{m}$  in die Tiefe gehen, wie man durch Anätzen in  $\text{FeCl}_3$  und nach Abwischen des entstehenden Kupferniederschlags oder nach Elektropolieren feststellen kann.

### 3.2.1 Vorbemerkung über die eigenen Messungen

Nach den vorher besprochenen Verfahren soll die von anderen Autoren bislang vermutete Umwandlung näher untersucht werden.

Damit der Leser den Kapiteln besser folgen kann, sei ein Ergebnis vorweg genommen:

Die untersuchte Umwandlung läßt sich durch gezielte Wärmebehandlung erzeugen und durch umgekehrte Wärmebehandlung wieder zurückbilden. Der Vorgang ist beliebig oft reproduzierbar.

Die Umwandlung ist so langsam, daß sie sich durch Abschrecken einfrieren läßt. Genauere Angaben über die Kinetik und über die Zeitkonstanten der Reaktion werden im Kapitel "Widerstandsänderung" behandelt.

Für die meisten der folgenden Experimente werden die Temperaturbereiche und Temperzeiten benutzt, die sich aus der Beobachtung der Widerstandsänderung ergeben haben.

### 3.2.2 Elektrischer Widerstand als Funktion der Temperatur

Um die Abhängigkeit zwischen elektrischem Widerstand und Temperatur zu ermitteln, wurden Widerstandstemperaturkurven aufgenommen.

Die Meßanordnung ist im Bild 25 dargestellt. Es handelt sich um eine Wechselspannungsmethode mit einem Lock-in-Verstärker mit eingebautem Referenzoszillator. Der Probenwiderstand (Ausgangsspannung des Lock-in-Verstärkers) und die Temperatur

der Probe (Spannung eines Thermoelements) konnten gegeneinander auf einem X-Y-Schreiber aufgetragen werden, das zeitliche Verhalten beider Informationen wurde zur Kontrolle auf einem Vielkanalpunktschreiber registriert, und für genaue Registrierungen der später behandelten Widerstand-Zeit-Abhängigkeiten stand ein Linienschreiber zur Verfügung.

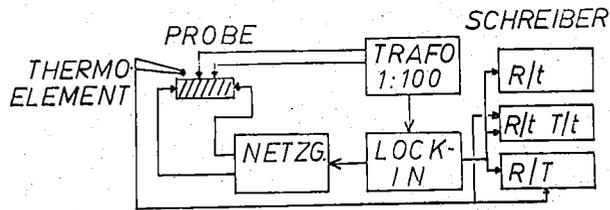


Bild 25: Meßanordnung (schematisch) für Widerstandsmessungen.

Da die  $\gamma$ -Legierungen spröde sind, lassen sich für elektrische Messungen keine drahtförmigen Proben herstellen; deshalb wurden für diese Messungen Scheiben verwendet. Wegen der größeren Dicke der Proben im Vergleich zu Drähten, waren bei Abschreckversuchen nur vergleichsweise geringe Abschreckgeschwindigkeiten zu erreichen, einerseits wegen der endlichen Wärmeleitfähigkeit und andererseits wegen der auftretenden mechanischen Spannungen beim Abschrecken, die häufig zum Zerreißen der Scheiben führten.

Wegen der Sprödigkeit des Materials war es auch nicht möglich, Kontakte durch Punktschweißen anzubringen. Auflöten von Kontakten kam auch nicht in Frage, da die Glühtemperaturen oberhalb von der Schmelztemperatur von Weichlot liegen sollten.

Unter all diesen Nebenbedingungen, erschien es vernünftig, die Proben indirekt mit einem Ofen möglichst kleiner Masse zu heizen und die Kontakte für die elektrischen Messungen in Form von Wolframfedern auf die Probe und damit die Probe gegen die Ofenwand zu drücken. Da die Wolframfedern so beweglich sein müssen, daß sie beim Einbau der Probe nachgeben, läßt sich der Kontaktabstand nicht vorher festlegen. Außerdem drücken die Kontakte in dichtem Abstand alle von einer Seite auf die Probe, sodaß Messungen des absoluten Widerstandes nur bei Kenntnis des Stromverlaufs in der Probe möglich sind. Für Relativ-Messungen hat die Methode jedoch den Vorteil, daß an die Probengeometrie kaum Anforderungen gestellt werden müssen, und daß ein Probenwechsel unkompliziert ist. Der Probenhalter (Bild 26) besteht aus einer Kupferplatte 40 x 80 x 5 mm mit aufgelöteter Thermocoaxheizung auf der einen Seite und glatter Fläche auf der anderen Seite. Darauf ist eine mit Wärmeleitpaste bestrichene dünne Glimmerscheibe und schließlich die scheibenförmige Probe gelegt.

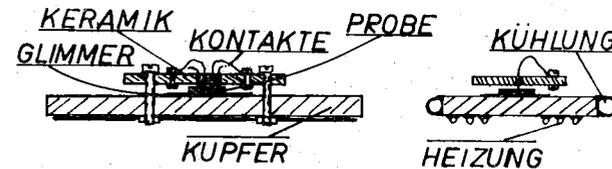


Bild 26: Probenhalter für Widerstandsmessungen

Die Kontaktfedern sind in einen Keramik-(Stenan)-halter eingeschraubt. Stenan ist ein Keramikwerkstoff (Rosenthal), der im Lieferzustand gut bearbeitbar ist und erst nach Ausbrennen typische Keramikeigenschaften besitzt. Im Kupferblock befindet sich ein Meß- und ein Regelthermoelement und zusätzlich an der Probe, mit Wärmeleitpaste befestigt, ein zweites Meßthermoelement.

An den Ofenrand ist ein Kupferrohr gelötet, durch das z.B. Wasser beim Abschrecken geleitet wird. Der Ofen ist von einer dünnen Blechhülle umgeben, die außen mit Steinwolle isoliert ist. In den Hohlraum zwischen Isolierung und Ofen wird beim Abschrecken zusätzlich noch Pressluft eingeblasen. Eine elektronische Regelung sorgt dafür, daß die Temperaturen auf 0,1 K konstant gehalten werden. Die Temperatur kann mit einem Motorpotentiometer zeitlich linear verändert werden. Mit dieser Anordnung waren Abschreckgeschwindigkeiten von 20 K/sec möglich, Aufheizgeschwindigkeiten max. ca. 2 K/sec. Die mit der Meßanordnung und Temperaturregelung erreichte Stabilität für die Widerstandsmessung war besser als 0,1 % über 24 h.

Meßergebnisse:

Die Messungen zeigen, daß es in allen drei Systemen  $\gamma$ -CuZn,  $\gamma$ -AgZn und  $\gamma$ -CuCd Abweichungen vom normalen Verlauf der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes gibt. Je nach thermischer Vorbehandlung läßt sich der Widerstand um ca. 10 % vergrößern oder verkleinern.

Dieses Verhalten tritt in allen drei Systemen bei unterschiedlicher Temperatur auf.

Das Bild 27 zeigt die Gegenüberstellung der drei Systeme.

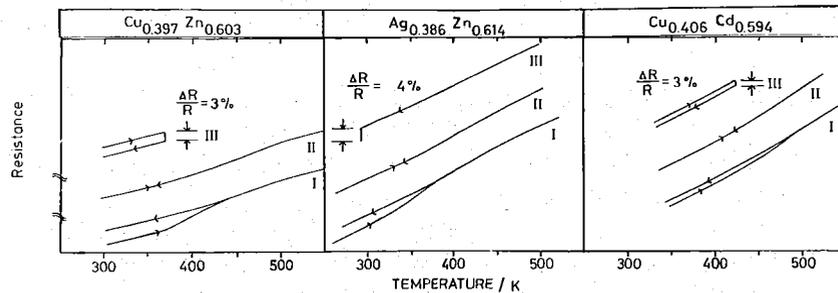


Bild 27: Elektrischer Widerstand gegen Temperatur für verschiedene Legierungen und Wärmebehandlungen.

**Kurven I** Der Widerstand von gut getemperten Kristallen ( $\gamma$ -CuZn bei 370 K,  $\gamma$ -CuCd bei 425 K und  $\gamma$ -AgZn bei 300 K jeweils 48 h) gemessen mit niedrigen Heizraten (3 K/min) und großer Abkühlgeschwindigkeit. Die Aufheiz- und Abkühlkurven sind verschieden. Nach dem Abkühlen bleibt der Widerstand um einige Prozent größer als vor dem Aufheizen.

**Kurven II** Direkt nach den Abkühlkurven von I aufgenommen mit großen Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten. Beim Aufheizen und Abkühlen sind die Ergebnisse identisch.

**Kurven III**  $\gamma$ -CuZn und  $\gamma$ -CuCd-Proben wurden schnell erhitzt auf die Temperaturen 370 bzw. 425 K und bei diesen Temperaturen 20 h gehalten. Anschließend wurden sie schnell abgekühlt auf 300 K. Die  $\gamma$ -AgZn-Probe wurde von 450 K schnell auf 300 K abgekühlt und dort 20 h gehalten. In allen drei Kurven ist eine deutliche Abnahme des Widerstandes durch Tempern sichtbar.

Die Differentiation der Kurven I und II von  $\gamma$ -CuZn beim Aufheizen ergibt (Bild 28) eine unterschiedliche Steigung bei tiefen und bei hohen Temperaturen.

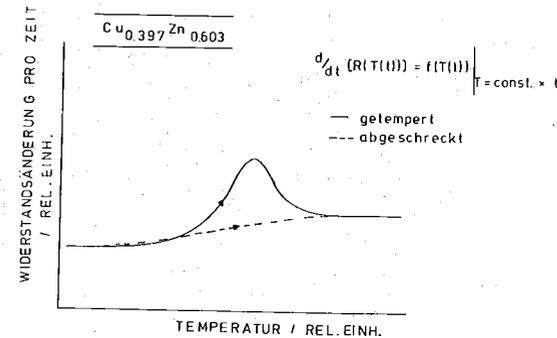


Bild 28: Zeitliche Ableitung des elektrischen Widerstands bei zeitlich linearem Aufheizen für unterschiedliche thermische Vorgeschichte.

### 3.3 Spezifische Wärme

Die bisher erarbeiteten Ergebnisse stehen im Zusammenhang mit der Arbeit von P. Wallbrecht (35), der schon zeitlich vor meinen Messungen Abweichungen vom üblichen Verlauf in den spezifischen Wärmen an polykristallinem Material dieser drei Systeme gefunden hatte. Aus den anfänglich nur gemeinsamen Ausgangsmaterialien für die Probenherstellung mit unterschiedlicher Themenstellung entwickelte sich eine fruchtbare Zusammenarbeit, mit dem Erfolg, daß wir ein Meßprogramm durchführten, in dem wir benachbarte Kristallscheiben unserer Einkristalle gemeinsam getempert und anschließend gleichzeitig Widerstand und spezifische Wärmen daran gemessen haben.

Die Übereinstimmung in den charakteristischen Punkten der Meßkurven war auffällig in allen drei Systemen (Bild 29). Aufgetragen gegen die Temperatur sind im oberen Teil des Bildes die mit einem DSC (differential scanning calorimeter) dynamisch ermittelten spezifischen Wärmen als Ordinate von jeweils getemperten bzw. abgeschreckten (gestrichelt) Proben. Links  $\gamma$ -CuZn, dann  $\gamma$ -AgZn und  $\gamma$ -CuCd.

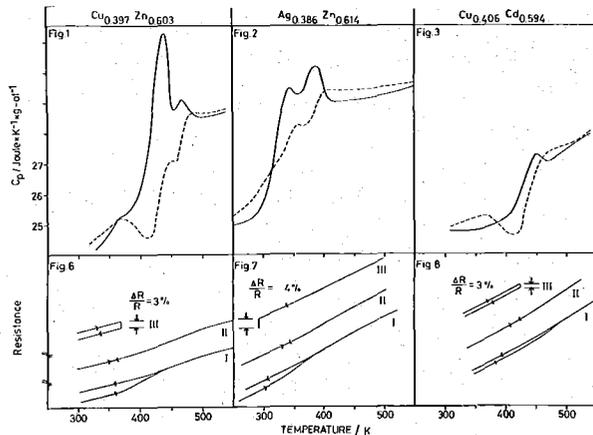


Bild 29: Vergleich spezifische Wärme mit elektrischer Widerstandsmessung.

Getempert wurde einige Tage bei 370, 300 bzw. 425 K, gemessen mit etwa 10 K/min, dann mit ca. 200 K/min abgeschreckt von 550 K bis 300 K und erneut gemessen.

Deutlich ist bei allen drei Legierungen der starke Anstieg der spezifischen Wärme zu erkennen, mit je nach thermischer Vorbehandlung unterschiedlichem Verlauf. Wiederholungen des Experiments zeigten gute Reproduzierbarkeit. Obwohl die spezifischen Wärmen nicht statisch gemessen wurden, läßt sich deutlich der erhöhte Wärmebedarf der getemperten gegenüber der abgeschreckten Proben erkennen. Im Vergleich dazu die schon beschriebene Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands. Daß dieser Effekt auch über die gesamte Phasenbreite von  $\gamma$ -Messing in leicht modifizierter Form auftritt, haben Messungen der spezifischen Wärme ergeben. Im Bild 30 sind die  $C_p$ -Kurven über der Temperatur dargestellt. Parameter ist die Zusammensetzung; deutlich ist die Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Temperaturen bei höherer Zinkkonzentration zu erkennen. Außerdem verschwindet ein Nebenmaximum bei etwa 65 % Zink. Für die Zusammensetzung  $Cu_{0,603}Zn_{0,397}$  beträgt die Umwandlungswärme ca. 27 meV/atom.

Mißt man mit dem DSC nicht Aufheiz- sondern Abkühlungskurven, so ergibt sich für  $\gamma$ -CuZn ein ziemlich strukturloser Verlauf (Bild 31). Somit läßt sich sagen, daß für das Erscheinen des Maximums bei den getemperten und des Minimums bei den abgeschreckten Proben die Art der Wärmebehandlung entscheidend ist, und daß die Umwandlungswärme nicht nur bei einer speziellen Temperatur frei wird bzw. hereingesteckt werden muß.

Die Ordnung des Phasenübergangs läßt sich nicht aus den  $C_p(T)$ -Kurven erhalten, weil die Messung nicht im stationären Zustand d.h. für die Umwandlung im unteren Temperaturbereich verhältnismäßig rasch erfolgte.

Die gemessenen Kurven entsprechen nicht dem stationären Fall, weil es beim Aufheizen von getemperten Proben zu Anhäufung von benötigten Umwandlungswärmen in dem Temperaturbereich kommt, in dem die Aufheizgeschwindigkeit mit der Umwandlungsgeschwindigkeit vergleichbar wird.

Auffällig ist die Ähnlichkeit der CP-Kurven mit den differenzierten  $R(T(t))$ -Messungen (Bild 28).

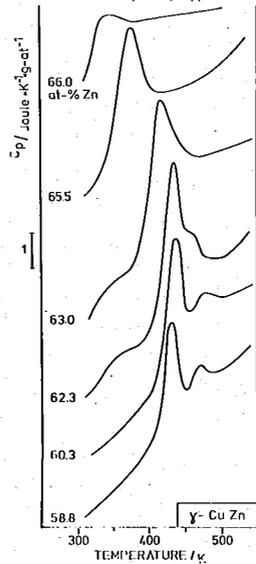


Bild 30: Spezifische Wärme von  $\gamma$ -Messing als Funktion der Zusammensetzung.

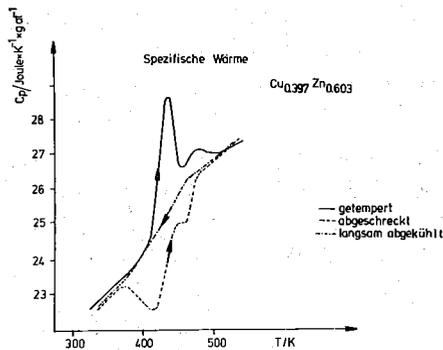


Bild 31: Spezifische Wärme von  $\gamma$ -Messing bei unterschiedlicher Wärmebehandlung.

### 3.4 Elektrischer Widerstand als Funktion der Zeit (Kinetik)

Um den Einfluß der Temperzeit zu ermitteln, wurden Isothermen des elektrischen Widerstandes gemessen.

Das Prinzip einer solchen Messung ist auf Bild 32, rechte Seite, zu erkennen. Nach Einstellen eines Gleichgewichtszustandes wurde die Temperatur sprunghaft verändert, aber dann wieder konstant gehalten und der zeitliche Verlauf des elektrischen Widerstandes ermittelt. Wie aus diesem Bild ersichtlich, besteht die Meßkurve aus zwei Bereichen:

1. sofortige Widerstandsänderung hervorgerufen durch den Temperaturwechsel und
2. relaxierende Widerstandsänderung bei konstanter Temperatur.

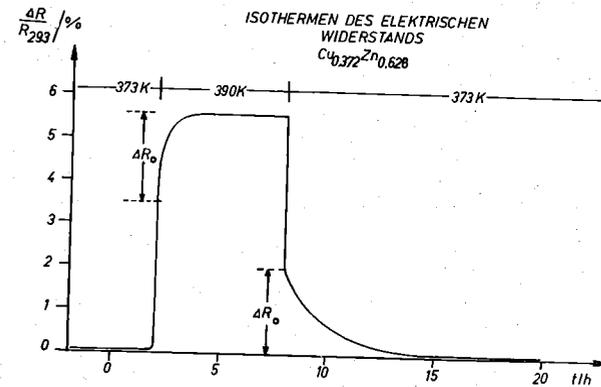


Bild 32: Sprungantwort des elektrischen Widerstands (bezogen auf Zimmertemperatur) nach Temperaturänderungen mit spontanem und relaxierendem Anteil.

Im folgenden soll uns nur der zweite Bereich, mit  $\Delta R_0$  bezeichnet, interessieren. Charakteristische Größen für diesen Prozess waren der Betrag der Widerstandsänderung bei konstanter Temperatur  $\Delta R$  und die Halbwertszeit. Gleich hier eine Bemerkung zum Meßfehler. Die Messung ergibt:

Je höher die Meßtemperatur, um so kleiner sind die Halbwertszeiten und um so schwieriger ist der Beginn der isothermen Widerstandsänderung festzulegen, da bereits während des Abschreckens der Relaxationsprozess beginnt. Um einigermaßen sicher den Beginn des zweiten Bereichs zu bekommen, wurde beim Abschrecken so stark abgekühlt, daß die Temperatur der Probe kurzzeitig unterhalb der gewünschten lag.

Im Bild 33 ist eine Schar solcher Isothermen dargestellt. Abgeschreckt wurde immer von 575 K und isotherm getempert bei den gekennzeichneten Temperaturen. Der Zeitmaßstab wurde logarithmisch gewählt, um eine übersichtliche Darstellung zu bekommen. Maßeinheit: Stunden.

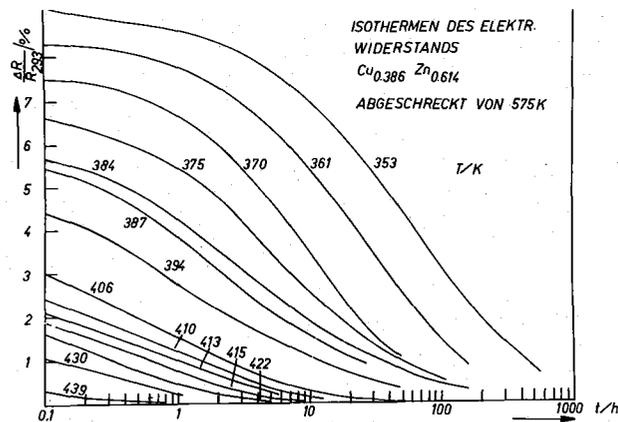


Bild 33: Isothermen des elektrischen Widerstandes von  $\gamma$ -CuZn. Aufgetragen ist der auf Zimmertemperatur-Widerstand bezogene relaxierende Anteil  $\Delta R$  gegen die Zeit. Parameter ist die Meßtemperatur.

R 293 ist der Widerstand bei 293 K vor Beginn der Wärmebehandlung. Da die durch die Relaxation erreichbaren Widerstandsänderungen in der Größenordnung von 10 % liegen, besteht kaum ein Unterschied in der Darstellung, ob auf R 293 (getempert) oder R 293 (unbehandelt) normiert wird.

Aus dieser Darstellung ist zu entnehmen, daß sich bei hohen Temperaturen der Widerstand sehr schnell aber sehr wenig und bei tiefen Temperaturen um einen größeren Betrag (einige Prozente) aber langsamer ändert.

Die Frage, ob alle Meßkurven die Relaxation vom gleichen Anfangs- in den gleichen Endzustand beschreiben, wie z.B. bei den Ausheilvorgängen von eingefrorenen Gitterdefekten, bei denen die Isothermen nur auf der logarithmischen Zeitachse gegeneinander versetzt sind, läßt sich in dieser Darstellung nicht eindeutig beantworten, denn es ist nicht auszuschließen, daß die Kurvenanfänge bei kleineren Zeiten als 0,1 h mit dem gleichen Wert beginnen.

Bei den Leerstellen-Ausheilexperimenten wird von Temperaturen mit hohen Leerstellenkonzentrationen zu Temperaturen mit sehr kleinen Konzentrationen abgeschreckt. Die Ausheiltemperaturen werden so gewählt, daß die dazu gehörenden Leerstellenkonzentrationen sehr klein sind, sodaß eine Änderung der Ausheiltemperatur keine merkbar Konzentrationenänderungen verursacht, sondern nur einen Einfluß auf die Aktivierung des Prozesses hat. Daß dieser Fall für das vorliegende Material nicht gilt, zeigt ein Zusatzexperiment:

Nach Einstellung des Gleichgewichtswertes bei z.B. 390 K führt Absenken der Temperatur auf z.B. 373 K erneut zu einer merkbar relaxierenden Widerstandsänderung (Bild 32).

Also beschreiben die Isothermen nicht alle den gleichen Übergang von einem Zustand 1 in einen anderen Zustand 2, sondern je nach Lage von Abschreck- und Tempertemperatur einen anderen Teil einer Zustandsänderung.

