

Verbreiterung der Debye-Scherrerschen Linien von kaltbearbeitetem Wolframdraht und Wolframband als Funktion der Glühtemperatur und Glühdauer.

Von A. E. van Arkel und W. G. Burgers in Eindhoven (Holland).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1928.)

Die Abhängigkeit der Linienverbreiterung in Röntgenaufnahmen von kaltgezogenem Wolframdraht und gewalztem Wolframband von Glühtemperatur und Erhitzungsdauer wurde durch Photometrieren der Linien des Kupfer- $K\alpha$ -Dubletts untersucht. Die Aufnahmen der Drähte bzw. Bändchen wurden unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen gemacht. Als Maß für die Schärfe eines Dubletts wurde das Verhältnis U der Intensität im Maximum der stärksten Linie (α_1) und im Minimum zwischen den beiden Linien betrachtet. U wurde für ein bestimmtes Dublett [(321) im Falle der Drähte, (400) im Falle der Bändchen] bestimmt aus dem mit einem Mollischen Mikrophotometer hergestellten Photogramm des Dubletts, unter Zuhilfenahme einer experimentell ermittelten Intensität-Schwärzungskurve. Es zeigt sich, daß für Drähte oder Bändchen aus demselben Material die Schärfe des Dubletts zufolge des Glühens schnell zunimmt. Beim Glühen auf Temperaturen, wobei Rekristallisation nicht oder nicht merkbar stattfindet, erreichen die U -Werte eines bestimmten Dubletts für ein bestimmtes Material einen für jede Temperatur ungefähr konstanten Endwert. Die Linien werden zufolge der Erhitzung schärfer, aber bei jeder Temperatur bleibt eine gewisse Unschärfe übrig.

Röntgenaufnahmen von vielen kaltbearbeiteten Metallen zeigen eine Verbreiterung der Linien. Davey* hat diesen Effekt vielleicht zum ersten Male beobachtet. Der eine von uns** hat die Meinung ausgesprochen, daß durch die inneren Spannungen, welche nach der Kaltbearbeitung im Metall zurückbleiben, eine Gitterstörung eintritt, die die Verbreiterung der Linien hervorruft.

Wenn man eine Zersplitterung der Kristallite als Ursache der Verbreiterung ansehen würde, so wäre es schwer zu verstehen, warum der Effekt nicht bei allen Metallen auftritt, und warum die Verbreiterung beim Erhitzen des Metalles auf Temperaturen unterhalb der Rekristallisationstemperatur wieder schnell verschwindet. In späteren Arbeiten*** wird dann auch angenommen, daß die Verbreiterung von Gitterstörungen infolge innerer Spannungen herrührt.

* W. P. Davey, Gen. Electr. Rev. **28**, 588, 1925.

** A. E. van Arkel, Physica **5**, 208, 1925; Naturw. **13**, 662, 1925.

*** F. S. Goucher, Phil. Mag. (7) **2**, 289, 1926; K. Becker, ZS. f. Phys. **42**, 226, 1927; S. Sekito, Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **16**, 343, 1927; U. Dehlinger, ZS. f. Krist. **65**, 615, 1927; Frhr. von Göler und G. Sachs, ZS. f. Metallkde. **19**, 410, 1927.

Im folgenden werden wir noch einige Experimente anführen, die nach unserer Meinung diese Auffassung stützen.

Wenn wirklich Spannungen die Verbreiterung der Linien verursachen, so ist es klar, daß diese Spannungen niemals die Elastizitätsgrenze des Materials überschreiten können. Nun ist die Elastizitätsgrenze eine Funktion der Temperatur. Wenn ein kaltbearbeitetes Metall auf eine bestimmte Temperatur erhitzt wird, wird der Höchstwert der Spannung durch die Elastizitätsgrenze bei dieser Temperatur bedingt. Man kann also erwarten, daß beim Erhitzen die Spannungen schnell bis auf diesen Maximalwert zurückgehen und sich dann nicht weiter ändern. Diese Anschauung ist unabhängig davon, wie man sich die Spannungen im Metall verteilt denkt. Ausgehend von einem bestimmten Anfangszustand gehört zu jeder Temperatur ein bestimmter Endzustand der Spannungsverteilung. Alle Eigenschaften des Materials, die von dieser Spannungsverteilung abhängig sind, werden also ebenfalls beim Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur einen Endwert erreichen, der nur von dieser Temperatur abhängt

Wenn wir uns auf den Standpunkt stellen, daß alle Eigenschaften, die sich bei der Kaltbearbeitung ändern, in erster Linie durch die Spannungsverteilung bedingt sind, und daß die eventuelle Kristallzersplitterung einen sekundären Einfluß hat, so werden alle diese Eigenschaften die soeben besprochene Temperatur-Zeit-Abhängigkeit zeigen müssen.

