

Figure 2
Projection stéréographique et orientations des grains de la matrice écrouie et des nouveaux grains.

Enfin, on peut envisager à l'aide de cette technique une étude cinétique in situ de la recristallisation des métaux c.f.c., puisque les nouveaux grains sont observables après un recuit, sans que l'échantillon doive subir un traitement de surface.

Références

- [1] D. G. COATES, *Phil. Mag.* 16, 1179 (1967).
- [2] O. JOHARI et G. THOMAS, *The stereographic projection and its applications, Techniques of Metals Research*, Vol. IIA (Wiley, New York 1969).
- [3] HIRSCH, SPENCER et coll., *A dynamical theory for the contrast of perfect and imperfect crystals in the SEM using backscattered electrons*, *Phil. Mag.* 26, 193 (1972).
- [4] Notice Cameca.

Recristallisation d'échantillons d'écrouis observée au microscope électronique à photoémission et par des mesures anélastiques

par T. JALANTI, M. MONDINO¹⁾ et B. VITTOZ

(Laboratoire de Génie Atomique de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne)

La croissance de nouveaux grains lors de la recristallisation d'un métal écroui peut être suivie au microscope électronique à photoémission. Nous avons étudié ce phénomène dans des lames d'or de pureté 99,999% d'une épaisseur de 50 μ et écrouis de 60% par laminage à température ambiante.

¹⁾ Centro Atomico Bariloche. Comisión Nacional de Energía Atómica, San Carlos de Bariloche, Argentina. Actuellement, professeur invité à l'EPFL.



Figure 1

Photographie d'un grain en cours de croissance, prise au microscope électronique à photoémission Metioscope KE 3 Balzers.

L'aspect d'un nouveau grain en cours de croissance est présenté sur la Figure 1. Des photographies, prises au cours du temps pour différentes températures de recuit T_R dans le microscope, permettent de suivre la croissance du nouveau grain. Sur la Figure 2 nous avons reporté les positions successives du joint; la mesure de la surface du grain sur cette figure permet d'établir l'horaire de la croissance, ce qui est fait sur la Figure 3. Deux phénomènes peuvent être remarqués:

- Lors du recuit à 167°C , la croissance du grain diminue après un certain temps, puis s'annule. Cet effet est attribué à l'épinglage du joint par des impuretés piégées lors de sa migration [1, 2].
- A 181°C , la croissance ne reprend qu'après un certain temps, de l'ordre de 5 minutes, dénommé souvent 'temps d'incubation'. On peut expliquer ce phénomène par la réorganisation des impuretés dans le joint en une configuration présentant une force d'épinglage plus faible.

Le rapport des vitesses de croissance pour des températures de recuit différentes, permet de déterminer l'énergie d'activation qui est ici de $0,9 \text{ eV}$. Cette énergie n'est que la moitié de l'énergie d'autodiffusion dans l'or ($1,81 \text{ eV}$). Il semblerait donc que le mécanisme responsable du processus de migration du joint de grain est contrôlé par la diffusion le long du joint. Turnbull et Hoffman [3] ont déjà observé un rapport de $0,44$ entre l'énergie de diffusion du joint de grain et l'énergie d'autodiffusion dans l'argent.

La mesure de grandeurs anélastiques, en l'occurrence le frottement intérieur et le défaut de module élastique, permet de suivre l'évolution du réseau de dislocations responsable de la force motrice pour la migration des joints. Lors de la recristallisation,

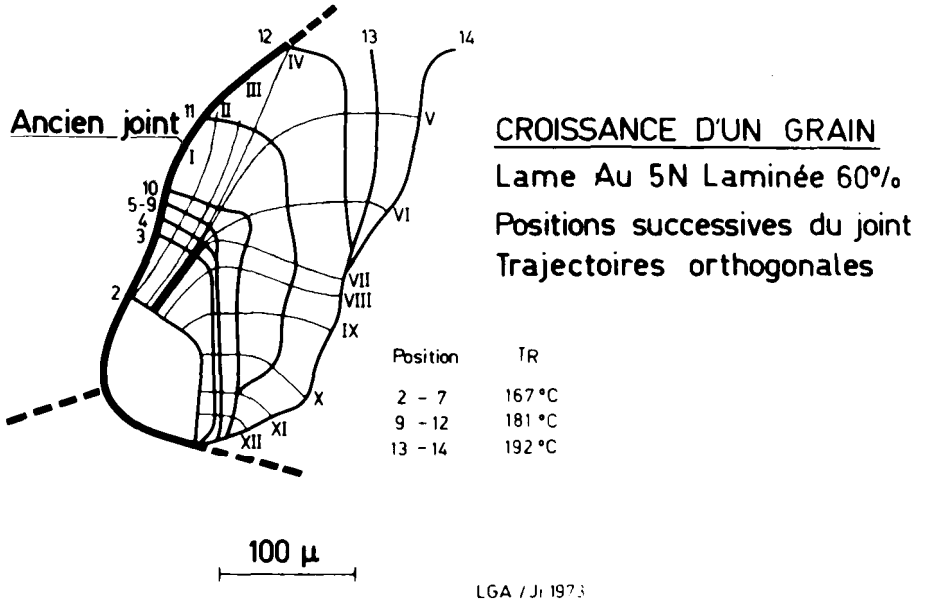


Figure 2
 Report des positions successives d'un joint migrant à différentes températures T_R . L'horaire des positions apparaît sur la Figure 3.