Es zeigt sich, daß innerhalb des Temperaturbereiches von 350 K bis 450 K sich bei jeder Temperatur nach gewisser Zeit ein Gleichgewichtszustand einstellt. Die isotherme relaxierende Widerstandsänderung  $\Delta R$  ist umkehrbar und reproduzierbar. Das Vorzeichen der Widerstandsänderung hängt von der thermischen Vorgeschichte ab und kann wie im Bild 32 bei 17 Grad Temperaturänderung positiv oder negativ sein.

Trägt man nun den Betrag der Widerstandsänderung  $\Delta R_0$  gegen die Temperatur auf (Bild 34), so ergibt sich ein fast linearer Zusammenhang mit Ausnahme des Bereichs höherer Temperaturen. In diesem Bereich ist die Bestimmung von  $\Delta R_0$  ohnehin problematisch, da die Abschreckzeiten in die Größenordnung der Halbwertszeiten kommen. Auch die Meßpunkte bei tiefen Temperaturen haben größer Unsicherheitsfaktoren, denn bei 355 K dauert die Ermittlung des Gleichgewichtswertes mindestens 4 Wochen.

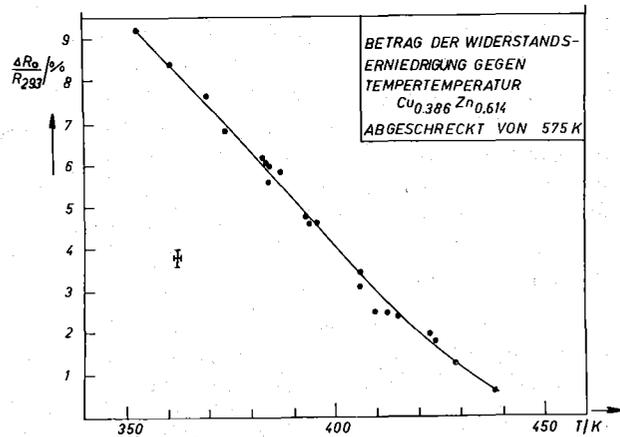


Bild 34: Maximal erreichbare Widerstandsrelaxation gegen Tempertemperatur bei gleicher Glühtemperatur bezogen auf Zimmertemperaturwiderstand.

Macht man nun das umgekehrte Experiment, in dem man die Tempertemperatur konstant hält und die Glühtemperatur variiert, so wird im Bild 35 besonders deutlich, daß oberhalb 450 K die Abschrecktemperatur kaum einen Einfluß auf die mögliche Widerstandserniedrigung hat. Daß die beiden rechten Punkte herausfallen, könnte apparativ bedingt sein, und soll uns deshalb hier nicht interessieren (möglicherweise Kontaktwanderung).

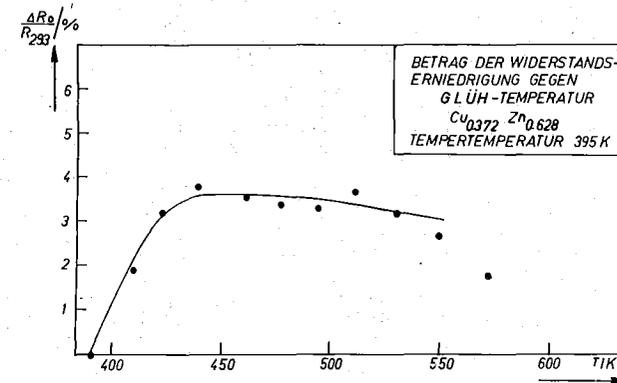


Bild 35: Maximal erreichbare Widerstandsänderung gegen Glühtemperatur bei gleicher Tempertemperatur bezogen auf Zimmertemperaturwiderstand.

Man könnte aus dem Knick der Kurve bei 450 K ein Sättigungsverhalten annehmen, derart, daß oberhalb dieser Temperatur sich kaum etwas in den Atomanordnungen ändert. Doch dieser Schluß ist nur bedingt möglich, da die Abschreckzeiten mit den Halbwertszeiten konkurrieren und somit in diesem Bereich je nach Temperatur ein mehr oder weniger großer Teil des Effektes nicht beobachtet werden kann. Daß dieser Effekt nicht nur bei einer Probe auftritt, sondern auch bei anderen Zusammensetzungen und Materialien, zeigen die folgenden Isothermenscharen (Bild 36, 37).

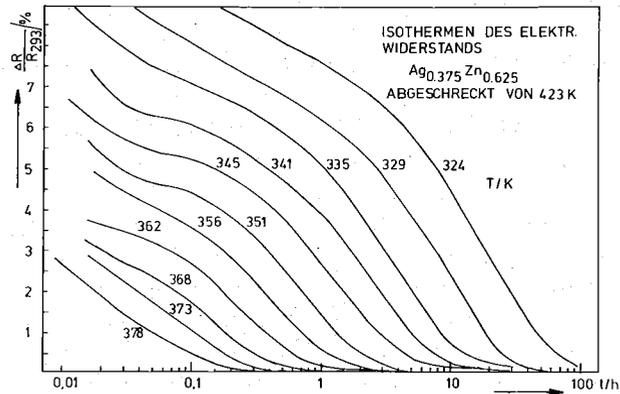


Bild 36

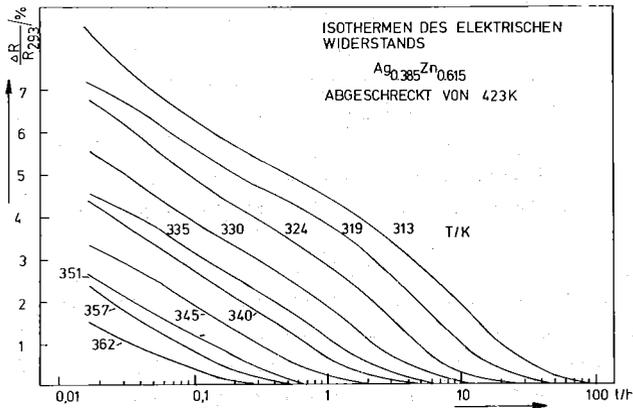


Bild 37

Isothermen des elektrischen Widerstandes von  $\gamma$ -AgZn. Aufgetragen ist der auf Zimmertemperatur-Widerstand bezogene relaxierende Anteil  $\Delta R$  gegen die Zeit. Parameter ist die Meßtemperatur.

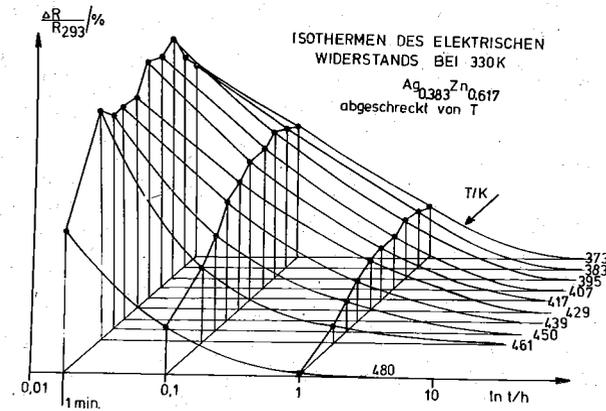


Bild 38: Isothermen des elektrischen Widerstandes bezogen auf Zimmertemperaturwiderstand gemessen bei 330 K. Parameter ist die Glühtemperatur.

Im Bild 38 sind Isothermen bei gleicher Temperatur als Funktion der Glühtemperatur dargestellt:

Je höher die Temperatur, von der abgeschreckt wurde, um so schneller läuft die Relaxation ab (Faktor 10).

Die zu den Bildern 36 und 37 gehörigen, auf die Zeit  $t = 0$  extrapolierten, Anfangswerte sind in den Bildern 39 und 40 gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. (Daß hier gegen  $1/T$  aufgetragen wurde im Gegensatz zu Bild (34), soll keine Bedeutung haben.)

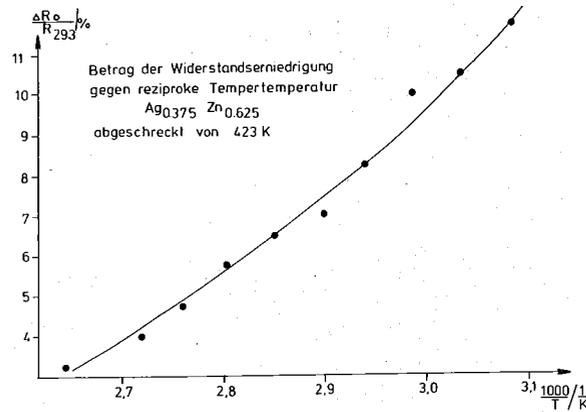


Bild 39

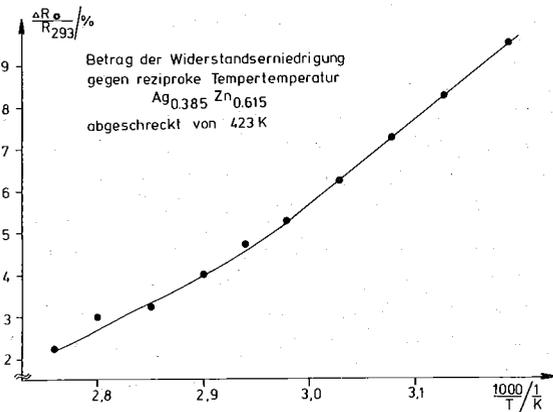


Bild 40

Bild 39, 40: Maximal erreichbare Widerstandsrelaxation gegen reziproke Tempertemperatur bei gleicher Glühtemperatur bezogen auf Zimmertemperaturwiderstand.

Zur besseren Übersicht sind in den vergrößerten Zustandsdiagrammen (Bild 41 und 42) die Isothermen gekennzeichnet, bei denen Widerstandsrelaxation gemessen wurde. Dabei wird deutlich, daß nicht nur bei Proben innerhalb des  $\gamma$ -Gebietes, sondern auch im Zweiphasengebiet ( $\beta' + \gamma$ )-CuZn und ( $\xi + \gamma$ )AgZn der Widerstand relaxiert.

Für den Nachweis, daß sich der vorher beschriebene Effekt von der Umwandlung  $\gamma$  in ( $\beta + \gamma$ ) unterscheidet, wurden Isothermen einer Probe gemessen, deren Zusammensetzung an der Cu-reichen Phasengrenze lag. (In Bild 41 links eingezeichnet.)

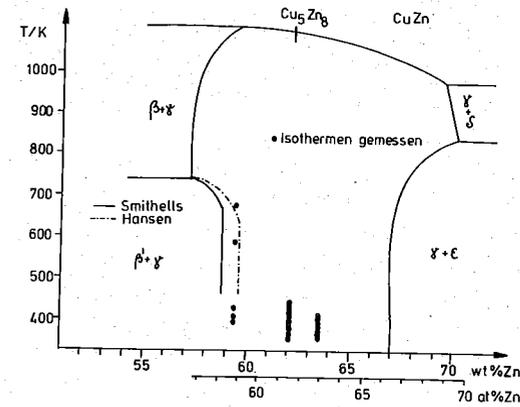


Bild 41

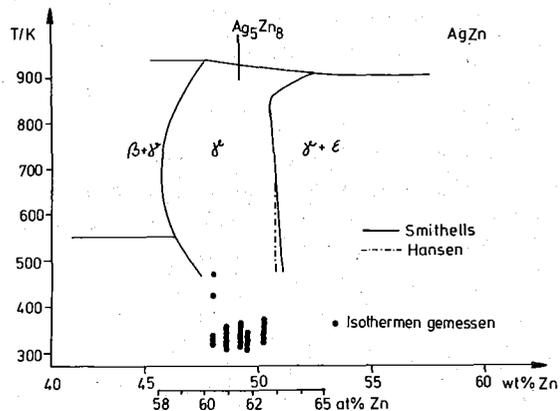


Bild 42

Bild 41, 42: Lage der Isothermen im Zustandsdiagramm.

Die Isothermen von 396 K und 402 K zeigten selbst nach 200 h noch keinen asymptotischen Verlauf, sodaß eine weitere Isotherme bei 523 K gemessen wurde. Auch bei dieser Isotherme war bis 200 h kein Gleichgewichtszustand abzusehen. Der Widerstand nahm fortwährend ab. (Bild 43).

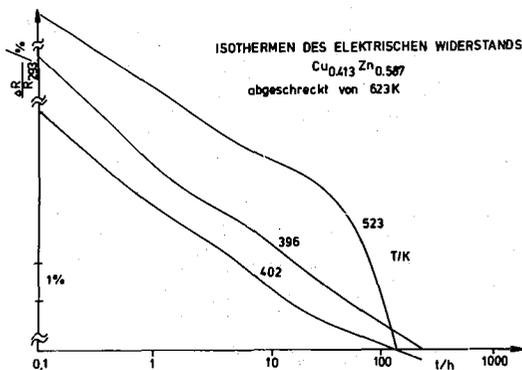


Bild 43: Isothermen des elektrischen Widerstands bezogen auf Zimmertemperaturwiderstand.

Nach 240 h wurde die Probe ausgebaut und elektropoliert. Es zeigte sich folgendes Bild im Lichtmikroskop (Bild 44).

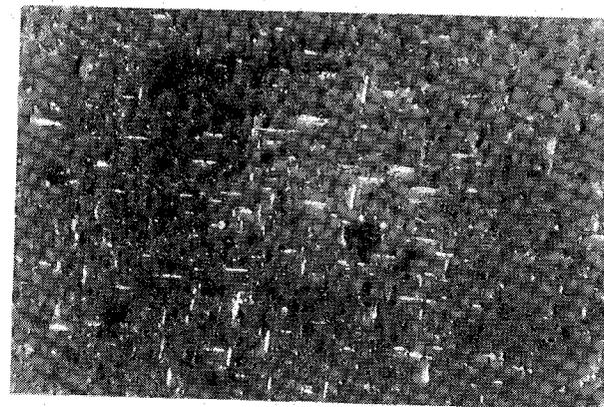
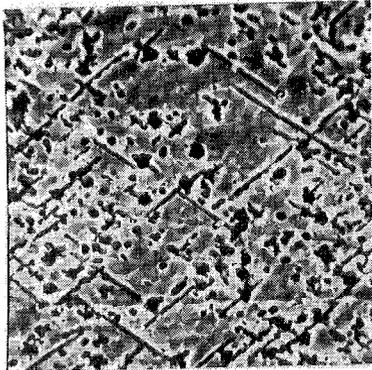


Bild 44: Ausscheidungen in der  $\gamma$ -CuZn-Phase/Lichtmikroskop.

Energiedispersive Auflösung der in einem Rasterelektronenmikroskop entstehenden Röntgenstrahlung ergab, daß sich das Verhältnis der Zählraten für Kupfer und Zink an den Nadel- und Kugelrändern von denen der Matrix um 20 % unterschied, und zwar enthielt die Matrix weniger Kupfer. Nach anschließendem Tempern 125 h bei 455 K zeigte sich nach Elektropolieren sowohl im Licht- als auch im Rasterelektronenmikroskop, daß die Nadeln sich vergrößert und vermehrt hatten. Ein Vergleich mit Laue-Aufnahmen ergab, daß (100) die Richtung der Nadeln war.

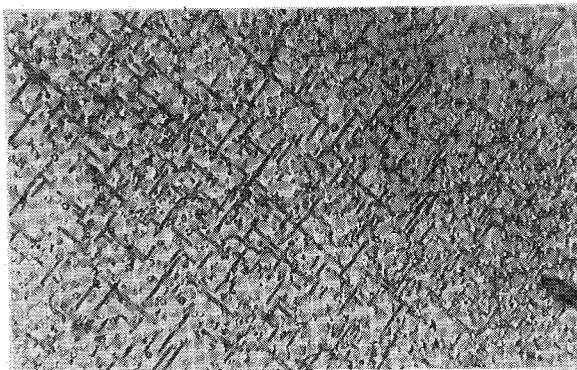
Derartige Eigenschaften der Ausscheidungen: etwas höherer Kupfergehalt als  $\gamma$ -Messing und gerichtetes Wachstum in Nadelform, weist darauf hin, daß es sich um Bildung der  $\beta$ -CuZn-Phase handeln muß. Die Bilder 45, 46 zeigen den bei 455 K getemperten Kristall. Somit läßt sich die auch nach 250 h noch nicht abgeschlossene Relaxation des elektrischen

Widerstandes als Überlagerung der bisher beobachteten Relaxation und der Widerstandsänderung durch Phasenumwandlung  $\gamma \rightarrow (\gamma + \beta)$  verstehen. Die bei höheren Temperaturen gemessenen Isothermen bestätigen die von Hansen angegebene  $(\beta + \gamma)$ ,  $\gamma$ -Phasengrenze im Bild 41.



10  $\mu$ m

Bild 45: Ausscheidungen in  $\gamma$ -CuZn/Raster-Elektronen-Mikroskop, 45° gekippt, Sekundärelektronen.



10  $\mu$ m

Bild 46: Ausscheidungen in  $\gamma$ -CuZn/Lichtmikroskop.

Auf den Mikroskop-Aufnahmen wurde im Gegensatz dazu für die vorher beschriebene Relaxation an Proben aus der Mitte des  $\gamma$ -Gebietes keine sichtbare Erklärung gefunden. Rastermikroskop-Aufnahmen an  $\gamma$ -CuZn-Proben mit stöchiometrischer Zusammensetzung zeigten keine auffällige Struktur, wohl aber Widerstandsrelaxation.

Bei einer Probe aus AgZn ergaben die Widerstandsisothermen ähnliches Verhalten: bei niedrigen Temperaturen gibt es bei der Widerstandsrelaxation innerhalb kurzer Zeit asymptotisches Verhalten, während bei um ca. 100 K höheren Temperaturen das asymptotische Verhalten bei gleichen Zeiten noch nicht auftritt (Bild 47).

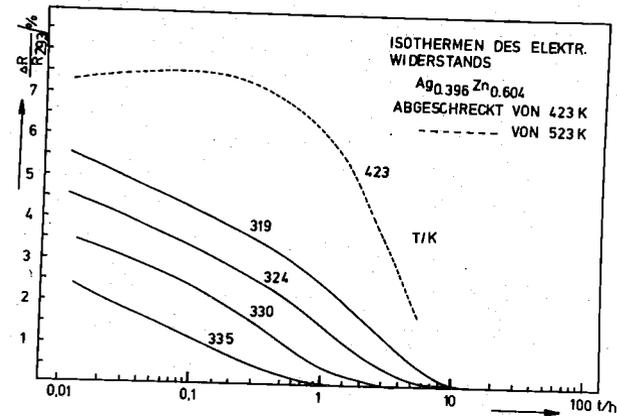
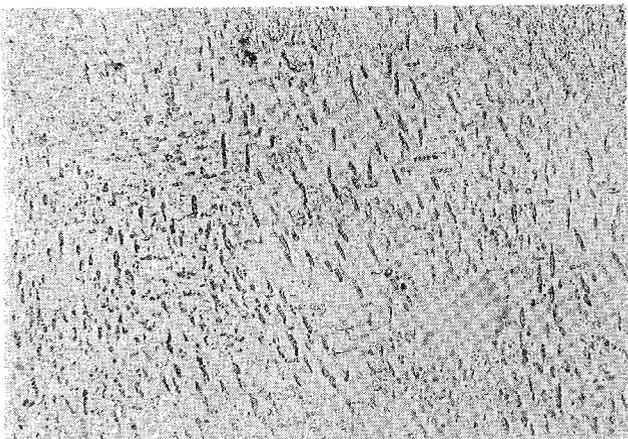


Bild 47: Isothermen des elektrischen Widerstands bezogen auf Zimmertemperaturwiderstand.

Mikroskopische Aufnahmen zeigten auch hier nadelförmige Ausscheidungen, vermutlich analog zu CuZn das Ag-reichere  $\epsilon$ -AgZn (Bild 48).



└  
10  $\mu$ m

Bild 48: Ausscheidungen in  $\gamma$ -AgZn/Lichtmikroskop.

Allgemein läßt sich sagen, daß die beobachtete Umwandlung in der  $\gamma$ -Phase sich unterscheidet von den Phasenumwandlungen  $\gamma \rightarrow (\beta + \gamma)$  bzw.  $\gamma \rightarrow (\epsilon + \gamma)$  derart, daß 1. die Zeitkonstante der Widerstandsänderung für die Phasenumwandlung um Größenordnungen länger sind als für den anderen Effekt bei gleichen Temperaturen und 2. daß die Umwandlung in der  $\gamma$ -Phase sich nicht mit dem Mikroskop beobachten läßt, obwohl Widerstandsrelaxation zu messen ist.

### Auswertung der Isothermen

Welche Informationen lassen sich aus den Isothermen gewinnen?

Zeichnet man die Meßkurven in die physikalisch günstigere Darstellung  $\ln(\Delta R) = f(t)$  um, so zeigt sich an dem gekrümmten Kurvenverlauf in den Bildern 49 - 51 auf den ersten Blick, daß kein einfach exponentieller Zusammenhang etwa wie  $\Delta R = \Delta R_0 \cdot e^{-t/\tau}$  besteht ( $\tau$ : Halbwertszeit). Daher läßt sich die Aktivierungsenergie aus der Auftragung der Halbwertszeit gegen die reziproke Temperatur (Arrhenius-Darstellung) nur sehr unzuverlässig ermitteln.

Das von Nowick und Berry (48) vorgeschlagene Verfahren, das statt einer einzelnen Relaxationszeit ein Spektrum von Relaxationszeiten vorsieht, führt auch zu einem unbefriedigenden Ergebnis, da sich die Kurven von  $Ag_{0.375}Zn$  nur mit größeren Fehlern anpassen lassen.

Zu befriedigenden Ergebnissen führt dagegen das von Lücke (49) benutzte Verfahren, das es erlaubt, die Aktivierungsenergie und die Reaktionsordnung der Relaxation zu messen nach folgenden Voraussetzungen:

Es muß eine Schar von Isothermen jeweils mit den Werten für  $\Delta R(t = \infty) = \Delta R_\infty$  und für  $\Delta R(t = 0) = \Delta R_0$  bekannt sein. Dann läßt sich durch geeignete Auftragung feststellen, ob und wenn ja, welches Potenzgesetz für die Relaxation gilt.