Eine Größe, die in dieser Richtung untersucht worden ist, ist die Änderung des spezifischen Widerstandes von kaltgezogenem Wolframdraht; diese wurde von Geiss und van Liempt* bestimmt.

Das von Geiss und van Liempt aufgestellte Diagramm (Fig. 2, l. c.) zeigt deutlich, wie für jede Temperatur ein praktisch konstanter Endwert erreicht wird. Die genannten Forscher deuten jedoch ihre Resultate anders, als wir es hier tun**. Als Ursache der Änderung der Materialeigenschaften zufolge Kaltdeformation betrachten sie eine Änderung der Elektronenkonfiguration der Atome***.

* W. Geiss und J. A. M. van Liempt, ZS. f. Metallkde. 18, 216, 1926.

** Siehe auch W. Geiss und J. A. M. van Liempt, ZS. f. Phys. 45, 631, 1927.

*** Selbstverständlich wollen wir nicht bestreiten, daß im deformierten Gitter die Elektronenkonfiguration der Atome eine andere ist als im undeformierten Gitter, weil eben im deformierten Metall die Atomabstände sich ein wenig geändert haben, und jedes Atom sich also in einem anderen Kraftfeld befindet. Der Unterschied zwischen den beiden Auffassungen ist nur der, daß Geiss und van Liempt die Atomdeformation als die primäre Ursache der Änderungen der Materialeigenschaften auffassen, während wir uns auf den Standpunkt stellen, daß die Deformation der Atome durch die Spannungen bedingt ist.

Als zweiten Effekt der Spannungen werden wir jetzt die von der Kaltbearbeitung verursachte Deformation des Kristallgitters betrachten. Die von der Deformation hervorgerufenen Änderungen der Atomabstände werden im allgemeinen eine Verbreiterung der Röntgeninterferenzlinien verursachen. Der Einfluß der Temperatur und Erhitzungsdauer auf diese Verbreiterung wurde in der ersten vorläufigen Abhandlung nicht genau studiert. Es wurde nur festgestellt, daß nach einer kurzen Erhitzung auf ziemlich niedrige Temperatur (für Wolfram einige Minuten auf 900° C) das verwischte Kupfer- $K\alpha$ -Dublett wieder scharf auftrat.

Wir haben jetzt genauere Versuche, insbesondere mit gezogenem Wolframdraht und gewalztem Wolframblech, ausgeführt, und durch Ausphotometrieren der Linien versucht, die Abhängigkeit der Verbreiterung von Temperatur und Dauer der Erhitzung zu bestimmen. Zu diesem Zweck ist es notwendig, ein gewisses Maß für die Schärfe der Linien einzuführen. Man kann als solches z. B. die aus den Photogrammen abgeleiteten Halbwertsbreiten der einfachen Linien betrachten. Wir haben jedoch die Verbreiterung nicht an einfachen Linien, sondern am Kupfer- $K\alpha$ -Dublett studiert. Auch wenn gar keine Gitterstörungen vorhanden sind, hat jede Linie eine gewisse Breite, die von den Dimensionen und der Einstellung der Kamera und von der Präparatdicke bestimmt ist. Die Einstellung der Kamera war derart, daß für das untersuchte Dublett die beiden Maxima und das zwischen diesen beiden liegende Minimum deutlich auf dem Photogramm hervortraten. Als Maß für die Schärfe haben wir das Verhältnis der aus dem Photogramm mittels einer Schwärzungskurve berechneten Intensitäten im Maximum der stärksten der beiden Dublettlinien (α_1) und im Minimum zwischen den beiden Linien angenommen.

Im folgenden werden wir dieses Verhältnis $\frac{\text{Intensität im Maximum}}{\text{Intensität im Minimum}}$ die Schärfe U nennen. Es ist wohl ohne weiteres deutlich, daß U mit zunehmender Verbreiterung der Linien abnimmt.

Wenn wir nun für ein bestimmtes Dublett bei verschiedenen Temperaturen U in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer auftragen, so zeigt sich auch hier wieder derselbe Verlauf der Kurven, nämlich, daß bei jeder Temperatur die Werte von U mehr oder weniger schnell mit der Zeit zunehmen und dann konstant bleiben. Die Linien werden also zufolge der Erhitzung schärfer, aber bei jeder Temperatur bleibt eine gewisse Unschärfe übrig.