Die Voraussetzungen sind bei den vorliegenden Messungen erfüllt; Die Bestimmung von  $\Delta R_\infty$  ist einfach, da die meisten Isothermen bis zum Gleichgewichtswert gemessen werden konnten. Falls nicht, läßt sich  $\Delta R_\infty$  in der Darstellung  $\Delta R = f(\ln t)$  durch Extrapolieren bestimmen. Der Anfangswert  $\Delta R_0$  läßt sich aus den Meßwerten in der Auftragung  $\ln(\Delta R) = f(t)$  extrapolieren (wegen der Trägheit des Probenofens herrschten in der ersten Minute nach Beginn des Abschreckens noch keine Isothermen Bedingungen).

Bevor die Einzelheiten des Verfahrens beschrieben werden, sei darauf eingegangen, daß eine weitere Methode, nämlich die von Meecham und Brinkmann (50) gegenüber der vorigen keine Vorteile bringt, wenn wie hier ein Satz von Isothermen mit Anfangs- und Endwerten vorliegt. Bei Meecham & Brinkmann wird die Aktivierungsenergie

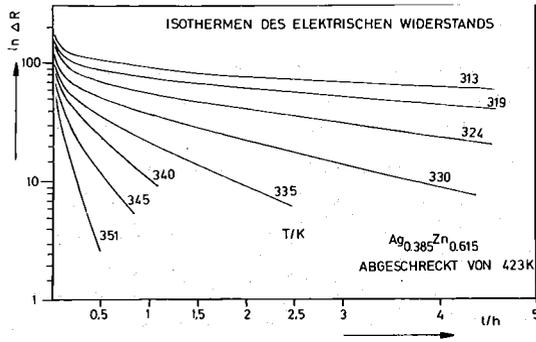


Bild 49

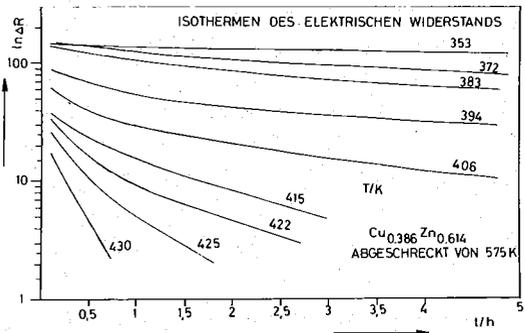


Bild 50

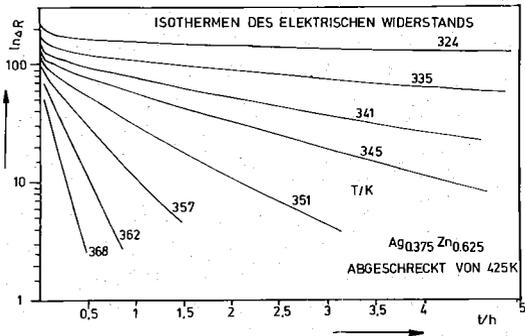


Bild 51

Bild 49 - 51: Isothermen des elektrischen Widerstandes in relativen Einheiten.

aus dem Vergleich von Isothermen und Isochronen bestimmt, derart, daß Temperaturn und Temperzeiten ausgewertet werden, für die die Relaxation bis zum gleichen Wert fortgeschritten ist. Auch hier ist die Kenntnis der Anfangs- und Endwerte der Isothermen erforderlich.

Im Gegensatz zu dem anschließend benutzten Verfahren, gestattet es jedoch nicht, die Reaktionsordnung zu bestimmen.

Die in dieser Arbeit benutzte doppellogarithmische Auftragung der mit  $\Delta R_0$  normierten Isothermen gegen die durch numerische Differentiation erzeugte zeitliche Ableitung dieser Relaxation erlaubt es, zu prüfen, ob eine einheitliche Reaktionsordnung  $n$  existiert und diese gegebenenfalls bei geradem Verlauf der Kurven aus der Steigung zu ermitteln. Es muß dann gelten:

$$\frac{d}{dt} (\Delta R) = \alpha \cdot (\Delta R)^n.$$

Die Existenz eines solchen Potenzgesetzes zeigt sich in den Bildern 52 - 55:

Die gekrümmten Bereiche im linken Teil der Kurven gehören zu den Ausläufern der Isothermen von  $T$  gegen  $\infty$ . Wegen der nur endlichen Meßgenauigkeit von max.  $10^{-2}$  der normierten Widerstandsänderung bei großen, bis zu  $10^{-1}$  bei kleinen Temperaturwechseln beim Abschrecken sind diese Bereiche wenig repräsentativ.

Durch Änderung der Null-Punkte lassen sich die Ausläufer begradigen. Da diese jedoch für die weitere Diskussion unwichtig sind, wurde die Begradigung unterlassen.

Dagegen zeigt sich aber in dem Bereich von  $10^0 - 10^{-1}$  deutlich in allen Bildern ein paralleler Kurvenverlauf, der in der Nähe von  $10^0$  mehr oder weniger stark nach oben ansteigt. Die Oszillationen einiger Kurven hängen damit zusammen, daß die analog registrierten Isothermen punktweise abgelesen und von Hand in den Rechner eingegeben wurden. Trotz der durch Spline-Interpolation geglätteten Isothermen kommt es bei der anschließenden Differentiation zu Oszillationen. Die Exponenten für die mittleren Bereiche sind:

Tabelle 4

	Cu <sub>0.386</sub> Zn	Cu <sub>0.372</sub> Zn	Ag <sub>0.375</sub> Zn	Ag <sub>0.385</sub> Zn
n	1,5 - 2,0	2,0 - 2,5	1,2	1,5

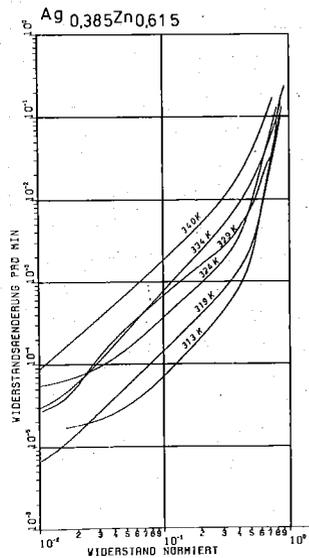
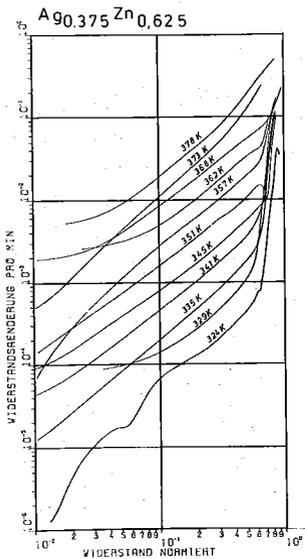
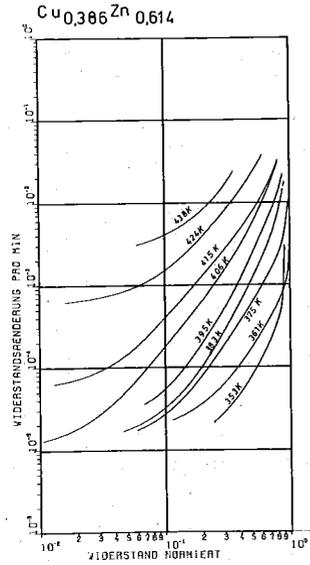
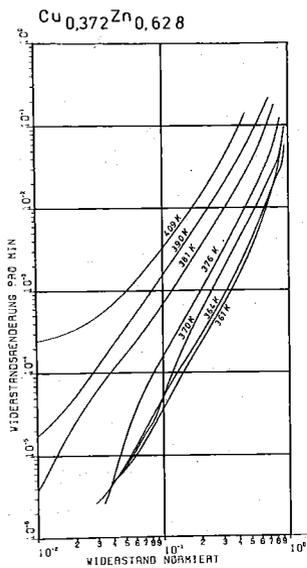


Bild 52 ~ 55: Normierte Isothermen der Widerstandsrelaxation  
 Abszisse: Relaxation, Ordinate: zeitliche Änderung, Parameter: Meßtemperatur.

Bei den CuZn-Legierungen scheint der Exponent geringfügig temperaturabhängig zu sein.

Die Tatsache, daß der Exponent im Bereich von 1 - 2,5 vom Material abhängt, macht die Deutung als "Reaktionsordnung" zweifelhaft. In den Anfangsbereichen der Isothermen ist der Exponent im allgemeinen größer als 6 und eine Interpretation als Reaktionsordnung noch weniger sinnvoll.

Für den mittleren Bereich der Isothermen ( $0,6 \geq \Delta R \geq 0,08$ ) läßt sich nach dieser Darstellung mit guter Näherung annehmen,

$$\frac{d}{dt} (\Delta R) = \alpha(T) \cdot F(\Delta R)$$

d.h. die Widerstandsrelaxation läßt sich in zwei Teile separieren:

1. in den Vorfaktor  $\alpha$  (nur temperaturabhängig) und
2. in eine Funktion, die vom momentanen Widerstand abhängt mit der Form  $F(\Delta R) = \Delta R^n$ , wobei für  $n$  gilt  $1 < n \leq 2,5$  je nach Legierung und Zusammensetzung im mittleren Bereich der Isothermen.

Die Messung an  $Cu_{0,386}Zn_{0,614}$  sind aus apparativen Gründen nicht ganz so zuverlässig wie die der anderen drei Legierungen.

Trägt man zur Bestimmung der Aktivierungsenergie  $\frac{d\Delta R}{dt}$  gegen  $f(\frac{1}{T})$  für vorgegebenes  $\Delta R$  auf, so erhält man folgende Bilder 56 - 59.

Hierfür wurden bei den AgZn-Isothermen die parallelen Kurven auf  $\Delta R = 1$  extrapoliert und bei den CuZn-Isothermen wurden die Werte  $\Delta R = 0,6$  herangezogen. Wie sich gezeigt hat, ist es für die Ermittlung der Steigungen trotz der leichten Aufächerung der Isothermen bei CuZn nahezu unerheblich, ob z.B. die Werte für  $\Delta R = 0,6$  oder  $\Delta R = 0,2$  aufgetragen werden.

Der lineare Verlauf der Kurven rechtfertigt den Ansatz  $\frac{d\Delta R}{dt} \sim \exp(\frac{-Q}{KT})$  für  $\Delta R = \text{const.}$   
 Q: Aktivierungsenergie  
 K: Boltzmannkonstante.

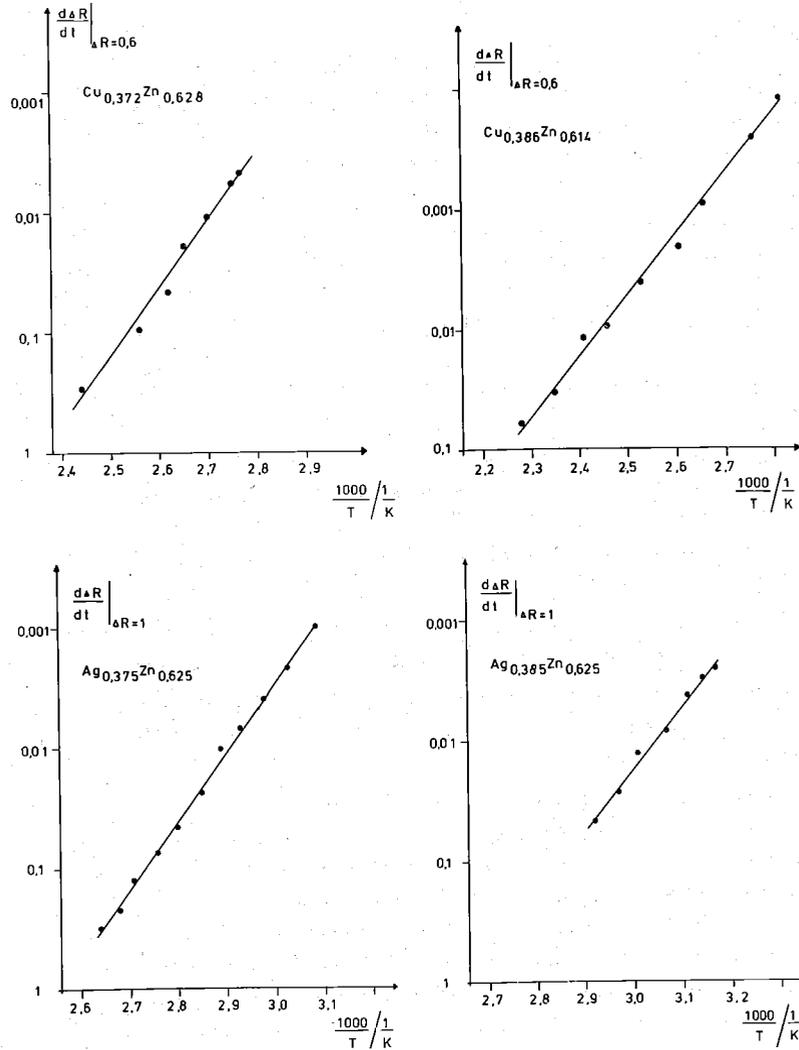


Bild 56 - 59: Widerstandsänderung pro Zeit, ermittelt aus dem parallelen Kurvenverlauf der Bilder 52-55 für  $\Delta R=1$  (extrapoliert) bzw.  $\Delta R=0,6$  als Funktion der reziproken Tempertemperatur.

Die so ermittelten Aktivierungsenergien betragen:

Tabelle 5

	$Cu_{0386}Zn$	$Cu_{0372}Zn$	$Ag_{0375}Zn$	$Ag_{0385}Zn$
Q	$1,01 \pm 10 \%$ (0,97)	$1,07 \pm 10 \%$ (1,1)	$1,10 \pm 10 \%$ (0,99)	$1,01 \pm 10 \%$ (0,68)

Nahezu identische Energien erhält man durch Auftragung der Halbwertzeiten, Werte in Klammern (siehe Bild 60, 61, 62, 63). Ausnahme ist:  $Ag_{0385}Zn$ .

Die Aktivierungsenergien aus Diffusionsmessungen betragen: ( $\tilde{D}$  = chemischer DK nach Mehl bzw.  $D^*$  = Selbstdiff.-K. nach Seith (36)).

Tabelle 6

	$Cu_{0385}Zn$	$Cu_{0375}Zn$	$Ag_{039}Zn$
für $\tilde{D}$ :	0,95 eV	für $\tilde{D}$ : 0,91 eV	für $D^*_{Zn}$ : 1,10 eV für $D^*_{Ag}$ : 1,26 eV

und stimmen mit den hier gemessenen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Somit gilt

$$\frac{d}{dt} (\Delta R) = \alpha_0 \cdot e^{-\frac{Q}{KT}} \cdot (\Delta R)^n$$

Aus den Bildern 34, 39 und 40 folgt außerdem:

$$\Delta R_{max} = G(\Delta T) \cong g \cdot \Delta T$$

$\Delta T$ : Glühtemperatur minus Meßtemperatur.

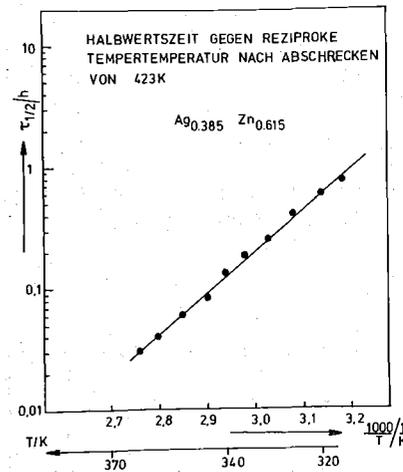
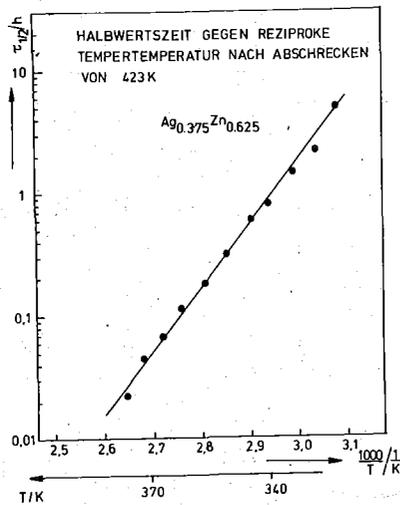
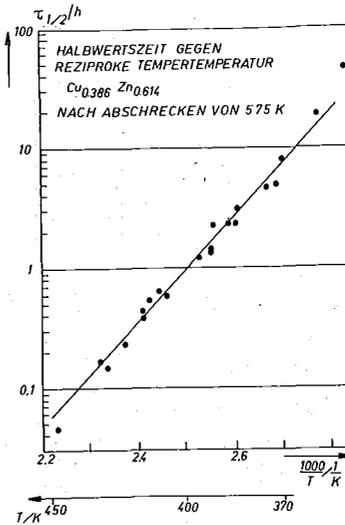
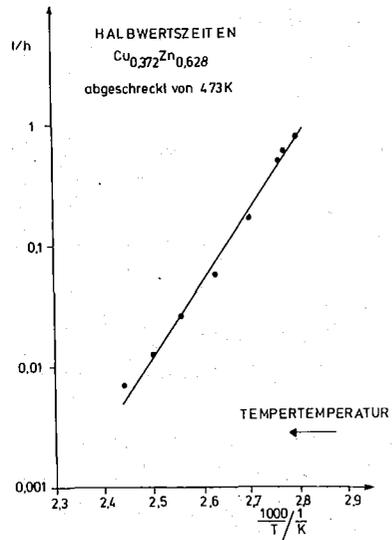


Bild 60 - 63: Halbwertszeiten aufgetragen gegen reziproke Tempertemperatur.

Die Auswertung der Experimente (Bild 35 und 38), die die Abhängigkeit der Isothermen bei gleicher Tempertemperatur von der Glühtemperatur untersuchen sollten, hat ergeben, daß die Glühtemperatur im untersuchten Bereich keinen Einfluß auf die Reaktionsordnung hat.

Zu vermuten bleibt aber, daß die thermische Vorgeschichte bei der Herstellung der Kristalle einen Einfluß hat, was sich aus geringen Unterschieden der Reaktionsordnung an Proben aus verschiedenen Kristallen mit nominell gleicher Zusammensetzung ergab.

Der Versuch die Aktivierungsenergie von Isothermen nach Aufheizen entsprechend Bild 32 linke Seite zu bestimmen, stößt auf experimentelle Schwierigkeiten. Da vor dem Aufheizen ein Gleichgewichtszustand vorliegen sollte, sind als tiefste Temperaturen nur solche zu wählen, bei denen das Gleichgewicht sich in angemessener Zeit einstellt. Die anschließenden Temperatursprünge müssen so groß sein, daß die Relaxation vernünftig zu messen ist, andererseits dürfen sie nicht zu groß sein, damit wegen der vergleichsweise geringen Aufheizgeschwindigkeit die Relaxation nicht schon merklich vor der Meßtemperatur einsetzt. Die unter diesen Schwierigkeiten gemessenen Isothermen an der Probe Cu<sub>0,372</sub>Zn erlauben es nicht, aus einer Darstellung entsprechend Bild 52 die Aktivierungsenergie zu bestimmen, doch ergibt eine Arrhenius-Auftragung der Halbwertszeiten eine Energie von ungefähr 1 eV in Übereinstimmung mit den Isothermen nach Abkühlen.

### 3.5 Bestimmung des Restwiderstandsverhältnisses

Um die bisherigen elektrischen Messungen in anderer Form zu bestätigen, wurden Restwiderstandsverhältnisse (RRR) als Funktion der Tempertemperatur gemessen. Diese Methode hat den Vorteil, daß die Geometrie der Kontaktanordnung zahlenmäßig nicht bekannt sein muß, sodaß die Wärmebehandlung der Probe außerhalb des Probenhalters erfolgen kann. Aus diesem Grund konnten höhere Abschreckgeschwindigkeiten als bei den vorherigen Messungen erreicht werden.

Getempert wurden die Proben im Ofen, zum Abschrecken direkt in kaltes Wasser fallen gelassen. Anschließend wurde dann das RRR gemessen. Die so erhaltenen Verhältnisse für die verschiedenen Tempertemperaturen sind direkt miteinander vergleichbar. Es zeigte sich, daß bei Abschrecken in kaltem Wasser von Tempertemperaturen oberhalb von 473 K sowohl bei  $\gamma$ -CuZn als bei  $\gamma$ -AgZn Makrorisse entstehen, sodaß die Meßwerte oberhalb dieser Temperaturen mit größeren Fehlern behaftet sind. Zusätzlich zu den Makrorissen waren im Lichtmikroskop nach Elektropolieren der Proben auch noch Liniensysteme zu erkennen. Bei diesen Liniensystemen, dargestellt im Bild 64, handelt es sich nicht nur um Ätzgruben, sondern auch um herausgeätzte großflächigere Vertiefungen an der Kristalloberfläche, die nur bei kleinen Vergrößerungen zu erkennen sind, bei größeren Vergrößerungen jedoch kaum einen Kontrast geben.

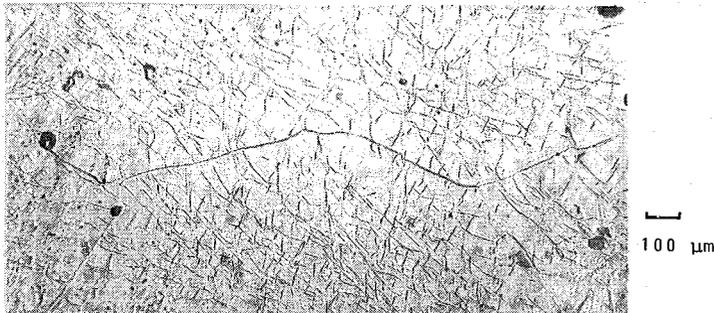


Bild 64:  $\gamma$ -CuZn nach Abschrecken von 300 C in kaltem Wasser/Lichtmikroskop.