Dies ist auch, was man erwarten kann, wenn die Verbreiterung eine Folge von Gitterstörungen ist, die von Spannungen hervorgerufen sind.

Denn obgleich die Art und die Größe der Verbreiterung der einzelnen Linien von der speziellen Art der Deformationen der einzelnen Kristallkörner (und diese wird variieren können für verschiedene Metalle und verschiedene Weisen von Kaltbearbeitung) abhängig sein werden, kann man erwarten, daß, ausgehend von einem bestimmten deformierten Anfangszustand, bei jeder Temperatur ein bestimmter Endzustand eintritt. Dies gilt natürlich nur für Temperaturen, die so niedrig sind, daß Rekristallisation während der Erhitzung nicht oder praktisch nicht stattfindet; bei höheren Temperaturen, wo eventuell eine langsame Rekristallisation nicht ausgeschlossen erscheint, und also nach sehr langer Zeit ein spannungsloser Zustand eintreten könnte, kann U weiter ansteigen. In diesem Falle wird die Schwärzung der Linien ungleichmäßig und die Ausphotometrierung ungenau, so daß die gefundenen Werte für U starke Schwankungen aufweisen können. Aus diesem Grunde sind die Werte für U hauptsächlich nur für Temperaturen bestimmt, bei denen dieser Effekt nicht oder nur unbedeutend auftrat.

In der folgenden Abhandlung wird W. F. Brandsma zeigen, daß ein aus einem bearbeiteten und einem unbearbeiteten Metall zusammengesetztes Thermoelement eine Thermokraft hat, die auch wieder dieselbe Temperatur-Zeit-Abhängigkeit zeigt, wie die oben besprochene elektrische Eigenschaft und Linienverbreiterung*.

Die Linienverbreiterung wurde an den folgenden Materialien untersucht:

- a) Reinem Wolframdraht (Verunreinigungen weniger als 1‰), kaltgezogen von 1,2 mm auf 0,1 mm (Temperatur in den ersten Stufen 700°C , in den letzteren 300°C).
- b) Wolframdraht mit 1,5% ThO_2 , kaltgezogen wie oben.
- c) Wolframband mit rund 1% ThO_2 , gewalzt auf $30\ \mu$.

Die Drähte und Bändchen wurden bei Temperaturen von 600, 900, 1200, 1500 und 1900°K geglüht. Die Glühzeiten variierten zwischen 2 und 240 Minuten. Das Ausglühen bei den drei niedrigsten Temperaturen fand in einem Widerstandsofen statt, und in einer Atmosphäre von Wasserstoff und Stickstoff. Das Gasgemisch wurde über geglühtes Kupfer geleitet, um Spuren von Sauerstoff zu beseitigen, und sorgfältig über CaCl_2 , P_2O_5 und flüssiger Luft getrocknet. Die bei 1500 und

* Neuerdings hat P. Siebe, ZS. f. Metallkde. **19**, 385, 1927, die Zugfestigkeit und Dehnung von verschiedenen Metalldrähten in Abhängigkeit von Glüh-temperatur und Glühdauer untersucht. Die erhaltenen Kurven zeigen auch hier im allgemeinen den besprochenen Verlauf.

1900° K ausgeglühten Drähte und Bändchen wurden in Glaskolben eingeschmolzen, und elektrisch im Vakuum erhitzt. Die niedrigen Temperaturen wurden mittels eines Thermoelements, die höheren mittels eines optischen Pyrometers bestimmt.

Die Verbreiterung der Linien wurde, wie gesagt, gemessen an dem Kupfer- $K\alpha$ -Dublett; die Definition der Schärfe U eines Dubletts ist schon oben gegeben. Meßbare Werte von U können nur erhalten werden für Dubletts, deren Linienabstand einen geeigneten Wert hat. Ist dieser Abstand nämlich sehr klein, so werden die Photogramme die beiden Linien und das dazwischen liegende Minimum nicht mehr deutlich getrennt erkennen lassen. Bei zu großem Linienabstand dagegen wird das Minimum sehr flach; die Intensität ist deshalb gering, und dadurch nur ungenau zu bestimmen. Die Versuchsbedingungen (Breite des Spaltes, Dicke des Drahtes, Beleuchtungsdauer) wurden so gewählt, daß für die untersuchten Dubletts, nämlich (321) im Falle der Drähte und (400) im Falle der Bändchen, U für die obengenannten Temperaturen mit ziemlicher Genauigkeit (ungefähr 5 bis 10%) aus den Photogrammen abgeleitet werden konnte.

Die Drähte sind aufgenommen mit einer Debye-Scherrerschen Präzisionskamera*. Der Draht war in der Achse der Kamera durch zwei Düsen mit enger Öffnung (0,4 mm) immer auf dieselbe Weise eingespannt. Der Spalt bestand aus zwei parallelen Kupferblöcken (Tiefe 2,5 cm); die Breite war für alle Aufnahmen genau dieselbe, nämlich 0,27 mm. Der Radius der Kamera war 5,9 cm. Unter diesen Umständen beträgt der Abstand der Kupfer- $K\alpha$ -Dublettlinien für die (321)-Reflexion von Wolfram ungefähr 0,7 mm.

Die Aufnahmen der Bändchen wurden nach einer von W. F. de Jong** angegebenen Abänderung der Bohlin-Methode gemacht. Die Kamera hatte die Form einer zylindrischen Dose von 4,1 cm Radius. Die Röntgenstrahlen traten durch ein in der Wand der Kamera ausgebohrtes Loch von 0,5 mm Durchmesser ein. Diesem Loche diametral gegenüber befand sich eine Öffnung, durch welche die Strahlen austreten konnten. Über dieser Öffnung und parallel mit der zylindrischen Kamerawand, wurden die Bändchen angebracht. Der Abstand der (400)-Dublettlinien war ungefähr 1,8 mm.

Die Beleuchtungszeit und die Intensität der auffallenden Strahlung waren für alle Aufnahmen einer Serie dieselben; ebenso der benutzte

* A. E. van Arkel, *Physica* 6, 64, 1926.

** Ebenda 7, 23, 1927.

Film (Agfa-Röntgen-Film) und die Entwicklungsmethode (5 Minuten bei $\pm 15^\circ \text{C}$ mit Agfa-Rodinal 1:20).

Zur Bestimmung der Schärfe U wurden die Dubletts (321) und (400) mit Hilfe des Mollschen Mikrophotometers photometriert. Aus den Photogrammen wurde für jedes Dublett berechnet*:

a) die photographische Schwärzung des Schleiers in der unmittelbaren Nähe des Dubletts Z_S ,

b) die photographische Schwärzung im Maximum der stärksten Linie Z_{\max} ,

c) die photographische Schwärzung im Minimum Z_{\min} **. Die Differenzen $Z_{\max} - Z_S$ und $Z_{\min} - Z_S$ stellen die photographischen Schwärzungen im Maximum und Minimum vor, gerechnet von der Schleierschwärze S an. Das Verhältnis dieser Differenzen, $\frac{Z_{\max} - Z_S}{Z_{\min} - Z_S} = U'$, wäre gleich dem

gesuchten Intensitätsverhältnis U , wenn die Schwärzungen den Intensitäten, durch welche sie hervorgerufen sind, proportional wären, d. h. wenn die Schwärzung in Abhängigkeit von der Intensität durch eine gerade Linie dargestellt werden könnte. Bekanntlich ist dies nur der Fall für kleine Schwärzungen; für größere Schwärzungen verläuft die Kurve im allgemeinen konkav gegen die Intensitätsachse***. Demzufolge ruft die

* Die photographische Schwärzung Z wird definiert (siehe z. B.: H. B. Dorgelo, Phys. ZS. 26, 762, 1925) als der Briggsche Logarithmus des Verhältnisses $\frac{i_0}{i}$, wo i_0 die Intensität des Strahlenbündels angibt, welches nur durch einen nicht geschwärzten Teil, und i die Intensität desselben Strahlenbündels, nachdem es durch einen geschwärzten Teil des Filmes gegangen ist. i_0 und i sind proportional den Ausschlägen u_0 und u des Galvanometers des Mollschen Mikrophotometers, und werden unmittelbar durch die Photometrierung gegeben. Man hat also

$$Z = 10 \log \frac{i_0}{i} = 10 \log \frac{u_0}{u}.$$

Die Photometerkurven zeigten einen zickzackartigen Verlauf zufolge der Korngröße der Filme. Zur Berechnung der genannten Schwärzungen wurde erst so gut wie möglich eine glatte Kurve durch die Kurve auf dem Photogramm gezogen.

** Einige Photogramme, nämlich diejenigen der nicht oder bei nur sehr niedriger Temperatur (600°K , 900°K) während kurzer Zeit geglühten Drähte und Bändchen, zeigten kein Minimum, sondern nur einen Biegepunkt. Bei diesen Photogrammen wurde für Z_{\min} die Schwärzung in diesem Punkte genommen.