Die Temperzeiten waren nach den Erfahrungen der Isothermenmessungen ausreichend. Das Ergebnis der Restwiderstandsmessungen ist im nächsten Bild dargestellt. Für drei  $\gamma$ -CuZn und drei  $\gamma$ -AgZn-Proben ist das RRR gegen die Abschrecktemperatur aufgetragen (Bild 65, 66). Es zeigt sich, daß das RRR monoton mit der Tempertemperatur abnimmt, und daß durch Tempern von  $\gamma$ -CuZn bei 323 K je nach Zusammensetzung und Kristallqualität das RRR auf 3,05 bis 2,8 vergrößert werden kann, während es bei von 423 K abgeschreckten Proben nur 2,5 bis 2,6 beträgt. Auch läßt sich vermuten, daß sich durch Tempern bei tieferen Temperaturen noch ein größeres RRR erreichen ließe bei genügend langen Temperzeiten. Bei  $\gamma$ -AgZn ist der Einfluß durch Tempern auf das RRR geringer, es beträgt für diese drei Proben mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Kristallqualität ca. 1,6 bis 1,7 bei Temperung bei Raumtemperatur und 1,5 bis 1,6 bei Abschrecken von 423 K. Schreckt man die Proben nicht mit Wasser ab, sondern läßt sie schonender in Luft abkühlen, so gibt es kein Maximum bei ca. 473 K; oberhalb 423 K bleibt das RRR konstant (Probe 2945 n).

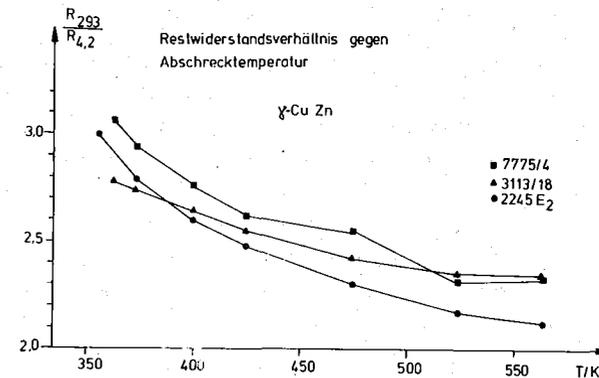


Bild 65: Restwiderstandsverhältnis von  $\gamma$ -CuZn gegen Abschrecktemperatur.

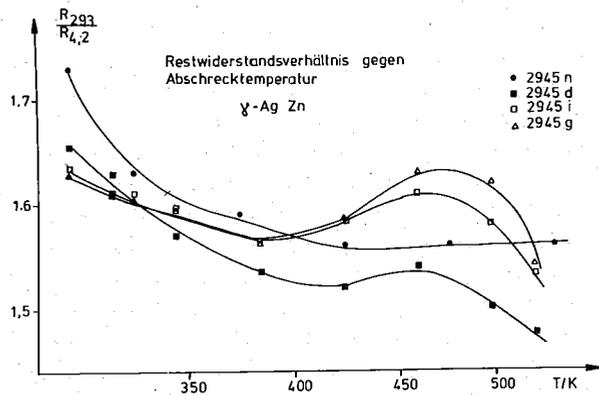


Bild 66: Restwiderstandsverhältnis gegen Abschrecktemperatur von  $\gamma$ -AgZn.

Zur Vollständigkeit:

bei  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ -Proben beträgt das Restwiderstandsverhältnis ebenfalls  $\sim 2$ .

Eigentlich müßte das Ergebnis ähnlich sein wie vorher. Im allgemeinen zeigt sich Übereinstimmung mit den Bildern 34, 39 und 40. Abweichungen wie z.B. das Maximum bei AgZn sind vermutlich auf das Einfrieren von mechanischen Spannungen zurückzuführen.

### 3.6 Halleffekt

Messungen des Halleffektes im Göttinger Hall-Labor ergaben für eine bei 368 K 48 h getemperte  $\gamma$ -CuZn (63 wt % Zn) Probe einen Wert von  $+ 53 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^3}{\text{Asec}}$ .

Aufheizen der Probe auf 495 K 5 min und Abkühlen an Luft ließ die Hallkonstante auf  $+ 66 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^3}{\text{Asec}}$  ansteigen. Der Wert, den Menth für diese Zusammensetzung angibt, liegt ungefähr in der Mitte der beiden Zahlen.

Auch hier ist der Einfluß der Umwandlung festzustellen. Die Größe der Hallkonstante hängt von der thermischen Vorgeschichte der Probe ab.

### 3.7. Gitterkonstanten- und Dichtemessungen

Die Dichte und die Gitterkonstante der  $\gamma$ -Legierungen sind zusammensetzungsabhängig wie Messungen aus früheren Jahren ergeben haben. Die Messungen wurden hauptsächlich an polykristallinen Tempergußproben, jedoch einige auch an herauspräparierten Einkristallen durchgeführt.

#### 3.7.1 $\gamma$ -CuZn-Gitterkonstanten

In seiner Diplomarbeit hat Radloff (37) die Gitterkonstante seiner  $\gamma$ -CuZn-Kristalle als Funktion der Zusammensetzung bei Raumtemperatur aus Debye-Aufnahmen ermittelt. Er benutzte hierfür unter flüssigem Stickstoff zermörsertes Kristallmaterial, das er in Glaskapillaren abfüllte.

Seine Ergebnisse sind im Bild 67 mit denen der anderen Autoren (Johansson & Westgren (11), Owen & Pickup (12) Schubert & Wall (38) Brandon (08) Westgren & Phragmen (07)) aufgetragen. Bis auf einige herausfallende Meßpunkte herrscht gute Übereinstimmung im Homogenitätsgebiet bei Raumtemperatur. Es zeigt sich ein annähernd linearer Verlauf mit einer Zunahme der Gitterkonstante von ca. 0,05 % pro At % Zink. Zur zinkreichen Phasengrenze hin und im Zweiphasengebiet bei 300 K ändert sich die Steigung geringfügig (gestrichelt). Die Meßergebnisse von Johansson und Westgren stammen von Proben, die von 600 C abgeschreckt worden sind, sodaß die Gitterkonstante für 67,3 at % nicht die  $\gamma$ -Grenzkonzentration des Zweiphasengebietes ist, sondern die des unterkühlten Einphasengebietes.

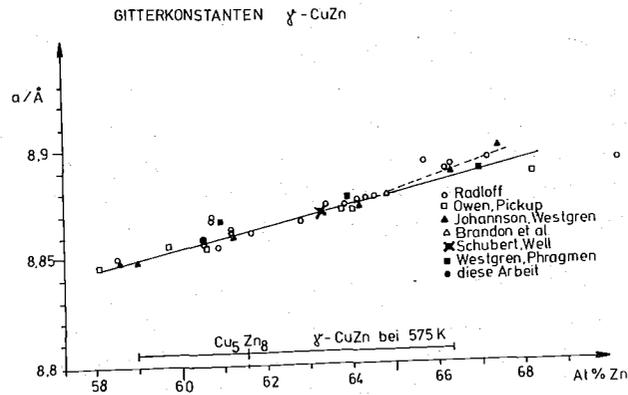


Bild 67: Gitterkonstante als Funktion der Zusammensetzung verschiedener Autoren (durchgezogene Linie wurde zur Berechnung der Dichte benutzt).

Radloff hat seine Kristalle nach der Züchtung keiner weiteren Wärmebehandlung unterzogen, sodaß seine Meßpunkte bei 66,3 und 67,2 at % auch dem unterkühlten Einphasengebiet zugeordnet werden müssen. Der Meßpunkt bei 70 at % entspricht dem der Grenzdaten der  $\gamma$ -Phase im Zweiphasengebiet. Owen und Pickup haben ihre Proben bei 500 C geglüht, sodaß sie den Punkt bei 68,2 at % wegen des retrograden Verlaufs der Phasengrenze  $\gamma, \gamma + \epsilon$  mit niedrigerer Grenzkonzentration als Johansson und Westgren gemessen haben.

### 3.7.2 $\gamma$ -AgZn und $\gamma$ -CuCd -Gitterkonstanten

Über die beiden anderen Systeme liegen weniger Messungen der Gitterkonstanten vor:

$\gamma$ -AgZn: Owen, Pickup (39), Owen, Edmunds (40), Marsh (09) und Westgren, Phragmen (07), Heumann (41).

$\gamma$ -CuCd: Bradley, Gregory (06), Owen, Pickup (42), Brandon (08), Heidenstamm (10).

Ähnlich wie beim  $\gamma$ -CuZn ist die Gitterkonstante annähernd linear von der Zusammensetzung abhängig mit  $\sim - 0,06 \text{ \%/at Zn}$  bei  $\gamma$ -AgZn und  $\sim + 0,14 \text{ \%/at \% Cd}$  bei  $\gamma$ -CuCd.

Während bei  $\gamma$ -AgZn die Abhängigkeit dem Betrag nach ungefähr mit der von  $\gamma$ -CuZn übereinstimmt, nur mit umgekehrten Vorzeichen, ist sie bei  $\gamma$ -CuCd ungefähr um den Faktor 2,5 größer als bei  $\gamma$ -CuZn.

### 3.7.3 Dichtemessungen

Über die Dichte der  $\gamma$ -Legierungen waren wenige Zitate bekannt.

$\gamma$ -CuZn: Bornemann, Sauerwald (43), Westgren, Phragmen (07)

$\gamma$ -AgZn: Owen, Pickup (39), Heumann (41)

$\gamma$ -CuCd: Bradley, Gregory (06), Owen, Pickup (42)

Daraufhin wurden an  $\gamma$ -CuZn Dichtemessungen nach der Auftriebsmethode (Kohlrausch (44)) durchgeführt. Kristallabschnitte von einigen Gramm Masse wurden sauber geätzt, getrocknet und auf einer Mettlerwaage Typ H21 gewogen. Danach wurde der Auftrieb bestimmt, den die Proben in einer Lösung aus destilliertem Wasser und einigen Tropfen Wettinol (Netzmittel der Fotoindustrie) erfuhren. Zur Kraftübertragung diente ein Haken aus Nickeldraht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7

at % Zn	Proben- gewicht	Dichte	Fehler
58,7	15,6	8,060	0,1 %
62,5	16,3	8,012	
63,1	8,5	8,001	
63,5	14,6	8,003	
64,5	7,2	7,990	
66,4	3,9	7,935	

Zur Eichung des Verfahrens wurden Kontrollmessungen mit polykristallinem Germanium, angegebene Dichte 5,323 (Pearson (17)), Probengewicht 25 g und mit einkristallinem Kadmium durchgeführt, angegebene Dichte 8,637 (Pearson (17)), Probengewicht 19,2 g.

Die Kontrollmessungen mit Ge und Cd zeigten, daß ein systematischer Fehler von ca. 0,1 % vorlag. Die angegebenen Dichtewerte sind entsprechend korrigiert, sie gelten für 22 °C.

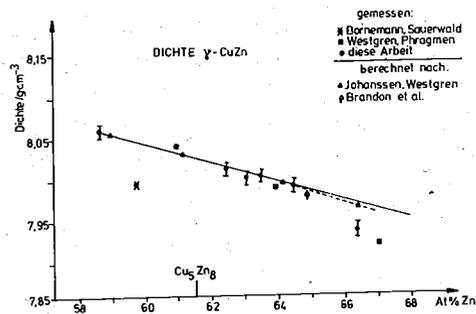


Bild 68: Dichte als Funktion der Zusammensetzung (durchgezogene Linie wurde aus den Gitterkonstanten berechnet).

Die Ergebnisse sind im Bild 68 dargestellt, zusammen mit Messungen der anderen Autoren. Die Meßpunkte liegen auf einer Geraden, bis auf den Messwert von Bornemann und die zwei Meßwerte bei 66,2 und 67 at/%. Die Abweichung des Punktes von Bornemann (0,5 %) ist möglicherweise mit seiner vergleichsweise unsauberer Kristallpräparation zu erklären. Die Abweichungen der anderen Punkte bei hoher Zinkkonzentration sind unabhängig vom Autor ungefähr gleich groß, sodaß auf eine systematische Abweichung geschlossen werden kann. Die Zinkkonzentrationen liegen entweder dicht an der Phasengrenze oder im Zweiphasengebiet ( $\gamma + \epsilon$ ). Da die Dichte von  $\epsilon$ -CuZn bei 25 w/% nach Bornemann, um ca. 2 % kleiner ist, als die dorthin extrapolierte von  $\gamma$ -CuZn, so kann die Dichteabnahme bei diesen beiden Meßpunkten entweder dem Auftreten der  $\epsilon$ -Phase; Poren in den Proben, oder einer hohen Gitterfehlerkonzentration zugeschrieben werden (die Probe mit 66,2 at % zeigte unter dem Mikroskop feinste Poren).

Mit den offensichtlich repräsentativen Meßpunkten der Gitterkonstante von Johansson und Westgren wurde die röntgenographische Dichte nach  $\rho = n \cdot \frac{A_L}{V \cdot N}$  berechnet.

$n$  = Zahl der Atome pro Elementarzelle,  $V$  = Volumen der Elementarzelle,  $N$  = Loschmidt'sche Zahl,  $A_L$  = Atomgewicht der Legierung.

Mit Ausnahme der Proben mit hoher Zinkkonzentration stimmen die berechneten Dichtewerte mit den gemessenen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein, sodaß die Zahl der Atome mit 52 pro Elementarzelle auf mindestens  $\pm 0,1$  Atom richtig angegeben ist. Das entspricht einer Leerstellenkonzentration von höchstens  $2 \times 10^{-3}$ .

3.8 Längenmessung als Funktion der Temperatur

An zwei CuZn-Proben, die vorher bei 368 K getempert worden waren, wurden Dilatationsmessungen durchgeführt. Die Form der Ausdehnungskurve war bei beiden gleich. Nach dem Aufheizen auf 523 K entstand eine bleibende Längenvergrößerung von ca. 0,05 %. Außerdem trat der für die Widerstandsmessungen typische S-förmige Kurvenverlauf (Bild 69), mit unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_I$  und  $\alpha_{II}$  auf.

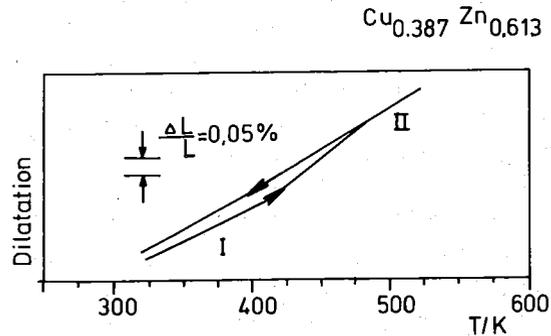


Bild 69: Dilatation einer getemperten Probe beim Aufheizen und anschließendem Abkühlen.

Auch  $\gamma$ -CuCd Proben, getempert bei 423 K 24 h, 413 K 48 h zeigen ebenfalls eine bleibende Längenänderung mit S-förmigem Kurvenverlauf. Ausdehnungsmessungen an zwei  $\gamma$ -AgZn Proben zeigen eine streng lineare Ausdehnung. Die Proben hatten vor der Messung mehrere Wochen bei Zimmertemperatur gelagert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8

Der Meßfehler beträgt ca. 5 %.

	$\alpha_I$	$\alpha_{II} / 10^{-6} / \text{grad}$
$\text{Cu}_{0,387}\text{Zn}_{0,613}$	24,8	28,6
$\text{Cu}_{0,394}\text{Zn}_{0,606}$	19,7	22,7
$\text{Cu}_{0,408}\text{Cd}_{0,592}$	19,9	24,2
$\text{Cu}_{0,416}\text{Cd}_{0,584}$	20,3	27,5
$\text{Ag}_{0,37}\text{Zn}_{0,63}$		22,2
$\text{Ag}_{0,386}\text{Zn}_{0,614}$		23,7

Im Vergleich:

Schubert (38):  $\text{Cu}_{0,367}\text{Zn}$  20-700 °C:  $\alpha = 26,9 \cdot 10^{-6} / \text{°C}$   
(röntgenographisch)

P. Bridgman (45):  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  30-75 °C:  $\alpha = 24 \cdot 10^{-6} / \text{°C}$

### 3.9 Änderungen der Gitterkonstante durch Tempern

Die Gitterkonstanten eines  $\gamma$ -CuZn-Kristalls wurden nach der Drehkristallmethode bestimmt, nach Tempern bei 370 K 48 h, 425 und 475 K je 15 h, 500 K 5 h, 525 K, 550 K, 590 K je 3 h und jeweils anschließendem Abschrecken in kaltem Wasser. Zur Eichung der Gitterkonstanten wurden die Linien von auf den Kristall gestäubtem Ge-Pulver benutzt. Die Änderungen sind auf dem Bild 70 gezeigt; alle Messungen bei 293 K.

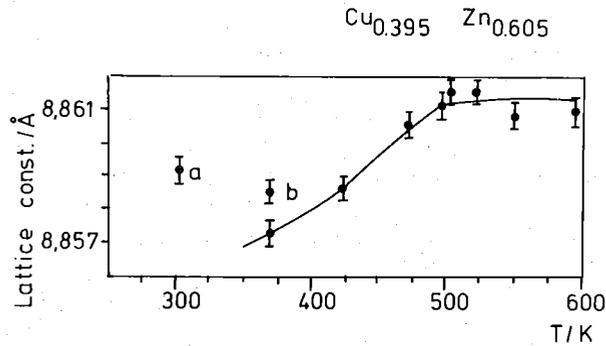


Bild 70: Gitterkonstante gemessen bei 293 K gegen Temperaturentemperatur, a und b ungenügend getemperte Proben.

Die beiden herausfallenden Punkte sind:

- a) direkt nach der Kristallzucht an Luft abgekühlt, 60 Tage bei Raumtemperatur liegen gelassen,
- b) um den Einfluß der Temperzeit festzustellen, wurde nur die Hälfte der Zeit (24 h) getempert wie bei dem darunter liegenden Meßpunkt auf der Kurve. Messungen nach einem 400-Stunden Temperprogramm ergaben jedoch keine andere Gitterkonstante als nach 48 h Tempern.

Wichtig ist die Feststellung, daß bei allen Drehkristallaufnahmen das gleiche Beugungsbild (Bild 24), nur mit leicht verschobener Lage der Reflexe entstand und keine zusätzlichen Reflexe auftraten. Auch ergaben sich keine sichtbaren Unterschiede in den Intensitäten. Der Unterschied in den Gitterkonstanten von 573 K und 373 K beträgt ca. 0,04 %.

### 3.10 Guinier-Aufnahme

$\gamma$ -AgZn wurde bei Temperaturen des flüssigen Stickstoffs gemörsert, anschließend in einem Glasröhrchen eingeschmolzen und bei 430 K 2 h getempert, um Effekte durch Kaltbearbeitung zu beseitigen. Anschließend wurde 30 h bei 323 K getempert (Einstellzeit ausreichend nach Widerstandsmessungen). Das Pulver wurde unter Methanol gesiebt, und die Fraktion mit Korngröße  $< 40 \mu$  wurde für Guinier-Aufnahmen benutzt. Mit diesem feinsten Pulver wurden auf einem Film zwei Guinier-Aufnahmen im Rückstrahlbereich nebeneinander gemacht (Belichtungszeit 4 h), die eine mit dem so behandelten Pulver, die andere nachdem das Pulver unmittelbar vor der Aufnahme zusätzlich bei 373 K 10 Minuten getempert und schnell abgekühlt worden war. (Nach der Widerstands Isothermen ausreichend für die Einstellung eines Hochtemperaturzustandes). Die Auswertung der Aufnahmen zeigten jedoch keinen Unterschied: Beide Pulver ergaben die gleiche Linienzahl und -Lage.

### 3.11 Untersuchungen des Linienprofils von Röntgenreflexen und der Untergrundstreuung

Um die Frage zu klären, ob kurzreichweitige Ordnungseffekte auftreten, wurde an 110-orientierten Einkristallflächen bei 6 K die Untergrundstreuung in der Nähe der (330)- und (660)-Reflexe gemessen (P. Ehrhart, KFA Jülich). Zwei benachbarte Proben  $\text{Cu}_{0.384}\text{Zn}_{0.614}$  aus einem Kristall wurden orientiert und poliert. Beide Scheiben waren getempert zwischen 373 K und 353 K, stufenweise abgekühlt in ca. 400 h, die eine davon wurde zusätzlich 15 min bei 600 K getempert und anschließend mit Pressluft abgekühlt.

Diese "abgeschreckte" Probe zeigte danach im Mikroskop ein ähnliches Bild wie 64.

Die Messungen ergaben nun für beide Proben bis auf geringe Unterschiede ( 30 %) im Untergrund die gleiche Reflexform.

Nach Meinung von P. Ehrhart fällt der Untergrund in der Nähe des Hauptreflexes zu langsam ab, um als Verzerrungsstreuung durch Clustern interpretiert werden zu können. Außerdem stört bei dieser Beurteilung der Nebenpeak. Die Intensität des Nebenreflexes beträgt bei 330 und 660 ungefähr  $10^{-4}$  des Hauptreflexes. Die Messung war mit  $\text{Cu } K\alpha_1$ -Strahlung (Monochromator) durchgeführt worden, sodaß für die Erklärung der Nebenreflexe keine andere Wellenlängen in Frage kommen.