*** Wie besonders A. Bouwers (ZS. f. Phys. 14, 374, 1923; Physica 3, 113, 1923) gezeigt hat, kann die Schwärzungskurve für Röntgenstrahlen in vielen Fällen durch eine Funktion

$$Z = C \log \left(\frac{Jt}{a} + 1 \right)$$

wiedergegeben werden. In dieser Formel stellt J die Intensität der Strahlung und t die Beleuchtungszeit dar. a und C sind Konstanten.

Intensität im Minimum des Dubletts eine relativ größere Schwärzung hervor.

Nun variierten, obgleich wie oben gesagt, die Versuchsbedingungen so gut wie möglich immer dieselben waren, die Schleierschwärzungen der Filme beträchtlich (z. B. für die Aufnahmen von Drähte von $Z = 0,26$ bis $Z = 0,78$)*; dasselbe war natürlich in noch stärkerem Maße der Fall bei den Schwärzungen des Maximums und des Minimums. Um vergleichbare Werte von U zu erhalten, war es daher notwendig, die Intensitätsschwärzungskurve der Kupfer- $K\alpha$ -Strahlung für die benutzte Filmsorte und die angewendete Entwicklungsmethode zu bestimmen.

Die Schwärzungskurve als Funktion der Intensität der Strahlung wurde wie folgt ermittelt:

Erstens wurde auf dem Film eines bei 1200° K geglühten Wolfram-bändchens die Interferenzlinie ($\alpha, 400$), die eine beinahe konstante Intensität hatte (die photographische Schwärzung variierte von 0,66 bis 0,62), über eine Länge von ungefähr 8 mm stufenweise abgeschwächt. Zu diesem Zweck wurde auf das schwarze Papier, das den Film während der Aufnahme umhüllte, genau auf der Stelle, wo die Linie erscheinen sollte, eine aus Blattaluminium von 10μ Dicke hergestellte Abschwächungstreppe geklebt**.

Jede Stufe bestand aus einer bestimmten Anzahl von aufeinander geklebten Aluminiumblättchen, und hatte eine Breite von 1 bis 1,5 mm. Die Kupfer- $K\alpha$ -Strahlung wurde durch die Treppe abgeschwächt im Verhältnis $100 : 66,4 : 44,1 : 29,3 : 19,5$ (berechnet mit Hilfe des Absorptionskoeffizienten von Aluminium, unter Berücksichtigung der Richtung, in welcher die Strahlen das Aluminium durchdrangen). Die Schwärzungen der verschiedenen Stufen wurden nun mit dem Photometer gemessen, und die zu denselben Stufen gehörenden Schleierschwärzungen*** davon abgezogen. Die Differenzen wurden als Funktion der berechneten Intensität aufgetragen. Die so erhaltene Kurve gibt die Beziehung zwischen der Intensität und der von dieser Intensität hervorgerufenen Schwärzung, die letztere gerechnet von einer gewissen Schleierschwärzung an [dafür ist

* Zum Teil war dies eine Folge des Umstandes, daß die Versuche sich über einige Monate erstreckten. In dieser Zeit wurde die Antikathode der demonstrierbaren Philips-Metallixröhre mehrere Male aufs neue poliert (Wolframanschlag), und auch die Aluminiumfenster wurden öfters erneuert.

** Vgl. W. T. Astbury, Roy. Soc. Proc. (A) **115**, 640, 1927.

*** Die Schleierintensität wird natürlich auch abgeschwächt, aber in einem anderen Verhältnis wie die der Linie (abhängig von den im diffus zerstreuten Röntgenlicht vorhandenen Wellenlängen).

das Mittel der Schleierschwärzungen in der Nähe der ungeschwärzten Linien (0,39) und in der am meisten abgeschwächten Stufe (0,26) genommen].

Zweitens wurde die Schwärzung in Abhängigkeit von der Beleuchtungszeit bei konstanter Intensität bestimmt*. Aus dem direkt aus der Röhre tretenden Strahlenbündel wurde mittels eines Nickelfilters die Kupfer- $K\alpha$ -Strahlung abgesondert. Mit diesem Bündel wurde ein Film während verschiedener Zeiten an verschiedenen Stellen beleuchtet. Das Verhältnis der Beleuchtungszeiten war bekannt, nämlich 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6.

Die Schleierschwärzung des Filmes war in diesem Falle nur 0,12₅, also kleiner als im vorigen Falle. Es zeigte sich aber, daß die auf die zwei besprochenen Weisen erhaltenen Schwärzungskurven, wenn nur von derselben Schleierschwärzung an gerechnet wurde, durch eine einfache Verschiebung parallel der Intensitätsachse praktisch miteinander zur Deckung gebracht werden konnten.