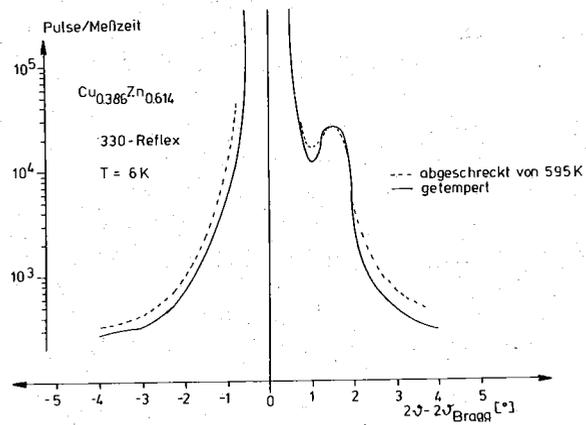


Bild 71

$$2\theta_{\text{Bragg}} = 43,30^\circ$$

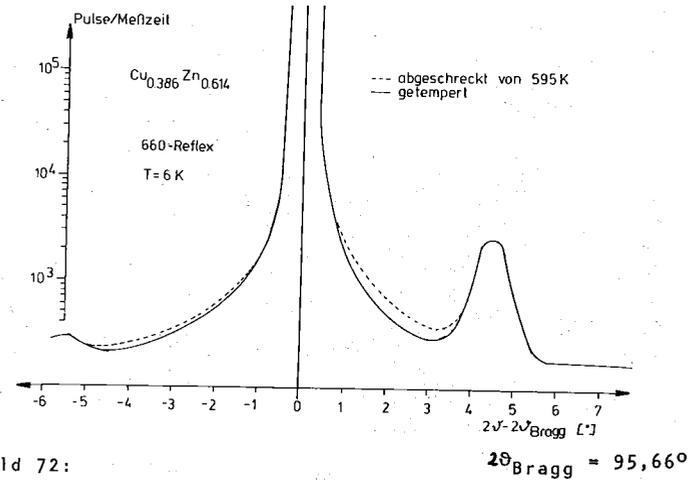


Bild 72:

Bild 72, 71: Röntgenstreuung in der Nähe der Bragg-Reflexe (330) und (660) an getemperten und abgeschreckten  $\gamma$ -Messing-Proben gleicher Zusammensetzung bei 6 K.

Nach Aufbau eines Monochromatorsystems konnten in Clausthal die Messungen aus Jülich nachvollzogen werden, allerdings bei Zimmertemperatur. Das fokussierende Monochromatorsystem nach Johansson war zwischen Probe und Zählrohr geschaltet (siehe Bild 73).

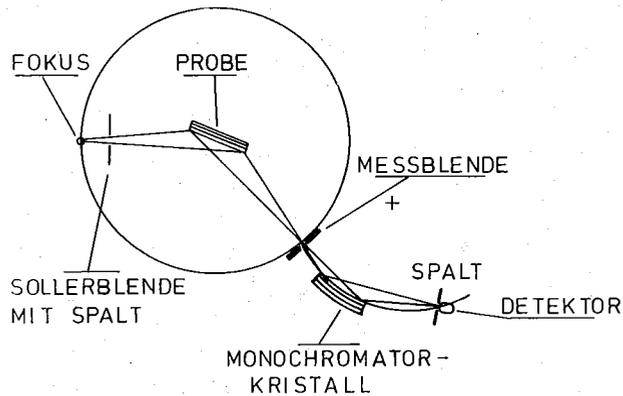


Bild 73: Prinzipieller Aufbau der Meßanordnung.

Die Proben waren orientierte Scheiben von ca. 8 mm  $\phi$ , die Oberfläche war mit Diamantpaste poliert. Die Messungen erfolgten schrittweise, wobei in Schritten von  $0,1^\circ$  für  $2\theta$  jeweils die Zeit für 100 Impulse registriert wurde. Das Ergebnis der Messungen für  $\gamma$ -CuZn in (110)-Richtung, sowohl an einem in Clausthal hergestellten, als auch an einem Göttinger Kristall ist in Bild 74 dargestellt (Zusammensetzung 38,4 bzw. 38,6 at % Cu).

Die Meßkurven zeigen ein hohes Verhältnis zwischen Peak-Intensität und Untergrund.

Die in Jülich beobachteten Satellitenreflexe wurden nur beim (330) und (660) des Clausthaler Kristalls (gestrichelte Bereiche) gefunden. Sorgfältige Überprüfung des Untergrundes in Reflexnähe beim (550) ergab keinen Anhaltspunkt für Satelliten obwohl die Peak-Intensität des (660)-Reflexes vergleichbar war.

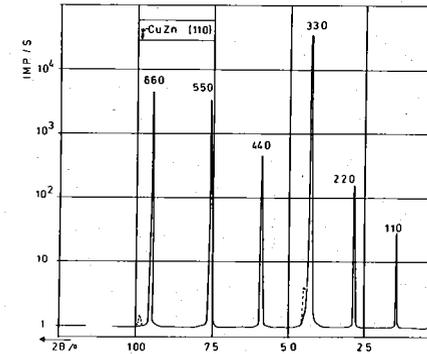


Bild 74:  $\gamma$ -CuZn (110) Bragg-Reflexe mit Untergrundstreuung zweier Proben (nach Czochralski in Clausthal ----, — nach Bridgman in Göttingen hergestellt).

Wiederholte Messungen bestätigten, daß die Satellitenreflexe nur beim Clausthaler Kristall zu finden waren. Da die Unterschiede in der Zusammensetzung zwischen beiden Kristallen nur minimal sind, müssen die Satellitenreflexe den unterschiedlichen Herstellungsverfahren zuzuschreiben sein.

Möglicherweise enthält der Clausthaler Kristall doch mehr Verunreinigungen, die zwar röntgenographisch aber nicht massenspektrometrisch nachzuweisen waren.

Fehljustierungen des Kristalls sind auszuschließen, da für  $2\theta = 43 + 1,5^\circ$  kein HKL existiert. Der nächste mögliche Reflex für polykristallines Material läge bei  $2\theta = 45,66^\circ$ . Unter der Annahme, daß der Nebenreflex von einer kubischen Struktur stammt, würde sich für (330) und (660) übereinstimmend  $8,55 \text{ \AA}$  als Gitterkonstante ergeben ( $\gamma$ -Messing:  $8,86 \text{ \AA}$ ). Ähnlich wie bei  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  wurde mit einer  $\text{Ag}_5\text{Zn}_8$ -Scheibe in (110)-Richtung der Untergrund nach Satellitenreflexen untersucht. Das Ergebnis ist in Bild 75 dargestellt.

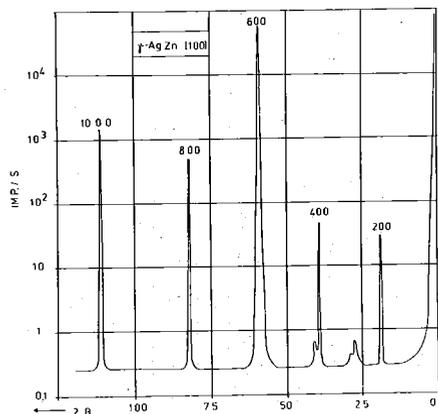


Bild 75:  $\gamma$ -AgZn (100)-Bragg-Reflexe mit Untergrundstreuung.

Die Eintringtiefe nach Neff (46) ist für  $Ag_5Zn_8$  und Cu-K $\alpha$ -Strahlung nur ca. 30  $\mu$ . Beim Polieren hat sich gezeigt, daß nur gespaltene Oberflächen ihre silberhelle Farbe behalten. Alle anderen, mit wasserhaltigen Substanzen behandelten (polierten)  $Ag_5Zn_8$ -Flächen laufen nach vielen Stunden bzw. Tagen rosa an.

Da die Messung bei dieser Auflösung nur in einigen Tagendurchzuführen war, ließ sich nicht vermeiden, daß die Oberfläche nach dem Polieren ihre Farbe änderte. Durch extrem langes Liegenlassen konnte nachgewiesen werden, daß die kleinen Reflexe bei  $42^\circ$  und  $29^\circ$  und ein Satellit in der Kleinwinkelflanke des (600)-Reflexes der rosa gefärbten Oberfläche (möglicherweise  $\beta$ - bzw.  $\epsilon$ -Phase) zuzuschreiben sind.

Die bei  $2\theta = 27^\circ$  gefundene Intensität hat den gleichen Beugungswinkel wie der verbotene (300)-Reflex. Da die Linienbreite aber ca. 5 mal so groß ist wie die der erlaubten Reflexe und die Intensität nur sehr klein ist ( $10^{-5}$  des (600)-Reflexes) wird es sich ebenfalls um Oberflächen- oder Dreck-Defekte handeln. Somit ist der Untergrund auch bei diesem Kristall

frei von ausgeprägten Strukturen oder Satelliten.

Weil keine zusätzliche Intensitäten im Untergrund zumindest in den untersuchten Richtungen im reziproken Gitter gefunden wurden, scheiden daher Effekte wie Nahordnung, Nahentmischung, Fernordnung und GP-Zonen als Erklärung für die Umwandlung aus.

### 3.12 Strukturbestimmung mit Neutronenbeugung

Da die Strukturvorschläge von Brandon für  $\gamma$ -CuZn Zweifel offen ließen, ob und in welchem Grade die  $Cu_5Zn_8$ -Legierung geordnet ist, d.h., wie weit die Vorschläge für die Besetzung der Tetraeder, Oktaeder und Cubo-Oktaeder richtig sind, wurden Neutronenbeugungsexperimente am Kernreaktor des Hahn-Meitner-Institutes in Berlin, in Zusammenarbeit mit B. Follmer und H.A. Graf durchgeführt.

Im Gegensatz zu Röntgenstrahlen, für die die Atomformfaktoren für Cu und Zn annähernd gleich sind, können Neutronen Cu und Zn wegen den unterschiedlichen Streulängen von 76 bzw. 57 unterscheiden.

Der Versuchsaufbau ist der folgenden Skizze zu entnehmen.

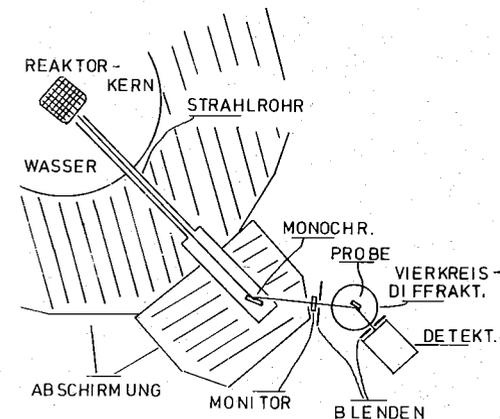


Bild 76: Strahlengang des Neutronendiffraktometers (schematisch).

Die thermischen Neutronen aus dem Reaktor fliegen durch ein Strahlrohr auf einen gekrümmten Monochromator aus mehreren Germaniumscheiben (Wellenlänge  $1,183 \text{ \AA}$ ). Die Zahl der abgelenkten Neutronen wird, bevor sie durch eine Blende auf den Kristall trifft, mit einem Monitor gezählt. Der Kristall (ein Würfel von ca. 3 mm Kantenlänge) befindet sich auf einem Standardgoniometerkopf, der in einem Vierkreisgoniometer befestigt ist. Die vom Kristall abgelenkten Neutronen werden mit einem Neutronenzähler (BF<sub>3</sub>) aufgefangen und in dem angeschlossenen Prozessrechner registriert.

Der Kristall war mit Cyanitkleber auf einen 3 mm Aluminiumzylinder geklebt, der in einem heizbaren Probenhalter festgeschraubt wurde (siehe Bild 77).

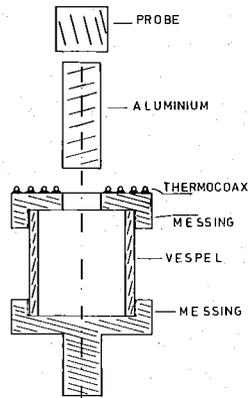


Bild 77: Heizbarer Probenhalter, zum Größenvergleich:  
Kantenlänge der Probe = 3 mm.

Zur thermischen Isolierung wurde ein dünnes Röhrchen aus Vespel (Du Pont) benutzt. Der Probenhalter wurde mit dem zylindrischen Fuß in einen Standardgoniometerkopf von Huber geschraubt.

Die Temperatur der Heizplatte wurde mit einem Thermoelement gemessen und mit einem elektronischen PID-Regler konnte die Heizleistung geregelt werden.

Der Kristall wurde auf dem Goniometerkopf so justiert, daß eine (110)-Richtung mit der Goniometerkopfachse übereinstimmte.

Hierzu wurden bei  $\chi = 90^\circ$  für einen (600)-Reflex die Bogenschlitten des Kopfes so verstellt, daß bei einer Drehung von  $\varphi$  von  $0 - 360^\circ$  die Intensität konstant blieb.

Die Bezeichnung der Winkel des Vierkreisgoniometers sind in der folgenden Skizze (Bild 78) dargestellt.

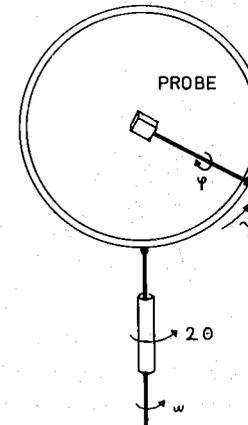


Bild 78: Bezeichnung der Winkel im Vierkreis-Goniometer.

Da die Abmessungen eines Neutronendiffraktometers im Gegensatz zu denen eines Röntgendiffraktometers erheblich größer sind und nicht ein punkt- oder strichförmiger Fokus, sondern eine flächenhafte Neutronenquelle vorliegt, muß man sehr viel mehr Sorgfalt bei der Bestimmung der Nullpunkte der einzelnen Kreise walten lassen.

Damit der Prozessrechner nach voreingegebenem HKL den Kristall mit Zählrohr in die richtige Stellung fahren konnte, war die Kenntnis aller Nullpunkte unbedingt erforderlich.

Um sicher zu sein, daß die numerische Kopplung zwischen  $\varphi$  Achse durch den Goniometerkopf, die sich in der Euler-Wiege um den Winkel  $\chi$  neigen läßt und dem Zählrohrwinkel  $2\theta$  richtig war, wurden Plateaukurven aufgenommen, weil bei hinreichender Öffnung von Blenden und Spalten und richtiger Grundjustierung die Intensität in einem weiten Bereich (Plateau) nahezu unabhängig von kleinen Fehljustierungen wird. Die Bewegung des Beugungsvektors im reziproken Raum des Kristalls verlief dabei so:

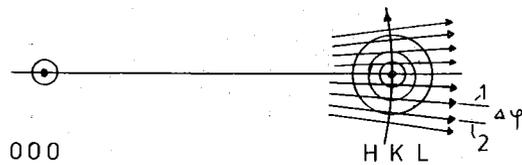


Bild 79: Darstellung im reziproken Gitter. Es wird bei weit geöffneten Meßblenden die günstigste Kopplung zwischen  $\varphi$  und  $2\theta$  aufgesucht. Die Maximalintensitäten der radialen Pfeile durch den Reflex HKL ergeben die Plateaukurve (tangentialer Pfeil).

Beim Winkel  $\chi = 0$ , d.h. Goniometerkopfachse parallel  $2\theta$  - Achse, wird  $\omega$  und  $2\theta$  im Sinne  $2\Delta(\omega) = \Delta(2\theta)$  gekoppelt. Dann wird  $\varphi$  und  $2\theta$  schrittweise verändert und dabei die Intensität registriert, (z.B. Pfeil 1). Danach wird die Kopplung gelöst,  $\varphi$  etwas verändert um  $\Delta\varphi$  und erneut gekoppelt.

Die nachfolgende Messung ergibt dann die Intensitäten von z.B. Pfeil 2. Nach diesem Verfahren wird die Umgebung des Reflexes HKL ausgemessen. Die anschließende Auftragung der Maximalintensitäten dieser Scans gegen die Änderung der Kopplung ergibt die Plateaukurve. Sie entspricht einer Bewegung auf einem Kreis um dem Nullpunkt des reziproken Gitters durch die Mitte des Reflexes.

Im Bild 80 ist eine solche Plateaukurve dargestellt.

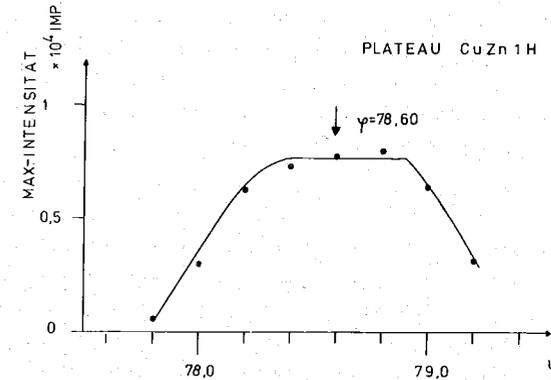


Bild 80: Plateaukurve. Sie dient dem Nachweis einer ordnungsgemäßen Justierung des Goniometers.

Der Winkel  $\phi$ , der der Mitte des Plateaus entspricht, wird dann als Bezugsrichtung für die Winkelberechnung der anderen Reflexe benutzt.

#### Die Messung im Einzelnen

Das Programm des Prozessrechners war so organisiert, daß - nach Eingabe der Nullpunkte der Goniometerkreise und der kristallographisch notwendigen Daten des Kristalls - jeder Reflex im Rahmen der mechanisch möglichen Winkel durch Eingabe der HKL angesteuert wurde.

Die eigentlichen Messungen führte der Prozessrechner nach vorgegebenem Programm durch:

Die Umgebung des Reflexes und der Reflex selbst wurde bei  $2\theta$ - $\omega$ -Kopplung ( $\Delta(2\theta) = 2 \times \Delta(\omega)$ ) schrittweise abgefahren und die Intensität registriert.

Um Einflüsse durch Schwankungen des Neutronenflusses auszuschalten, wurde mit der Zählrate des Monitors das Gate des eigentlichen Meßzählers geschaltet. So konnte, unabhängig vom Neutronenfluß, das physikalisch gewünschte Verhältnis zwischen einfallenden und gebeugten Neutronen bis auf einen unbekanntem Faktor gemessen werden.

Allerdings zählt der Monitor nicht nur langsame sondern auch schnelle Neutronen, die wegen ihrer hohen Energie die vorhandenen Abschirmungen durchdringen können. Daher kann, wie bei unserer ersten Messung, Eindringen von Wasser in das Stahlrohr das Verhältnis von schnellen zu langsamen Neutronen ändern und unterschiedliche Verhältnisse zwischen Monitorzählrate und tatsächlich auf den Kristallen auffallenden langsamen Neutronen ergeben.

Durch Vergleiche der Meßzeiten für die vorgegebenen Monitorzählraten vor und nach dem Beseitigen des Wassers im Strahlrohr und durch Eichreflexe haben wir versucht, die gemessenen Intensitäten so zu korrigieren, daß sie vor und nach der Reparatur vergleichbar werden.

Die Schrittweite betrug  $0,1^\circ$  für  $\omega$  und  $0,2^\circ$  für  $2\theta$ .

Die Anzahl der Meßpunkte lag zwischen 20 und 25.

Eine typische Reflexform ist in Bild 81 dargestellt, ebenso ein original Rechnerausdruck für den (060)-Reflex. In dieser Tabelle sind die Winkel  $\omega$ ,  $2\theta$ ,  $\phi$  und  $\chi$ , die Detektorzählrate und die Zeit für 2.000 Monitorcounts aufgelistet. Für die Auswertung wurde bei der Berechnung der Integral-Intensitäten der Untergrund berücksichtigt:

Unter der Annahme, daß ein konstanter Untergrund vorliegt, wurde das Mittel aus mehreren Anfangs- und Endpunkten eines jeden Scans abgeschätzt und das Produkt dieses Mittelwertes und der Anzahl der Meßpunkte von der Summe der Detektorcounts subtrahiert. Die in der Tabelle 9 angegebene Standardabweichung entspricht der Wurzel aus der Integralintensität einschließlich Untergrund der zum Reflex beitragenden Meßpunkte.

Zwei Ziele sollten mit dem Neutronenstreuexperiment erreicht werden:

1. Bestimmung des Ordnungsgrades.
2. Bestätigung einer Änderung des Ordnungsgrades durch Wärmebehandlung.

Hierfür wurden zwei Proben mit ähnlicher Zusammensetzung CuZn-1 (36,7 wt % Cu) und CuZn-2 (36,3 wt % Cu) benutzt, die vor Beginn der Messungen in ca. 4 Wochen von  $150^\circ\text{C}$  stufenweise auf  $90^\circ\text{C}$  abgekühlt (getempert) worden waren.

Nach der ersten Messung mit "CuZn-1 getempert", wurde die Probe auf  $225^\circ$  aufgeheizt (30 Minuten) und dann schnell abgekühlt (1 Minute) und als "CuZn-1 gegläht" erneut gemessen.

Mit der zweiten Probe "CuZn-2 getempert" wurde ähnlich vorgefahren:

Glühtemperatur  $275^\circ\text{C}$ , 20 Minuten, auf kalter Eisenplatte in ca. 10 Sekunden abgekühlt. Nachfolgende Messung als "CuZn-2 gegläht".

```

NO. :      33
H. K. L. :      0. 0000      -6. 0000      0. 0000
OMEGA, 2THETA, PHI, CHD, PHI0, NY0 :      2363  4726
MESD :      2000      100000      100000
MESB :      2000      100000      100000
RISD :      11  10  20  0  0  0
DELTA OMEGA FOR UNDERGROUND :      0
    
```

	OMEGA	2THETA	PHI	CHI	DETECT	TIME
< 1)	2252	4504	-9000	0	11.	1544.
< 2)	2262	4524	-9000	0	20.	1536.
< 3)	2272	4544	-9000	0	17.	1538.
< 4)	2282	4564	-9000	0	25.	1446.
< 5)	2292	4584	-9000	0	15.	1500.
< 6)	2302	4604	-9000	0	40.	1400.
< 7)	2312	4624	-9000	0	105.	1476.
< 8)	2322	4644	-9000	0	2625.	1502.
< 9)	2332	4664	-9000	0	3900.	1458.
< 10)	2342	4684	-9000	0	4257.	1516.
< 11)	2352	4704	-9000	0	3322.	1524.
< 12)	2362	4724	-9000	0	2106.	1502.
< 13)	2372	4744	-9000	0	590.	1432.
< 14)	2382	4764	-9000	0	80.	1502.
< 15)	2392	4784	-9000	0	33.	1536.
< 16)	2402	4804	-9000	0	28.	1534.
< 17)	2412	4824	-9000	0	15.	1540.
< 18)	2422	4844	-9000	0	21.	1436.
< 19)	2432	4864	-9000	0	14.	1462.
< 20)	2442	4884	-9000	0	21.	1480.
< 21)	2452	4904	-9000	0	17.	1470.
< 22)	2462	4924	-9000	0	24.	1540.
< 23)	2472	4944	-9000	0	15.	1490.

```

INTENSITY      =      17301.  COR. INTENSITY =      17048.
PEAK ANGLE    =      2342  4684  -9000  0  0
PEAK VALUE    =      4229  47
    
```

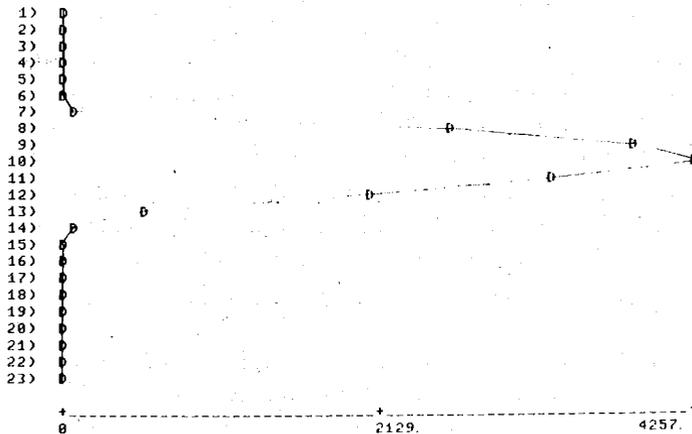


Bild 81: Original Rechnerausdruck für den (060)-Reflex.

Um festzustellen, ob beim Abkühlen der Proben die von den anderen Experimenten vorausgesagte Einfrierbarkeit der Umwandlung auch für die mit Neutronenbeugung meßbare Atomanordnung gilt, wurde CuZn-1 auch im heißen Zustand (275 °C) gemessen.

Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Bild 82 und in der Tabelle 9 dargestellt.

Nach Modellrechnungen für geordnete und statistische Atomverteilung waren vorher solche Reflexe ausgesucht worden, die besonders empfindlich auf die Ordnungsänderung reagierten, und für Eichzwecke solche, die unempfindlich waren für Ordnungsänderungen.

Für genaue Strukturbestimmungen ist die Übereinstimmung von symmetrieäquivalenten Reflexen Voraussetzung, da nur so Intensitäten symmetrierverschiedener Reflexe miteinander vergleichbar werden.

Die Meßergebnisse in Bild 82 zeigen, daß die Intensitäten im allgemeinen bis auf 20 % übereinstimmen. Da die Intensitätsschwankungen nicht kristall-, sondern HKL-spezifisch sind, d.h. unabhängig vom Kristall immer die gleichen HKL schwächere Intensität ergeben, als andere HKL gleicher Symmetrie, muß ein großer Teil der Intensitätsschwankungen apparativ begründet sein.



3.12.1 Strukturbestimmung: Bestimmung des Ordnungsgrades

Da bereits Strukturvorschläge mit genauen Atomlagen-Parametern vorliegen, erscheint es sinnvoll, ohne großen mathematischen Aufwand, wie Freigabe von Lage-Parametern und Besetzungszahlen, die Meßergebnisse mit verschiedenen Modellrechnungen zu vergleichen.

Bei der geringen Zahl von gemessenen Reflexen und der Vielzahl von variierbaren Parametern einer Strukturverfeinerung wäre ein Least-Square-Verfahren ohnehin problematisch.

Da der Umrechnungsfaktor zwischen berechneten Strukturamplituden und gemessenen Intensitäten nicht bekannt ist, wurde ein Verfahren angewendet, das Verhältnisse aus Intensitätsverhältnissen benachbarter (Beugungswinkel) Reflexe und den zugehörigen Strukturamplitudenverhältnissen bildet. Wenn die berechnete Struktur mit der gemessenen übereinstimmt, muß die Abweichung der Verhältnisse von dem Wert 1 für alle Reflexe minimal werden. Wegen der starken Extinktion bei intensiven Reflexen wurden einige für diesen Vergleich nicht verwendet. Für die Auswertung wurden die Meßwerte von "CuZn-1 getempert" benutzt (Folleher (47)).

Für den statistischen und den geordneten Zustand sind die Verhältnisse graphisch aufgetragen (Bild 83). Die betreffenden HKL sind symmetrisch zu den Meßpunkten eingezeichnet.

Um nachzuweisen, wie empfindlich dieses Verfahren auf die Besetzung reagiert, wurden für die Verteilung der Zink- und Kupferatome auch noch andere Modelle vorgeschlagen und getestet. Daß die Auswahl der Vorschläge repräsentativ fast alle Kombinationen erfaßt, ist im Bild 84 zu erkennen (die prozentuale Besetzung der Lagen mit Zink ist durch das Verhältnis von schwarzer zu weißer Fläche angegeben).

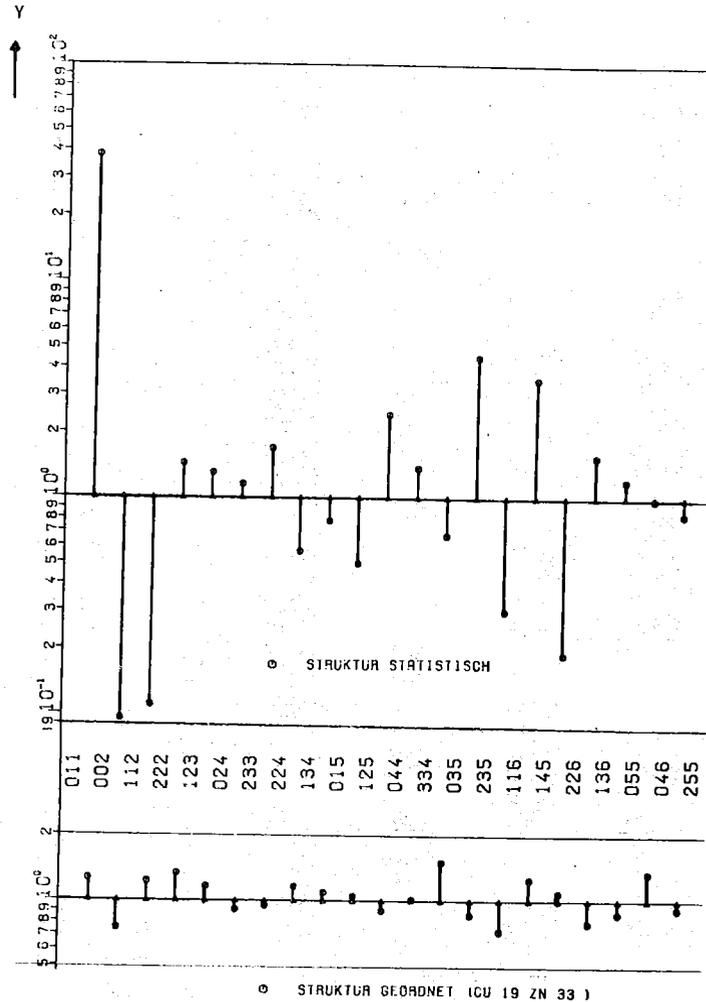


Bild 83: Intensitäts (I)- und Strukturamplituden (SA)-Verhältnisse von nach Beugungswinkeln benachbarten Reflexen werden ins Verhältnis gesetzt:

$$y = \frac{SA(HKL)_i \cdot I(HKL)_j}{SA(HKL)_j \cdot I(HKL)_i} \quad \text{wobei } j = i + 1$$

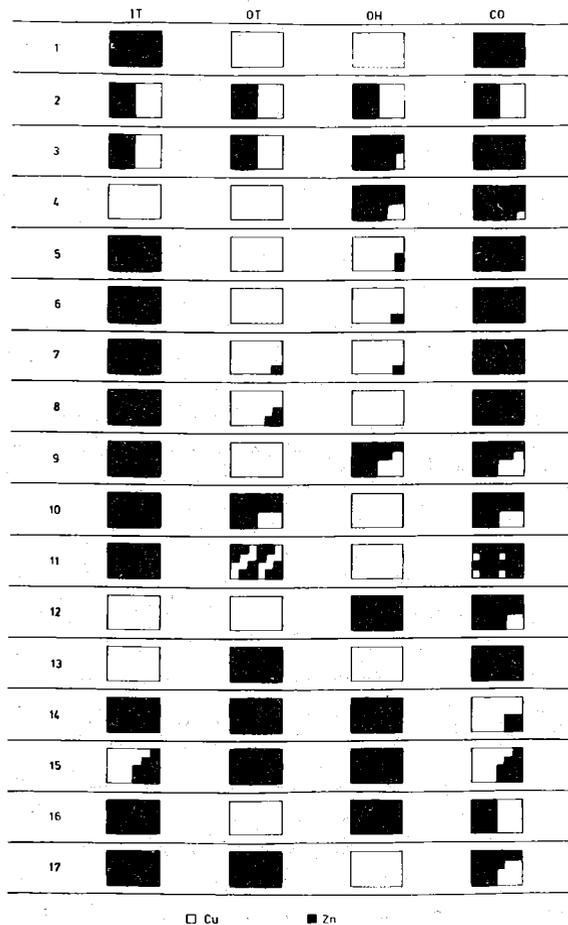


Bild 84: Besetzung der IT, OT, OH und CO-Plätze mit Cu oder Zn.

Die geschwärzte Fläche entspricht dem prozentualen Anteil von Zinkatomen auf einer Sorte von Plätzen.

Die dazugehörigen Zahlenangaben sind in Tabelle 10 zu finden. Für einen Teil der Modelle ist in Tabelle 11 der Vergleich mit den gemessenen Daten dargestellt.

Wie man aus der Fehlerrechnung erkennt, ergibt sich die beste Übereinstimmung für das geordnete Modell mit der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{19}\text{Zn}_{33}$ .

Die Empfindlichkeit eines Reflexpaares bezüglich Ordnungsänderung, und zwar die maximal auftretende Abweichung von 1 bzw. der Kehrwert bei Verhältnissen  $< 1$ , wurde dabei zur Wichtung benutzt.

Weil die Ergebnisse schon gegenüber geringfügiger Änderung der Legierungszusammensetzung empfindlich reagieren, ist gezeigt, daß die Rechnungen auf Ordnungsänderung stark ansprechen. Da die Zusammensetzung der Proben mit der des besten Modells nahezu übereinstimmt, ist also bestätigt, daß die  $\gamma$ -CuZn Proben geordnet sind.

Tabelle 11

Nr.	Mittelwert	abs. Fehler	rel. Fehler (%)
1	0,9280	0,0684	7,38 *
2	1,7429	0,6519	37,40
3	1,2663	0,4113	32,48
4	1,3341	0,3260	24,43
5	1,0005	0,0478	4,78 *
6	0,9592	0,0530	5,53 *
7	0,9331	0,0619	6,63 *
8	0,8883	0,0927	10,44 *
9	0,6332	0,1372	22,01
12	1,0648	0,2706	25,41

\* geordnete Strukturen

Nr.	Struktur	Zusammensetzung	Besetzungszahlen				Streulängen			
			IT	OT	OH	CO	IT	OT	OH	CO
1	geordnet	Cu 20 Zn 32	8 Zn	12 Cu	12 Cu	24 Zn	57	76	76	57
2	statistisch	Cu 20 Zn 32	4 Zn + 4 Cu	4 Zn + 4 Cu	6 Zn + 6 Cu	12 Zn + 12 Cu	64	64	64	64
3	mit Platzwechsel IT - OT	Cu 19 Zn 33	4 Zn + 4 Cu	4 Zn + 4 Cu	1 Zn + 11 Cu	24 Zn	67	67	74	57
4	wie Cu <sub>2</sub> d nach Brandon 1974	Cu 19 Zn 33	8 Cu	8 Cu	10 Zn + 2 Cu	23 Zn + 1 Cu	76	76	60	58
5	geordnet	Cu 19 Zn 33	8 Zn	8 Cu	1 Zn + 11 Cu	24 Zn	57	76	74	57
6	geordnet	Cu 19,3 Zn 32,7	8 Zn	8 Cu	0,7 Zn + 11,3 Cu	24 Zn	57	76	75	57
7	geordnet wie 5 und 8	Cu 19 Zn 33	8 Zn	0,4 Zn + 7,6 Cu	0,6 Zn + 11,4 Cu	24 Zn	57	75	75	57
8	geordnet, 1 Zn-Atom geändert	Cu 19 Zn 33	8 Zn	1 Zn + 7 Cu	12 Cu	24 Zn	57	74	76	57
9	mit Platzwechsel OH - CO	Cu 20 Zn 32	8 Zn	8 Cu	8,3 Zn + 3,7 Cu	16,7 Zn + 7,3 Cu	57	76	63	63
9a	mit Platzwechsel OH-CO teilweise	Cu 20 Zn 32	8 Zn	8 Cu	1 Zn + 11 Cu	23 Zn + 1 Cu	57	76	74,5	57,8
10	mit Platzwechsel OT - CO	Cu 20 Zn 32	8 Zn	6 Zn + 2 Cu	12 Cu	18 Zn + 6 Cu	57	62	76	62
11	mit Platzwechsel OT - CO *	Cu 20 Zn 32	8 Cu	4 Zn + 4 Cu	12 Cu	20 Zn + 4 Cu	76	57/76	76	57/76
12	wie Modell d, Heidenstam 1968	Cu 20 Zn 32	8 Cu	8 Cu	12 Zn	20 Zn + 4 Cu	76	76	57	60
13	geordnet m. Vertauschung IT-OT	Cu 20 Zn 32	8 Cu	8 Zn	12 Zn	24 Zn	76	57	76	57
14	mit Cu auf CO Plätzen	Cu 19 Zn 33	8 Zn	8 Zn	12 Zn	5 Zn + 19 Cu	57	57	57	72
15	wie 14 m. Platzwechsel IT-CO	Cu 20 Zn 32	3 Zn + 5 Cu	8 Zn	12 Zn	9 Zn + 15 Cu	69	57	57	69
16	geordnet mit Zn auf OH Plätzen	Cu 20 Zn 32	8 Zn	8 Cu	12 Zn	12 Zn + 12 Cu	57	76	57	66,5
17	mit Platzwechsel OT-CU	Cu 20 Zn 32	8 Zn	8 Zn	8 Cu	16 Zn + 8 Cu	57	57	76	63

\* - Vertauschung bestimmter Lagen

Tabelle 10

3.12.2 Einfluß der Wärmebehandlung auf den Ordnungsgrad

Für die vorher gezeigten Modelle (Bild 84) wurden Strukturamplituden für die gemessenen HKL berechnet und Verhältnisse gebildet mit den Strukturamplituden des geordneten Modells Cu<sub>20</sub>Zn<sub>32</sub>. Die Ergebnisse sind im Bild 85 dargestellt. Die Reihenfolge der HKL ist so gewählt, daß sie für das statistische Modell zu einer monotonen Abnahme der Verhältnisse führt. Sinn dieser Anordnung ist es, zu zeigen, welche Reflexe invariant sind gegen Modelländerung, bei welchen Reflexen der Einfluß am stärksten ist und welches Vorzeichen er besitzt.

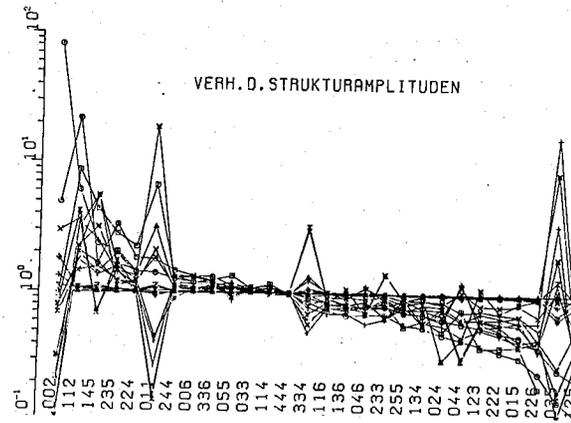


Bild 85: Einfluß der Besetzung auf Strukturamplituden (SA). Bezogen auf Modell 1 (Cu<sub>20</sub>Zn<sub>32</sub>) wurden SA-Verhältnisse für die angegebenen HKL berechnet.

Zum Vergleich wurden die gemessenen Intensitätsverhältnisse gleicher HKL im Bild 86 dargestellt, und zwar CuZn-2 getempert/geglüht (Kurve a), CuZn-1 getempert/heiß (Kurve b) und CuZn-1 getempert/geglüht (Kurve c). Die Schwankungen der Verhältnisse gleicher HKL beträgt bis zu  $\pm 10\%$ . Die Verhältnisse der Mittelwerte streuen bei der Punktfolge a um den Wert 1 mit  $10\%$ , bei b mit ca.  $25\%$  um den Wert 1,2 (Abweichung von 1 als eine Folge der unterschiedlichen Monitor-Zählzeiten zwischen erster und letzter Messung) und bei c um den Wert 1 mit ca.  $20\%$ .

Im unteren Teil von Bild 86 sind die Ergebnisse für einige Modellrechnungen herausgezeichnet.

1. für den Übergang von vollständig geordneter zu vollständig statistischer Atomverteilung. Dieses Modell zeigt die stärksten Abweichungen von den Meßwerten.
2. für drei Modelle, die sich nur durch eine geringe Abweichung der Streulängen für die OT-Plätze unterscheiden, jedoch alle drei einem geordneten Zustand entsprechen.

Die Unterschiede in der Atomanordnung gehen aus Tabelle 10 hervor.

Diese theoretischen Werte kommen den experimentellen Ergebnissen am nächsten. Alle anderen Modelle liegen bezüglich ihrer Abweichungen gegenüber den Meßwerten zwischen denen von 1 und 2.

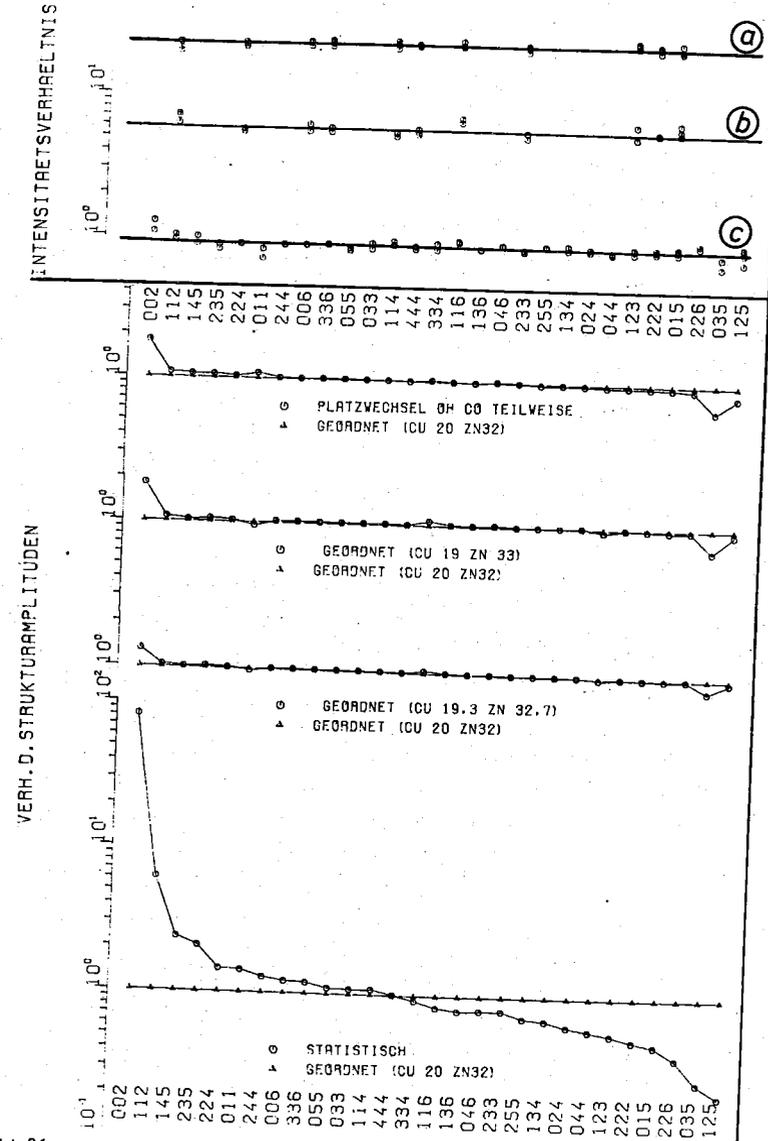


Bild 86: Oberer Teil: gemessene Intensitätsverhältnisse für gleiches HKL der Proben nach unterschiedlicher Wärmebehandlung  
 a) CuZn-2 getempert/geglüht  
 b) CuZn-1 getempert/heiß  
 c) CuZn-1 getempert/geglüht  
 Unterer Teil: Strukturamplitudenverhältnisse (Ausschnitt aus Bild 85)  
 gleiche Reihenfolge der HKL, gleicher Maßstab wie oberer Teil.

Die Analyse der gemessenen Intensitätsverhältnisse und der Vergleich mit den Rechnungen ergibt:

1. Große Intensitätsänderungen, hervorgerufen durch Wärmebehandlung, sind nicht festzustellen, obwohl einige Reflexe, wie man anhand der eingezeichneten Ergebnisse der Modellrechnungen sehen kann, so ausgewählt sind, daß sie auf Ordnungsänderungen ansprechen sollten.
2. Bei der Probe CuZn-2 ist bei allen Reflexen kein Einfluß der Wärmebehandlung festzustellen.
3. Bei der Gegenüberstellung CuZn-1 heiß zu kalt (getempert) zeigt sich, daß nur zwei Reflexe (112) und (116) die gemessene Intensität merklich ändern. Das für den Übergang Ordnung-Statistik theoretisch vorhergesagte Vorzeichen der Intensitätsänderung stimmt zwar bei (112) mit dem gemessenen überein. Jedoch beim (116) wurde eine Intensitätszunahme gemessen, während für alle Modell höchstens eine geringe Abnahme berechnet wurde. Die Rechnung gilt, vorausgesetzt die Temperaturabhängigkeit der Debye-Waller-Faktoren ist für die betrachteten Reflexe gleich, was zu erwarten ist.
4. Die Meßreihen mit den meisten vergleichbaren Reflexen sind CuZn-1 getempert und CuZn-1 gegläht. Auch hier zeigen die für den Test Statistik-Ordnung ausgesuchten Reflexe der Meßreihen a und b keine signifikante Intensitätsänderung.