Die Schwärzungskurve, welche nach den oben beschriebenen Methoden aus mehreren experimentell gefundenen Kurven abgeleitet wurde, konnte mit guter Annäherung durch die Funktion

$$(Z - 0,12^5) = 1,08^{10} \log \left(\frac{i}{20} + 1 \right)$$

dargestellt werden (der Maßstab für i ist willkürlich festgelegt). Die folgende Tabelle 1 zeigt für eine Experimentalkurve die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Schwärzungen:

Tabelle 1.

i	$Z - 0,12^5$	
	gemessen	berechnet
20	0,31	0,32 ₅
40	0,52 ₅	0,51 ₅
60	0,65	0,65
80	0,75 ₅	0,75 ₅
100	0,81	0,84
120	0,90	0,91

Mit Hilfe der Schwärzungskurve war es jetzt möglich, das Verhältnis

$$U' = \frac{Z_{\max} - Z_S}{Z_{\min} - Z_S}$$

in das gesuchte Intensitätsverhältnis U überzuführen.

* Da $Z = f(It)$ (Bouwers, l. c.), so entspricht einem bestimmten Verhältnis der Beleuchtungszeiten bei konstanter Intensität dasselbe Verhältnis der Intensitäten bei konstanter Beleuchtungszeit.

Dies geschah am leichtesten auf graphischem Wege. Die aus den Photogrammen berechneten Schwärzungen wurden um die konstante Schwärzung $0,12_5$ vermindert, und die Intensitäten, welche mit den so erhaltenen Differenzen korrespondierten, aus der graphischen Darstellung abgelesen. Wenn wir diese Intensitäten durch I_{\max} , I_{\min} und I_S bezeichnen, so ist

$$U = \frac{I_{\max} - I_S}{I_{\min} - I_S}.$$

Als Beispiel wird hierunter das Resultat der Ausmessung eines Filmes wiedergegeben:

Film 79.

$$\begin{array}{ll} Z_S = 0,39 & I_S = 15,2 \\ Z_{\max} = 0,80_5 & I_{\max} = 66,0 \\ Z_{\min} = 0,57 & I_{\min} = 31,1 \\ U' = \frac{Z_{\max} - Z_S}{Z_{\min} - Z_S} = 2,3 & U = \frac{I_{\max} - I_S}{I_{\min} - I_S} = 3,2 \end{array}$$

Die wichtigsten Ursachen für die Unsicherheit in der Bestimmung von U sind:

- a) der schon erwähnte zickzackförmige Verlauf der Photometerkurven;
- b) mögliche Unregelmäßigkeiten in der Schwärzung der Filme;
- c) Unsicherheiten in der Glühtemperatur, besonders bei nur wenige Minuten geprüften Drähten.

Besonders der unter a) genannte Umstand machte die Ausmessung der Photogramme ungenau. Die für denselben Draht aus verschiedenen Photogrammen abgeleiteten U' -Werte zeigten Unterschiede bis 10% *. Meistens waren sie jedoch kleiner ($\pm 5\%$). Für die Photogramme der Bändchen war die Genauigkeit größer als für die Drähte. Dies hat seine Ursache in dem Umstand, daß die Photometerkurven für die Bändchen, zufolge des größeren Linienabstandes des Dubletts und der größeren Eintrittsöffnung der Primärstrahlung in die Kamera, einen viel flacheren Verlauf zeigten als die der Drähte. Der zickzackförmige Verlauf der Kurven war deswegen bei der Ausarbeitung dieser Photogramme weniger störend.

In den Tabellen 2, 3 und 4, und den Figuren 1, 2 und 3 sind die U -Werte für die drei im Anfang des experimentellen Teiles genannten Materialien zusammengestellt. Tabelle 2 und Fig. 1 beziehen sich auf

* Im allgemeinen zeigten die U -Werte Unterschiede von derselben Größenordnung wie die U' -Werte. Jedoch sind die ersteren bedeutend höher.

reinen Wolframdraht, Tabelle 3 und Fig. 2 auf thoroxydhaltigen Wolframdraht und Tabelle 4 und Fig. 3 auf thoroxydhaltiges Wolframband. In der ersten Spalte der Tabellen steht die Glüh­temperatur, oben an den

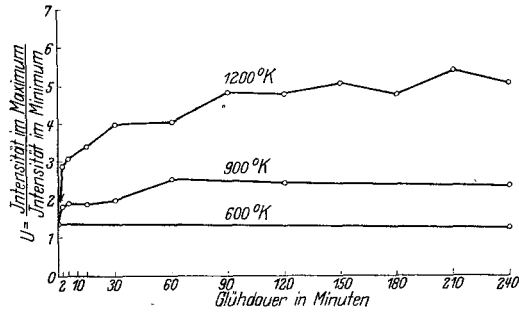


Fig. 1. Reiner Wolframdraht.