Jedoch ergibt sich eine ziemliche Übereinstimmung mit den Rechnungen für die Modelle 5, 6 und 9a, wie im Bild 86 zu erkennen ist. Gemeinsam bei diesen Modellen ist eine Reduzierung der Streulängen von 76 auf 74, 75 bzw. 74,5 für die OH-Plätze. Bei Cu mit Streulänge 76 und Zn Streulänge 57 kann eine Reduktion <sup>um 1/26</sup> sowohl eine Abnahme der Zahl der Cu-Atome von 1,3 % der OH-Plätze bedeuten als auch eine Besetzung von 5 % der OH-Plätze mit Zink statt Kupfer.

Die Abnahme der Cu-Konzentration auf den OH-Plätzen ist die einzige gefundene Änderung in der Atomanordnung, die sich nach den Rechnungen nur beim (200) und (035) Reflex stärker bemerkbar macht. Leider ist der (200) der schwächste Reflex mit einem Intensitätsverhältnis Reflex zu Untergrund von 2 : 1. Beim 035 beträgt dieses Verhältnis schon 6 : 1 wie die Rechnungen für die Reflexe der beiden anderen Gegenüberstellungen zeigen, wäre jedoch die oben erwähnte Besetzungsänderung dort nicht merkbar, da sich die Intensitäten hier um weniger als 3 % ändern würden.

Zusammenfassend läßt sich sagen: wegen der Schwankungen der Meßergebnisse ist es schwierig, die als Folge der Wärmebehandlung gemessenen kleinen Intensitätsänderungen verbindlich einer Besetzungsänderung entsprechend den benutzten Modellen zuzuordnen. Es läßt sich aber mit Sicherheit sagen, daß die durch Wärmebehandlung bei den vorliegenden Temperaturen erreichbare Änderung des Ordnungsgrades allerhöchstens einige Prozent betragen kann. Möglicherweise ist die Umbesetzung der OH-Plätze die beste Erklärung für die vermuteten Platzwechsel, da sie bei den meisten Reflexen die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Intensitätsverhältnissen ergibt.

### 3.13 Licht-Raster-Elektronen-Mikroskopie

Es ist nicht gelungen, mit Mikroskopie die Umwandlung nachzuweisen. Elektropolierete Proben, sowohl getempert als auch abgeschreckt, wurden mit allen drei Mikroskopen untersucht: bis zu 1000-facher Vergrößerung Leitz-Pan-Phot, bis zu 30.000-facher Vergrößerung Raster-Elektronen-Mikroskop Typ JEOL-JSM-V 3 und bis zu 75.000-facher Vergrößerung in Transmission 200 KV JEOL-Mikroskop.

### 3.14 Zusammenfassung der Meßergebnisse

(Wärmebehandlung = Tempern und Abschrecken bei den vorher erwähnten Temperaturbereichen).

#### 1. Dilatation:

Die Länge ist abhängig von der Wärmebehandlung bei  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$   $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  (nicht meßbar bei  $\text{Ag}_5\text{Zn}_8$ ). Gemessene maximale Längenabnahme nach Tempern ca. 0,05 % (zum Vergleich: entspricht scheinbarer Temperaturerniedrigung von  $20^\circ$ ).

#### 2. Mikroskopische und makroskopische Dichte:

Die Zahl der Atome ist mindestens auf 0,2 % richtig angegeben im großen Teil des Homogenitätsgebiets von  $\gamma\text{-CuZn}$ . Der Einbau von Cu bzw. Zn bei Abweichung von der Stöchiometrie erfolgt ohne konstruktive Leerstellen.

#### 3. Röntgenstreuung im Untergrund, Reflexflanken:

Da keine Zusatzreflexe oder Zusatzintensitäten zu messen sind, scheiden Effekte wie Nahordnung, Nahentmischung und zusätzliche Überstrukturbildung aus ( $\gamma\text{-CuZn}$  und  $\gamma\text{-AgZn}$ ). Die Form der Reflexflanken (Huang-Streuung) bei  $\gamma\text{-CuZn}$  reagiert kaum auf Wärmebehandlung und gibt keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein von Defekt-Clustern.

#### 4. Gitterkonstante (Röntgen):

Durch Tempern kann die Gitterkonstante verkleinert werden. Und zwar je nach Wärmebehandlung maximal ca. 0,05 % (entspricht  $0,004 \text{ \AA}$ ) bei  $\gamma\text{-CuZn}$ . Zum Vergleich: die mögliche Änderung entspricht einer scheinbaren Temperaturerniedrigung von ca.  $20^\circ$  oder einer scheinbaren Abnahme der Cu-Konzentration von ca. 1 at/%. Wärmebehandlung oberhalb  $500^\circ\text{K}$  führt zu keinem anderen Ergebnis als Wärmebehandlung bei  $500 \text{ K}$  (Sättigungsverhalten). Möglicherweise kritische Temperatur.

#### 5. Neutronenbeugung:

- Die Struktur von  $\gamma\text{-CuZn}$  ist geordnet.
- Wärmebehandlung bringt keinen Effekt hinsichtlich des Übergangs geordnet in statistische Atomverteilung. Lediglich geringe Intensitätsänderung wie z.B. beim (035)-Reflex, derart wie von Modellrechnungen (Verarmung der OH-Plätze an Cu) vorhergesagt.

#### 6. Spezifische Wärme:

Bei allen drei Legierungssystemen  $\gamma\text{-CuZn}$ ,  $\gamma\text{-AgZn}$  und  $\gamma\text{-CuCd}$  ist Wärmetönung zu messen. Je nach Wärmebehandlung ist der Effekt unterschiedlich stark ausgeprägt. Die Umwandlung ist über einen breiten Temperaturbereich verschmiert. Durch schnelles Abkühlen läßt sich die Umwandlung einfrieren. Bei  $\gamma\text{-CuZn}$  ist die Umwandlung im gesamten Homogenitätsgebiet nachzuweisen. Umwandlungswärme bei  $\gamma\text{-CuZn}$  ca.  $27 \text{ meV/At}$ , das sind z.B., wenn nur ein Atom pro Elementarzelle beteiligt wäre,  $1,4 \text{ eV}$  Umwandlungswärme.

#### 7. Widerstandsmessungen:

- Der Widerstand hat im untersuchten Temperaturbereich zwei unterschiedliche Steigungen.
- Durch Wärmebehandlung läßt sich eine Widerstandsänderung bis zu 10 % erreichen, dabei sind die Temperatureigenschaften ähnlich wie die für die  $C_p$ -Messungen. Die zeitliche Ableitung einer  $R(T(t))$ -Kurve ist einer  $C_p$ -Kurve vergleichbar.
- Die Umwandlung ist bei allen drei Systemen und bei vielen Zusammensetzungen nachzuweisen.
- In einem weiten Temperaturbereich ( $100^\circ$ ) antwortet der Widerstand relaxierend auf jede Temperaturänderung. Das Vorzeichen der Relaxation ist, wenn vor der Temperaturänderung ein Gleichgewichtszustand vorlag, gleich dem der Temperaturänderung. Es kann also positiv oder negativ sein. Wegen des je nach Temperatursprung auch positiven Vorzeichens der Relaxation scheiden Effekte aus, die mit dem Ausheilen oder Beseitigen von Gitterdefekten verbunden sind.

- e) Die Relaxation ist diffusionsbedingt.
- f) Die Reaktionsordnung für die Widerstandsrelaxation ist je nach Zusammensetzung und Material zwischen 1 und 2,5 (falls man von einer solchen sprechen kann!). Sie ist möglicherweise von der Vorgeschichte bei der Kristallherstellung abhängig.
- g) Die Aktivierungsenergie beträgt, unabhängig vom Material, etwa 1 eV und stimmt mit der aus Diffusionsexperimenten überein.
- h) Das Restwiderstandsverhältnis ist bei allen drei Legierungen gering, ungefähr 1,5 - 3,5 und läßt sich durch Tempern um einige Prozente verbessern. Bei  $\gamma$ -AgZn ergibt sich als Funktion der Abschrecktemperatur ein Maximum im Restwiderstandsverhältnis.
8. Der Hall-Effekt von  $\gamma$ -CuZn reagiert auf Wärmebehandlung und nimmt nach Tempern um ca. 20 % ab.
9. Mikroskopie:  
Die Umwandlung ist nicht sichtbar im Gegensatz zu der beobachtbaren Umwandlung  $\gamma$  in ( $\gamma + \beta$ ) beim Durchschneiden der Retrograden.

#### Fazit:

Bei  $\gamma$ -CuZn ist in einem weiten Temperaturbereich eine Umwandlung mit verzögerter Gleichgewichtseinstellung nachweisbar. Bei jeder Temperatur stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein. Das Temperaturintervall ist zu beiden Seiten hin begrenzt. Nach unten dadurch, daß die Umwandlung so langsam wird, daß der Gleichgewichtszustand in vernünftigen Zeiten nicht erreicht werden kann, nach oben dadurch, daß die Relaxationszeit erheblich kürzer als die Abschreckzeit wird.

Ob innerhalb der gemessenen Temperaturbereiche kritische Temperaturen auftreten, kann weder bestätigt noch ausgeschlossen werden.

#### 4. Diskussion

Der Versuch, den vorhandenen Effekt als atomistischen Prozeß im Festkörper direkt mit Hilfe der zahlreichen Experimente zu deuten, stößt auf folgende Schwierigkeiten:

Es ist kein Experiment gefunden worden, aus dem unmittelbar eine Erklärung hervorgeht. Einerseits schließt ein Teil der Experimente, z.B. Untergrundstreuung, durch den negativen Ausgang bestimmte Modellvorstellungen aus, andererseits dient ein anderer Teil, z.B. elektrische Messungen, nur dazu, den Effekt zu beschreiben, aber nicht atomistisch zu erklären.

Im allgemeinen hängen die Schwierigkeiten mit der Kleinheit des Effektes zusammen, der häufig in der Nähe der Grenze der Meßgenauigkeit liegt.

Sicherlich läßt sich an einigen Stellen durch Verbesserung der Meßmethoden die Grenze der Unsicherheit noch hinausschieben, jedoch wird dann der apparative und zeitliche Aufwand so anwachsen, daß er den Rahmen dieser Arbeit übersteigen würde.

Die folgende Diskussion kann sich aus diesen Gründen nur damit begnügen, die vorhandenen Experimente zusammenzufassen und ein mit allen gemessenen Fakten konsistentes Modell zu erarbeiten.

Dabei werden solche Modelle in Erwägung gezogen, die in anderen binären Legierungen zur Erklärung von Experimenten mit ähnlichem Ausgang dienen.

#### 4.1 Analyse der Kurvenform der dynamischen Messungen

Damit keine Fehlinterpretationen entstehen, muß noch einmal auf die dynamischen Messungen wie Widerstand, Temperatur, Dilatation und spezifische Wärme eingegangen werden, da hier teilweise Nichtgleichgewichte gemessen worden sind.

Abb. 87 zeigt den qualitativen Verlauf der Widerstands-temperaturkurven für unterschiedliche Wärmebehandlung. Die Aufheizkurven haben jeweils 2 Knickpunkte, bei deren Interpretation man die Dynamik der Gleichgewichtseinstellung berücksichtigen muß.

Die Experimente haben gezeigt, daß die benutzten Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeiten in den unteren Temperaturbereichen zu groß sind, um die Einstellung des Gleichgewichtswertes zu erlauben. Dennoch läßt sich die Form einer Gleichgewichtskurve, die den Widerstand bei unendlich langsamer Temperaturänderung beschreibt (gestrichelt) vermuten. Diese Kurve ist frei von Stufen und Wendepunkten. Im Gegensatz hierzu haben die gemessenen Kurven bei endlichen Aufheizgeschwindigkeiten eine andere Form, da sich Abweichungen von der Gleichgewichtskurve erzeugen lassen, die scheinbar plötzlich in einem Temperaturbereich  $\Delta T$  abgebaut werden, wenn beim Aufheizen die thermische Aktivierung hinreichend groß geworden ist. Bei den Widerstandskurven ergibt sich so ein stufenähnlicher Anstieg und bei der  $c_p$ -Messung ein ausgeprägtes Maximum. Die Lage der Stufe bzw. des Maximums auf der Temperaturachse ist aber nicht unbedingt für die Umwandlung sondern möglicherweise nur für die Aufheizgeschwindigkeit typisch.

Für die Aufheizung von abgeschreckten Proben gilt entsprechendes mit umgekehrtem Vorzeichen, wie an den gestrichelten Kurven (Bild 29) zu erkennen ist:

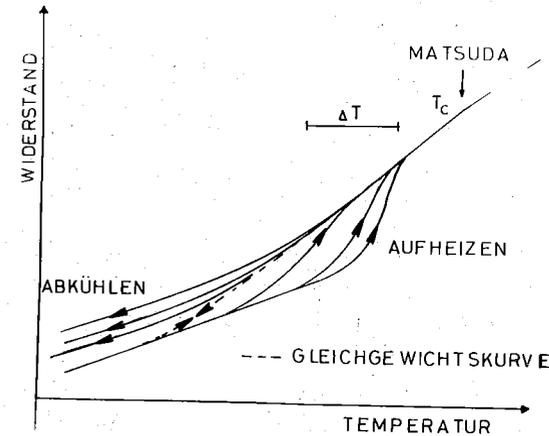


Bild 87: Qualitativer Verlauf des elektrischen Widerstands von  $\gamma$ -CuZn für Aufheizen und Abkühlen mit unterschiedlichen Heiz- bzw. Kühlraten. Die Aufheizkurven gehen vom selben getemperten Zustand aus. Der bei höheren Temperaturen liegenden Knick - auch von Matsuda gemessen - ist nur bei Cu-reichen Proben nachzuweisen.

Der bei tiefen Temperaturen eingefrorene Hochtemperaturzustand wandelt sich erst bei steigender Aktivierung schlagartig in einen mittleren Zustand um. Es wird Wärme frei, was sich durch geringeren Wärmebedarf beim Aufheizen bemerkbar macht. Erst beim weiteren Aufheizen stimmen die Kurven der getemperten und abgeschreckten Proben überein. Auch für das langsame Abkühlen im Bild 29 gilt, daß ab einer bestimmten Temperatur eine Abweichung vom Gleichgewichtszustand eingefroren wird, die sich beim weiteren Erniedrigen der Temperatur nicht mehr umwandeln kann, so daß die Meßkurve annähernd stufenlos bleibt.

Eine mathematische Analyse von Nichtgleichgewichtsmessungen an Ordnungsvorgängen mit ähnlichem Verhalten wie hier gemessen, findet man bei Sato (51).

Weil für die  $c_p$ -Messungen kein adiabatisches Kalorimeter zur Verfügung stand, das Gleichgewichtsmessungen erlaubt hätte, muß sich die weitere Diskussion mit den Nichtgleichgewichtsmessungen begnügen.

Die Messungen an Nichtgleichgewichten hat sowohl Vorteile als auch Nachteile:

Durch die Möglichkeit, einen Nichtgleichgewichtszustand einzufrieren und schlagartig aufzutauen, läßt sich sowohl bei den elektrischen als auch bei den  $c_p$ -Messungen der Effekt verstärkt sichtbar machen.

Ein Nachteil dieser Verstärkung bei mittleren Temperaturen ist aber, daß eine möglicherweise bei höheren Temperaturen liegende kritische Temperatur  $T_c$  weniger gut erkennbar wird. Dennoch geht aus den Experimenten deutlich eine derartige Temperatur  $T_c$  hervor, wie aus den unterschiedlichen Steigungen der  $c_p$ -Messung bei 500 K für  $\gamma$ -CuZn (besonders deutlich bei der langsamen Abkühlkurve) und der differenzierten  $R(T(t))$ -Kurven gefolgert werden kann. Die Werte liegen etwa bei den Temperaturen, die Imai und Matsuda an

ihren Kurven mit Pfeilen angedeutet haben (Bild 8). Die von Köster gezeigte Anomalie im E-Modul liegt bei etwas höherer Temperatur.

Da die Temperatur  $T_c$  nur bei den Cu-reichen Proben zu erkennen ist, ist es unmöglich ihre Abhängigkeit von der Zusammensetzung anzugeben. Die zu beobachtende Verschiebung der Maxima (Bild 30) der  $c_p$ -Messung mit hohem Zn-Gehalt zu tiefen Temperaturen kann als Folge des sich ändernden Diffusionskoeffizienten verstanden werden.

#### 4.2 Auswahl des wahrscheinlichsten Modells für die Erklärung der gemessenen Effekte

In der weiteren Diskussion soll versucht werden, Ordnungsmechanismen als Erklärung für die gemessenen Effekte herauszuarbeiten und dabei andere Deutungen zu verwerfen.

Alle einmaligen Vorgänge wie Ausheilen von mechanischen Spannungen Ausheilen von Defekten bei der Kristallherstellung und Antiphasengrenzenwanderung kommen nicht in Frage, weil Widerstandsrelaxationen sowohl mit positiven als auch negativen Vorzeichen gemessen werden kann je nach Temperaturerhöhung oder Erniedrigung nach Einstellung eines Gleichgewichts.

Wie der Vergleich der makroskopischen und mikroskopischen Dichte gezeigt hat, scheiden Mechanismen mit konstruktiven Leerstellen wie z.B. bei Ni Al aus. Diese Behauptung wird durch die Tatsache bestätigt, daß auch bei stöchiometrischer Zusammensetzung Widerstandsrelaxation zu messen ist.

Andere Mechanismen mit konstruktiven Defekten sind unwahrscheinlich, da sowohl die spezifische Wärme der Elektronen als auch die magnetische Suszeptibilität durch ihre Abhängigkeit von der Zusammensetzung daraufhin deuten, daß die VEK mit dem Zinkgehalt monoton zunimmt. Einbau von Defekten wäre nur sinnvoll, um die VEK der Stöchiometrie auch bei anderen Konzentrationen zu erhalten.

Aus den Röntgenuntersuchungen der Untergrundintensitäten ist zu folgen, daß strukturelle Umwandlungen, Ausscheidungen und Entmischungen ebenfalls auszuschließen sind.

Ein weiteres Kriterium, das die verbleibenden Möglichkeiten stark einengt, ist folgendes: Die gleichzeitige Abnahme der Gitterkonstante und der Länge des Kristalls bei tiefen Temperaturen ist zu erklären.

Aus diesem Grund scheiden, wie sich noch zeigen wird, thermische Punktdefekte aus. Trotzdem ist es sinnvoll, einmal aus der gemessenen Widerstands- und Längenänderung eine hypothetische Konzentration dieser Defekte abzuschätzen, die dann während der Widerstandsrelaxation ausheilen würde.

Punktdefekte

Für Kupfer gilt (Diehl (52)) für Zwischengitteratome (ZGA), Schottky-Defekte und Frenkelpaare die folgende Tabelle:

	ZGA	Schottky	Frenkelpaar
benötigter Platz in At-Volumen	0,4	0,8	1,2
spez. Widerstandsänderung in $\mu\text{Ohm cm}/\%$ Fehlstellen	0,9	1,6	2,8

Benutzt man die Zahlen der an  $\gamma$ -Messing gemessenen Werte von  $\Delta R \sim 1 \mu\Omega\text{cm}$  und  $\Delta V = 0,015 \%$ , so erhält man übereinstimmend sowohl aus  $\Delta R$  als auch aus  $\Delta V$  scheinbare Konzentrationen von 0,1 bis 0,4 % unabhängig vom Typ; d.h. die gemessenen Effekte sind um einiges größer als man es von thermischen Defekten in der Nähe des Schmelzpunktes erwarten würde (z.B. bei Kupfer).

Wegen des gleichen Vorzeichens der Dilatations- und Gitterkonstantenänderung und der gleichen Größenordnung beider Effekte, können aber Defekte wie einfache Leerstellen (Wanderung von den Oberflächen ins Gitter) nicht in Frage kommen, da ausheilende Leerstellen den Kristall zwar verkleinern, aber die Gitterkonstante vergrößern.

Mit ähnlichen Argumenten sind Leerstellen, die nicht an die Oberfläche wandern, sondern sich bei tiefen Temperaturen zu Clustern (Dimension  $<$  Gitterkonstante) zusammenlagern, ebenfalls auszuschließen.

Die zahlenmäßige Übereinstimmung von der Volumenaufweitung und der Gitterkonstantenänderung spricht gegen ZGA (Wanderung aus dem Volumen an die Oberflächen), wenn der Tieftemperaturzustand eine niedrigere ZGA-Konzentration aufweist.

Bei Frenkeldefekten ist das obige Kriterium erfüllt, wenn der Tieftemperaturzustand eine kleinere Konzentration aufweist als der Hochtemperaturzustand. Aber thermische Frenkelpaare sind unwahrscheinlich, da deren Konzentrationen um Größenordnungen unter den ermittelten liegt.

Die andere Möglichkeit, daß die Bildung der Frenkelpaare nicht durch thermische, sondern elektronische Gründe (VEK) zustande kommen, muß auch verworfen werden, da Frenkelpaare keinen Einfluß auf die VEK haben.

Somit scheiden klassische Punktdefekte aus.

Der Hypothese von Bradley (06) über Leerstellen in den  $\gamma$ -Legierungen dürfte damit ebenfalls keine konstruktive Bedeutung bei der Erklärung der Effekte zukommen.

Die Menge der möglichen Erklärungen ist nun soweit eingeschränkt, daß nur Änderungen in der Atomanordnung mit mehrdimensionalem Charakter wie Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen oder ähnliche Vorgänge in Frage kommen.

Die folgenden Beispiele aus der Literatur bieten sich hierfür als Vorbild an, doch zeigt die Diskussion, daß sie für die hier gemessenen Effekte nicht als Erklärung dienen können.

Die nach Schubert (53) häufig auftretenden Deformationsvarianten bei  $\gamma$ -Phasen, bei denen wie z.B. bei  $\gamma$ -CuGa (Betterton, Hume-Rothery (54)) mehrere  $\gamma$ -Phasen mit leicht modifizierter Gitterkonstante miteinander im Gleichgewicht stehen, lassen sich in das Gebiet zwischen strukturellen Umwandlungen und Ordnungseffekten einordnen. Solche Deformationsvarianten zeigen keine Reflexe anderer Struktur wohl aber Reflexaufspaltung und schwache Intensitätsänderungen. Reflexaufspaltungen wurden bei uns nicht gefunden.