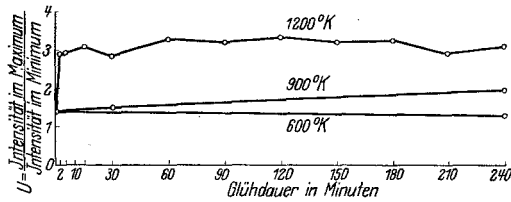


Fig. 2. Wolframdraht mit 1 1/2 % Th O₂.

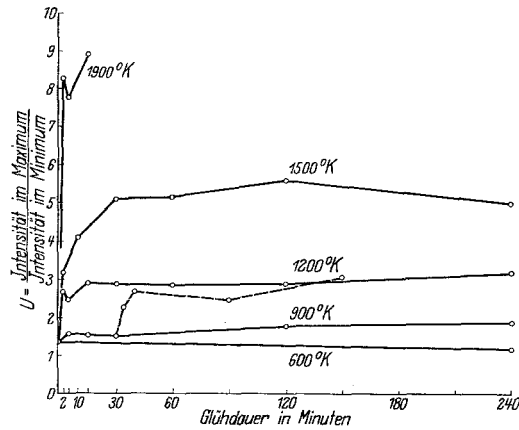


Fig. 3. Wolframband mit 1 % Th O₂.

folgenden Spalten die Glühzeiten. Die Zahlen in der zweiten Spalte sind für ein bestimmtes Material sämtlich gleich und beziehen sich auf das nichtgeglühte Material.

Es muß besonders betont werden, daß für jede Aufnahme ein anderes Drahtstück oder Bändchen verwendet wurde (natürlich von demselben

Material stammend). Nach der Aufnahme wurden die Drähte nicht wieder geglüht. Eine Ausnahme bildet jedoch das während 30 Min. bei 900° K geglühte Bändchen. Um zu sehen, ob die Schärfe des Dubletts bei einer bestimmten Temperatur unabhängig ist von einer Zwischenglühung, wurde dieses Bändchen 5 Min. bei 1200° K geglüht und eine Aufnahme gemacht, eine zweite nach wieder 5 Min., eine dritte nach 50 Min. und dann noch eine nach 60 Min. Die Zahlen in der letzten horizontalen Reihe der Tabelle 4 beziehen sich auf diesen Fall.

Tabelle 2. Reiner Wolframdraht.

$\frac{\text{Intensität im Maximum}}{\text{Intensität im Minimum}}$ des Kupfer- $K\alpha$ -Dubletts für die (321)-Reflexion.

Glüh- temperatur	Glühdauer in Minuten											
	0'	2'	5'	15'	30'	60'	90'	120'	150'	180'	210'	240'
600° K	1,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,3
900° K	1,4	1,8 ₅	1,9	1,9	2,0	2,5 ₅	—	2,4 ₅	—	—	—	2,4
1200° K	1,4	2,9	3,1	3,4	4,0	4,1	4,8	4,8	5,1	4,8	5,4	5,1
1500° K	1,4	10	11	14	18	—	—	11	—	—	—	11

Tabelle 3. Wolframdraht mit 1,5% Thoroxyd.

$\frac{\text{Intensität im Maximum}}{\text{Intensität im Minimum}}$ des Kupfer- $K\alpha$ -Dubletts für die (321)-Reflexion.

Glüh- temperatur	Glühdauer in Minuten											
	0'	2'	5'	15'	30'	60'	90'	120'	150'	180'	210'	240'
600° K	1,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,3
900° K	1,4	1,4	—	—	1,5	—	—	—	—	—	—	2,0
1200° K	1,4	2,9	2,9	3,1	2,8 ₅	3,3	3,2	3,3	3,2	3,2	2,9	3,1
1500° K	1,4	—	5	6	4,5	—	—	—	—	—	—	11

Tabelle 4. Wolframband mit 1% Thoroxyd.

$\frac{\text{Intensität im Maximum}}{\text{Intensität im Minimum}}$ des Kupfer- $K\alpha$ -Dubletts für die (400)-Reflexion.