Auch bei Proben aus dem Cu-reichen Teil des Zustandsdiagrammes von  $\gamma$ -CuZn bei mittleren Temperaturen (700 - 900 K), für den es bei tiefen Temperaturen keine homogene  $\gamma$ -Phase mehr gibt, fand man Hinweise auf mögliche Deformationsvarianten oder geringfügige Änderungen in der Symmetrie: So hat Cox (55) bei Messungen an Diffusionspaaren eine Zwischenschicht zwischen den  $\beta$ - und  $\gamma$ -Grenzflächen gefunden, die sich  $\gamma$ -ähnlich verhielt und vermutlich quadratisches Wachstumsgesetz zeigte. Debye-Aufnahmen ergaben, übereinstimmend mit der Arbeit von Johannsen und Westgren, aufgespaltene Reflexe.

Die Elektronenmikroskopieuntersuchungen von Morton (32) an Proben aus dem gleichen Zustandsgebiet führten den Nachweis, daß es sich um eine langperiodische Überstruktur von 80 - 160 Å handelt. Nach der Vorstellung von Morton wird die Abfolge der drei verschiedenen (110)-Ebenen (siehe Bild 5) durch Einbau einer nur mit Cu-Atomen besetzten Ebene unterbrochen, so daß eine Scherstruktur der (110)-Ebenen mit Schervektor  $1/3 (100)$  entsteht.

Der Abstand der Cu-Ebenen variiert je nach Zusammensetzung und Temperatur in der Art, daß, je dichter die  $\beta$ '-Phasengrenze benachbart ist, die Abstände einen kleineren Wert annehmen. Es werden also mehr Cu-Ebenen aufgebaut.

Je weiter die Zusammensetzungen der Proben von der Phasengrenze entfernt sind, um so größer werden die Abstände. Sie sind elektronenmikroskopisch bei 58,6 % Zink und 600 K nicht mehr erkennbar.

Es gibt also im Vorstadium der Bildung der  $\beta'$  aus der  $\gamma$ -Phase Mechanismus, der dafür sorgt, daß die  $\gamma$ -Struktur stabil bleibt, obwohl die Kupferkonzentration zu groß ist. Das heißt, der Kristall lagert überschüssige Cu-Atome auf Zwischenebenen ab, ohne die  $\gamma$ -Struktur aufzugeben. Morton fand, daß diese konstruktiven Gitterdefekte auch in der für die Raumgruppe  $I4_3m$  typischen Erscheinungsform der Inversionsantiphasengrenzen auftreten. Weil er keine Überstrukturen bei zinkreicheren Proben nachweisen konnte, scheint dieser Mechanismus nur für den Cu-reichsten Teil der  $\gamma$ -Phase zu gelten.

Auch die von Melikhof (Bild 20) bei sehr zinkreichen Proben gefundenen Minima der Gitterkonstanten als Funktion der Temperatur können für die hier untersuchten Proben in der Diskussion nicht als Vorbild verwendet werden, da seine Proben nach den angegebenen Gitterkonstanten aus dem zinkreichen  $\gamma$ -Gebiet stammen, für das es bei Raumtemperatur ebenfalls keine homogene  $\gamma$ -Phase mehr gibt. Die entsprechenden Messungen von Owen und Pickup (12) an zwei Proben aus der Mitte des Homogenitätsgebiets zeigen keinen derartigen Effekt.

Somit existieren zwar Umwandlungen in der Nähe der linken und rechten Phasengrenzen bei hohen Temperaturen, aber da die dort beobachteten Effekte nicht im Bereich der Stöchiometrie gefunden wurden, dürften sie keine unmittelbare Erklärung für die hier gefundene Widerstandsrelaxation sein.

### 4.3 Wahrscheinlichstes Modell

Die beste Übereinstimmung mit den Experimenten erhält man, wenn man als Mechanismus eine Umbesetzung von wenigen Atomen in der Art einer teilweisen Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung in der Elementarzelle annimmt, wie die folgenden Überlegungen zeigen:

Die Messungen der Neutronenbeugung legen die Vorstellung nahe, daß es als Folge von Wärmebehandlung zu Umbesetzungen der OH-Plätze kommt, die nach dem geordneten Modell von Brandon vollständig mit Kupfer besetzt sein sollten. Die Umbesetzungen sollen in der Weise erfolgen, daß die Zahl der Cu-Atome auf diesen Plätzen bei einer ungetemperten Probe etwas kleiner ist als bei einer getemperten.

4 CO-Atome des obereren Clusters

2 von 4 CO-Atomen der benachbarten Cluster. Die beiden fehlenden Kugeln liegen vor bzw. hinter der Verbindungslinie der OH-Atome

4 CO-Atome des unteren Clusters

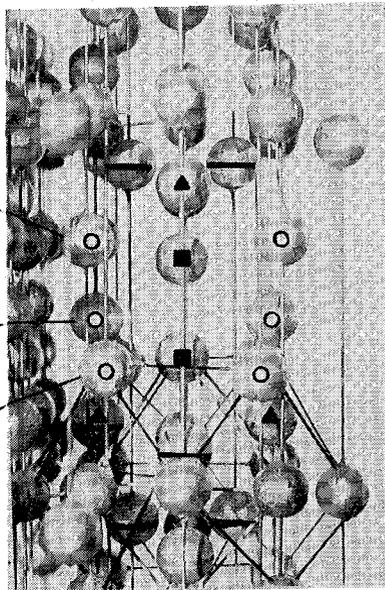


Bild 87: Nächste Nachbarn der OH Atome (■):  
12 Zn auf CO (○), 4 Zn auf IT (→), 4 Cu auf OT (▲).

In dem Fall, daß die Cu-Atome ins Zwischengitter gehen und Frenkelpaare bilden, wären es etwa 1,3 % der OH-Plätze bzw. 0,3 % der gesamten Atome, doch diese Möglichkeit wurde bereits ausgeschlossen. Falls es sich jedoch um einen Austausch mit benachbarten Atomen handelt, so sollten nach der Messung etwa 5 bis 10 % der OH-Plätze umbesetzt werden. Das sind ungefähr 1 bis 2 % aller Atome.

Betrachtet man die nächsten Nachbarn dieser OH-Plätze, so findet man eine anschauliche Erklärung für diesen Austausch (Bild 88): ein Paar von zwei auf einer Würfelkante benachbarten OH-Plätzen hat 12 Zn-Atome auf CO-Plätzen, 4 Zn-Atome auf IT-Plätzen und nur 4 Cu-Atome auf OT-Plätzen in der unmittelbaren Umgebung, wobei jeder OH-Platz die Hälfte der angegebenen Zahlen als nächste Nachbarn besitzt.

Platzwechsel werden mit Neutronen nur dann zu merken sein, wenn unterschiedliche Atome ihre Plätze tauschen, so daß von den nächsten Nachbarn nur die IT und CO-Plätze in Frage kommen. Da die IT-Plätze ihrerseits aus nächsten Nachbarn bestehen, ist kaum anzunehmen, daß diese hochsymmetrischen Cluster am Platzwechsel beteiligt sind. Somit bleibt der Platzwechsel OH CO der wahrscheinlichste.

Es wird folgender Mechanismus postuliert: Die Temperatur wird den Platzwechsel in der Weise steuern, daß im Gleichgewicht bei tiefen Temperaturen mehr OH-Plätze mit Cu-Atomen besetzt sind als bei hohen Temperaturen. Der Übergang zwischen Gleichgewichtszuständen verschiedener Temperaturen wird diffusionsbedingt erfolgen.

Daß diese Modellvorstellung auch mit den anderen Meßergebnissen nicht im Widerspruch steht, soll die folgende Auflistung zeigen. Die Reihenfolge entspricht der Zusammenfassung der Meßergebnisse Abschnitt 3.14.:

1. Längenausdehnung: Da die OH-Plätze die Verbindung zwischen den 26-atomigen Clustern darstellen, wäre, ausgehend von vollständiger Ordnung, eine Umbesetzung dieser Plätze durch größere Atome bei  $\gamma$ -CuZn mit einer Volumenvergrößerung verbunden.
2. Da bei diesem Prozess keine Leerstellen oder ZGA erzeugt werden, sollte der Vergleich zwischen makro- und mikroskopischer Dichte keinen Unterschied ergeben.
3. Leichte Umbesetzung innerhalb der Elementarzelle ergibt weder zusätzlich Reflexe noch meßbare Zusatzintensitäten im Untergrund.
4. Einfluß auf Gitterkonstante: Ähnlich wie bei 1. wird eine Verringerung der Ordnung einer Vergrößerung der Gitterkonstante ergeben. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Zahl der ausgetauschten Atome begrenzt ist, wird es eine Temperatur geben, bei der weitere Temperaturerhöhung keine Änderung mehr in der Besetzung erzeugt. In dieser Weise ließe sich das Sättigungsverhalten der Gitterkonstantenänderung deuten.
5. Neutronenbeugung: Dieses Modell wurde nach den Ergebnissen der Neutronenbeugung entwickelt, ist also damit konsistent.
6. Spezifische Wärme: Jede Umordnung von Atomsorten im Kristall mit unterschiedlichen Eigenschaften wie z.B. Cu und Zn ist im allgemeinen mit latenter Wärme verbunden. Wenn die Platzwechsel diffusionsbedingt sind, wird es je nach Temperatur die Möglichkeit geben, Abweichungen vom Gleichgewichtszustand einzufrieren, und beim Aufheizen so aufzutauen, daß eine dynamische Messung der spezifischen Wärme ein Extremum zeigt.

7. Der elektrische Widerstand wird Umbesetzungen in der Elementarzelle registrieren. Weil er empfindlich auf die Anzahl von Störungen im periodischen Gitter reagiert, werden sich mit ihm diffusionsbedingte Platzwechsel verfolgen lassen. Die je nach Wärmebehandlung erreichbaren Abweichungen vom Gleichgewichtszustand werden sich bei ausreichender thermischer Aktivierung verringern und dabei als Relaxation des elektrischen Widerstands zu messen sein.

Je nach dem, ob die Unordnung größer oder kleiner wird, sollte sich der Widerstand hierbei vergrößern oder verkleinern. Die Begründung für das Sättigungsverhalten bei der Gitterkonstantenänderung sollte auch für die Widerstandsrelaxation gelten.

Die gemessenen Aktivierungsenergien der Widerstandsrelaxation und die des Diffusionskoeffizienten sind so niedrig, daß die für die Platzwechsel nötigen Leerstellen bereits vorhanden sein müssen, so daß nur Wanderungsenergie nicht aber Bildungsenergie aufgebracht werden muß. Daß die niedrige Energie auch bei Isothermen nach Aufheizen auftritt, ist ebenfalls mit dieser Behauptung verträglich.

Die Analyse der Widerstandsrelaxation hat gezeigt, daß die gemessene Reaktionsordnung nicht nur von Material und Zusammensetzung, sondern möglicherweise auch von den Bedingungen bei der Kristallherstellung (eingefrorene Defekte) abhängt.

Der Versuch die gemessene Reaktionsordnung mit denen für Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung von anderen Autoren (Burns & Quimby (56), Dienes (57)) an  $\text{Cu}_3\text{Au}$  und  $\text{CuAu}$  zu vergleichen, führt zu abweichenden Ergebnissen.

Offensichtlich läßt sich das gefundene Potenzgesetz nicht im Rahmen eines einfachen Modells deuten.

Zur weiteren Aufklärung der Problematik wäre es sinnvoll, die Abhängigkeit der Kinetik von z.B. durch Bestrahlung erzeugten künstlichen Defekten zu untersuchen.

8. Ebenso wie beim Widerstand wird der Hall-Effekt auf Platzwechsel wegen der Änderung im Streumechanismus der Ladungsträger reagieren.
9. Geringfügige Platzwechsel werden sich im Mikroskop nicht nachweisen lassen.

Da der Vergleich mit den gemessenen Fakten in allen Punkten Übereinstimmung zeigt, kann das vorgeschlagene Modell als Erklärung der gemessenen Effekte verwendet werden.

Für die beiden anderen Legierungen gilt:

Trotz der Einschränkung, daß 1. bei  $\gamma$ -CuCd die Besetzung der OH-Plätze etwas anders ist und 2. daß bei  $\gamma$ -AgZn keine Volumenänderung gefunden wurde, möglicherweise deshalb, weil die Atomradienverhältnisse sich umgekehrt wie bei  $\gamma$ -CuZn verhalten, kann aus der Ähnlichkeit der  $c_p$ -Messung und der Widerstandsmessung bei  $\gamma$ -AgZn und  $\gamma$ -CuCd auf einen ähnlichen Platzwechsel geschlossen werden.

## 5. Zusammenfassung

Die experimentell gefundenen Temperatureffekte im Bereich von 300 - 600 K der drei  $\gamma$ -Legierungen CuZn, AgZn, CuCd werden mit Hilfe einiger Meßmethoden wie elektrischer Widerstand, spezifische Wärme, Röntgen- und Neutronenbeugung, Dichte- und Längenmessung untersucht.

Die gefundenen Ergebnisse lassen sich mit der Modellvorstellung vereinbaren, daß in der bei tiefen Temperaturen nahezu vollständig geordneten Legierungen  $\gamma$ -CuZn eine Erhöhung der Temperatur atomare Platzwechsel erzeugt, die mit der Umbesetzung der Oktaeder-Plätze verbunden sind. Die atomaren Platzwechsel sind diffusionsbedingt, sie sind makroskopisch gesehen reproduzierbar und umkehrbar bei Rücknahme einer vorherigen Temperaturänderung.

Ähnliche Mechanismen werden für die beiden anderen Legierungen angenommen.

6. Literaturverzeichnis

- 01) Jones H.; Proc. Roy. Soc. A 144, 225 (1934)  
auch The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals, Amsterdam 1960
- 02) Hume Rothery W.; The Structure of Metals and Alloys  
Inst. of Metals, London 1962
- 03) Imai H.; Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ. 11, 313 (1922)
- 04) Matsuda T.; Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ. 11, 223 (1922)
- 05) Smithells C.J.; Metals Reference Book I, Butterworths  
London 1962
- 06a) Bradley A.J., Gregory C.H.; Phil. Mag. 12, 143 (1931)
- 06b) Bradley A.J., Thewlis J.; Proc. Roy. Soc. A112, 678 (1926)
- 07) Westgren A., Phragmen G.; Phil. Mag. 50, 311 (1925)
- 08) Brandon J.K. et al.; Acta Cryst. B30, 1412 (1974)
- 09) Marsh R.E.; Acta Cryst. 7, 379 (1954)
- 10) Heidenstamm O., Johansson A., Westmann A.; Acta Chem. Scand.  
22, 653 (1968)
- 11) Johansson A., Westgren A.; Metallwirtschaft 12, 385 (1933)
- 12) Owen E.A., Pickup L.; Proc. Roy. Soc. A140, 179 (1933)
- 13) O'Boyle D.R., Mack D.J.; Trans. Met. Soc. AIME 239, 868 (1967)

- 14) Ivers K.; Diplomarbeit Institut für Angew. Physik  
TU Clausthal 1973
- 15) Kohlrausch F.; Praktische Physik Bd. 3, Stuttgart (1968)
- 16a) Hansen M., Anderko K.; Constitution of Binary Alloys  
Mc Graw Hill Comp., New York 1958
- 16b) Elliott R.P.; Const. of Binary Alloys 1965
- 16c) Shunk F.H.; Const. of Binary Alloys 1969
- 17) Pearson W.B.; Handbook of Lattice Spacing and Structures of  
Metals and Alloys, Pergamon Press, Oxford 1958
- 18) Henderson B.; Defects in Crystalline Solids, Arnold London 1972
- 19) Gerold V.; Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 33,  
105 (1961)
- 20) Ehrhart P.; Berichte KFA Jülich Nr. 810 (1971)
- 21) Simmons R.O., Baluffi R.W.; Phys. Rev. 117, 52 (1960)
- 22) Diehl J.; Moderne Probleme der Metallphysik I;  
A. Seeger, Springer Verlag Berlin 1965
- 23) Schwitzgebel G.; Acta Met. 20, 1297 (1972)
- 24) Mehl R.F., Lutz C.F.; Trans. Met. Soc. AIME 221, 561 (1961)
- 25) Pickering H.W.; J. Electrochem. Soc. 117, 8 (1970)
- 26) Menth A.; Helv. Phys. Acta 38, 353 (1965)  
Phys. Kond. Mat. 6, 147 (1967)

- 27) Badoux F.H.; Helv. Phys. Acta 43, 473 (1970)
- 28) Veal B.W., Rayne J.A.; Phys. Rev. 132, 1617 (1963)
- 29) Petrenko G.J.; Z. f. Anorg. Allg. Chem. 184, 376 (1929)
- 30) Köster W.; Z. Metallkunde 32, 151 (1940)
- 31) Mehlikhov V.D. et al.; Fiz. Met. Metalloved. 165, 700 (1963)
- 32) Morton A.J.; Phys. stat. sol. a23, 275 (1974)  
a31, 661 (1975)  
a33, 395 (1976)
- 33) Barth H.; Zeit. f. Naturforsch. 13a, 680, 792 (1958)
- 34) Michell D., Morton A.J., Smith A.P.; Phys. stat. sol. 5, 341 (1971)
- 35) Wallbrecht P.; Dissertation TU Clausthal 1976
- 36) Seith W., Heumann Th., Wever H.; Z. Metallk. 62, 294 (1971)
- 37) Radloff R.; Diplomarbeit Inst. f. Angew. Phys. TU Clausthal 1976
- 38) Schubert K., Wall E.; Z. f. Metallkunde 40, 383 (1949)
- 39) Owen E.A., Pickup L.; Proc. Roy. Soc. A140, 344 (1933)
- 40) Owen E.A., Edmunds I.G.; J. Inst. Metals 63, 265 (1938)
- 41) Heumann Th., Wicke W.; Z. für Elektrochem. 60, 1154 (1956)
- 42) Owen E.A., Pickup L.; Proc. Roy. Soc. A139, 526 (1933)

- 43) Bornemann K., Sauerwald F.; Z. Metallkde. 14, 254 (1932)
- 44) Kohlrausch F.; Praktische Physik Bd. 1, Stuttgart 1960
- 45) Bridgman P.; Proc. Am. Acad. 68, 61 (1933)
- 46) Neff H.; Grundlagen und Anwendungen der Röntgen Feinstruktur-Analyse, München 1962
- 47) Follher B.; Diplomarbeit Inst. f. Angew. Physik TU Clausthal 1977
- 48) Novick A.S., Berry B.S.; IBM Journal 5, 297 (1961)
- 49) Lücke K., Haas H., Schulze H.A.; J. Phys. Chem. Solids 37, 579 (1976)  
auch: Heidsiek H., Scheffel R., Lücke K.; Vortrag Frühjahrstagung DPG 1976, Münster
- 50) Meecham, Brinkmann; Phys. Rev. 103, 1193 (1956)
- 51) Sato H.; Physical Chemistry 10, 579, Academic Press New York (1970)
- 52) Diehl J.; Moderne Probleme der Metallphysik I; A. Seeger, Springer Verlag Berlin 1965
- 53) Schubert K.; Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, Springer Verlag Berlin 1964
- 54) Betterton J.O., Hume-Rothery W.; J. Inst. Metals 80, 459 (1951)
- 55) Cox G.W.; Thesis 1965 University of New South Wales, Australien
- 56) Burns F.P., Quimby S.L.; Phys. Rev. 97, 1567 (1955)
- 57) Dienes G.J.; J. appl. Phys. 22, 1020 (1951)

Script. met. 10 579-584 (1976)

Phys. stat. sol. (b) 56 557-564 (1973)

### Danksagung

Herrn Prof. D. Geist, der die Anregung zur Untersuchung der  $\gamma$ -Legierungen gegeben hat sowie den Herren Prof. F. Hehl, Dr. P. Becker und Prof. J. Mimkes, die nach seinem plötzlichen Tod die weitere Betreuung der Arbeit übernommen haben, bin ich zu Dank verpflichtet.

Den Herrn Prof. K. Schubert (Stuttgart) und Prof. V. Gerold (Stuttgart) und Dr. G. Frommeyer verdanke ich anregende Diskussionen.

Dem Institut für Steine und Erden in Clausthal, dem Institut für Metallkunde in Clausthal, dem Kristallographischen Institut in Clausthal und dem Hahn-Meitner-Institut in Berlin sowie der Kernforschungs-Anlage Jülich danke ich für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung wichtiger Messungen.

Die Kristalle wurden freundlicherweise von den Herren Radloff und Simon (Clausthal) bzw. vom Kristalllabor des Sonderforschungsbereichs 126 zur Verfügung gestellt.

Der Werkstatt danke ich für die präzise Ausführung von feinmechanischen Arbeiten und den Kollegen für wertvolle Diskussionen.

Herr Prof. R. Labusch hat als Nachfolger von Prof. D. Geist dankenswerterweise die weitere Betreuung der Arbeit bis zum Abschluß übernommen.

### Lebenslauf

- 9.11.1947 geboren in Lübeck  
Vater: Fritz-Titius Balck, jetzt Baumeister  
Mutter: Gerda geb. Knüppel, jetzt Realschullehrerin
- Ostern 1954 Einschulung
- Ostern 1958 Wechsel zum Johanneum zu Lübeck,  
mathematisch-naturwissenschaftliches Gymnasium
- Okt. 1966 Abitur
- Nov. 1966 - April 1968 Ableistung des Wehrdienstes beim Bundesgrenzschutz
- April 1968 Beginn des Studiums der Physik an der TU Clausthal
- Okt. 1971 Heirat mit Heidrun Petereit  
(2 Kinder: Henning Febr. 1974, Friederike Okt. 1976)
- April 1971 - Febr. 1972 Diplomarbeit bei Prof. Geist mit Thema:  
Aufbau einer selbstabgleichenden magnetischen Waage und die Messung der Suszeptibilität von n-leitenden Si-Ge-Legierungen.
- April 1972 Studium als Diplom-Physiker beendet,  
Anstellung als wissenschaftlicher Angestellter am  
Institut für Angewandte Physik, Clausthal

Jan. 1978 Dissertation über bei Prof. Radloff  
und Prof. Pillmann mit Thema