Glüh- temperatur	Glühdauer in Minuten									
	0'	2'	5'	10'	15'	30'	60'	120'	240'	
600° K	1,4	—	—	—	—	—	—	—	1,2	
900° K	1,4	—	1,6	—	1,5 ₅	1,5 ₅	—	1,8	1,9	
1200° K	1,4	2,7	2,5	—	2,9	2,9	2,8	2,9	3,2	
1500° K	1,4	3,2	—	4,1	—	5,1	5,1	5,6	5,0	
1900° K	1,4	8,3	7,8	—	8,9	—	15	—	—	
900° (30 Min.) → 1200° K	1,5 ₅	—	2,3	2,8	—	—	2,4 ₅	3,1	—	

Aus den Tabellen und Diagrammen geht deutlich hervor, daß die Abhängigkeit von U von Glüh-temperatur und Glühdauer im allgemeinen

diejenige ist, welche im Anfang dieser Abhandlung für die Eigenschaften eines Materials, die von der inneren Spannungsverteilung abhängig sind, als kennzeichnend angegeben wurde.

Deutlich tritt hervor, daß die Schärfe des Dubletts infolge des Glühens im allgemeinen schnell zunimmt, und für nicht zu hohe Temperaturen einen ungefähr konstanten Endwert erreicht. Dies gilt insbesondere für die thoroxydhaltigen Drähte und Bändchen. Bekanntlich hat die Anwesenheit von ThO_2 einen hemmenden Einfluß auf die Rekristallisation, so daß Entspannung infolge dieses letzteren Prozesses nicht nennenswert auftritt. Dagegen äußert sich der Einfluß der Rekristallisation vielleicht in den Kurven des reinen Wolframdrahtes schon bei 1200°K , und in sehr störendem Maße in den Aufnahmen der bei höheren Temperaturen (1500°K und 1900°K) geglühten Drähte und Bändchen. In diesen Fällen wurde, wie schon gesagt, die Schwärzung der Linien unregelmäßig*, und die für U erhaltenen Werte hängen in starkem Maße von der zufällig photometrierten Stelle des Dubletts ab. Ein konstanter Endwert kann nicht erwartet werden; für diese Temperaturen illustrieren die gegebenen U -Werte nur das schnelle Zunehmen der Schärfe des Dubletts in sehr kurzer Glühzeit.

Wie wir im Anfang schon erwähnten, nehmen Geiss und van Liempt als Ursache der Änderung der Materialeigenschaften infolge Kaltdeformation eine Änderung der Elektronenkonfiguration der Atome an. Eine Deformation der Atome kann, unserer Meinung nach, nur eine Folge der Gitterdeformation sein**. Es ist sehr wohl möglich, daß die Änderungen der elektrischen Eigenschaften ganz oder zum größten Teil von den Änderungen in den Atomen herrühren, und nur unbedeutend von den Änderungen in den Gitterabständen. Aber auch dann bleiben die Gitterstörungen die primäre Ursache.

Nun ist es wohl klar, daß die Verbreiterung der Röntgeninterferenzlinien eine direkte Folge der Gitterstörungen ist. Bei dem Parallelismus, den wir jetzt für die Abhängigkeit von Glühtemperatur und Glühdauer bei den elektrischen Eigenschaften und Linienverbreiterung gefunden haben,

* Als Ursache des Auftretens von Punkten in den kontinuierlichen Linien wird meistens eine anfangende Rekristallisation angenommen. Es ist aber denkbar, daß auch ohne Rekristallisation derartige Punkte auftreten. Denn die diffuse Reflexion von gespannten Kristallen wird bei der Entspannung sich wieder in einem Punkte konzentrieren. Auf die Frage, ob dieser Effekt wirklich eintreten kann, hoffen wir später zurückzukommen.

** Diesbezüglich kann noch auf F. Rinne, ZS. f. Krist. **63**, 236, 244, 1926, verwiesen werden.

scheint uns die Vorstellung, daß die Änderungen der elektrischen Eigenschaften direkt mit den Gitterstörungen zusammenhängen, am besten mit den bisherigen Erfahrungen übereinzustimmen. Zwar bleiben hierbei einige Schwierigkeiten bestehen, worauf Geiss und van Liempt (loc cit.) aufmerksam gemacht haben. Der wichtigste Einwand erscheint uns, daß die elektrischen Eigenschaften sich bei mechanischer Belastung viel weniger ändern als nach obiger Vorstellung zu erwarten wäre. Der große Unterschied zwischen äußerer mechanischer Belastung und innerer Deformation ist aber, daß bei der Kompression das Gitter allseitig deformiert wird, während in dem gespannten Kristall bei innerer Deformation auch starke Krümmungen und Verdrillungen auftreten können, deren Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit vielleicht viel größer ist als der Einfluß einer allseitigen Beanspruchung.

Eindhoven (Holland), Naturkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Januar 1928.