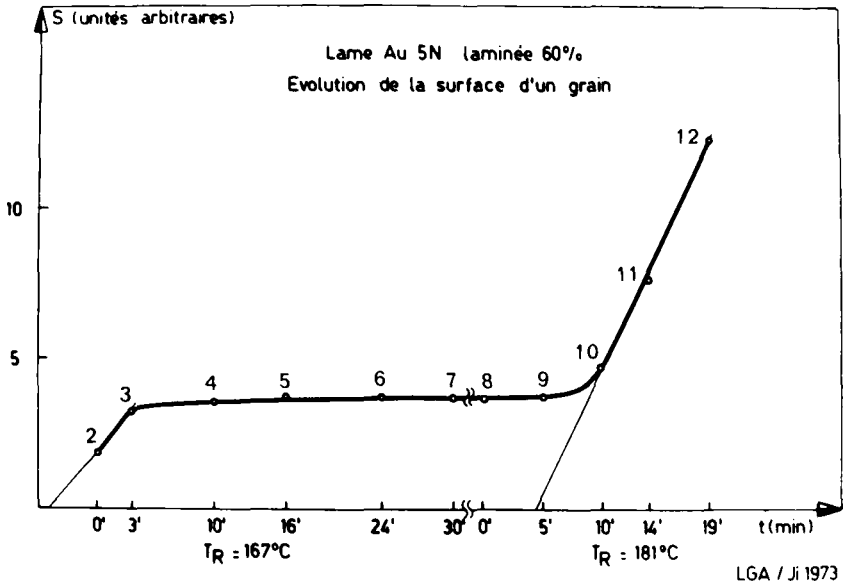


Figure 3
 Horaire de la surface du grain représenté sur la Figure 2.

le pic de Bordoni disparaît tandis qu'un nouveau pic beaucoup plus large apparaît. La hauteur de ces deux pics, fond soustrait, est reportée en fonction de la température de recuit sur la Figure 4. La disparition du pic de Bordoni, à environ 150°C, montre que les contraintes internes diminuent. La hauteur du second pic ne baisse qu'à beaucoup plus haute température, dans le domaine de la post-recristallisation [4] où la densité de dislocation diminue.

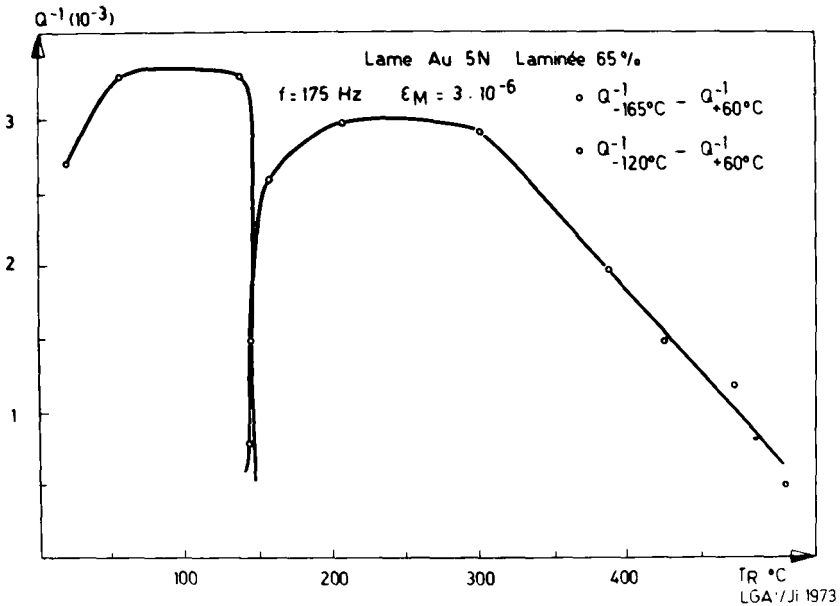


Figure 4
Hauteur du pic de Bordoni (en dessous de 150°C) et du deuxième pic qui apparaît lors de la recristallisation.

Remerciements

Nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur le Professeur W. Form et à Monsieur G. Gindraux de l'Institut de Métallurgie Structurale de l'Université de Neuchâtel, pour avoir mis à notre disposition le microscope à photoémission de leur Institut et pour leur disponibilité pour de nombreuses discussions.

Références

- [1] K. LÜCKE et K. DETERT, *Acta Met.* 5, 628 (1957).
- [2] K. LÜCKE et H. P. STÜWE, *Recovery and Recrystallization of Metals* (Gordon and Breach 1965).
- [3] D. TURNBULL et R. HOFFMAN, *Acta Met.* 2, 419 (1954).
- [4] A. ISORÉ, O. MERCIER et W. BENOIT, à paraître dans les *Mem. sci. rev. mét.*

Die Darstellung hochreiner Metalle: Eu, Ca, Sr und Ba

von J. EVERS, E. KALDIS und J. MUHEIM

(Laboratorium für Festkörperphysik d.ETH, 8049 Zürich, Höggerberg)

Für die Synthese ferromagnetischer Seltener Erd (SE)-Halbleiter werden SE-Metalle einer Reinheitsqualität benötigt, die die der käuflichen Metalle bei weitem übertrifft. Zur Vermeidung großer apparativer Schwierigkeiten erscheint es realistischer, käufliche SE-Metalle einer Nachreinigung durch UHV-Destillation zu unterziehen. Das Studium der Reinigungsmechanismen wird jedoch durch den hohen Preis der SE-Metalle eingeschränkt. Allerdings stellen die Erdalkali-Metalle Calcium, Strontium und Barium als sehr viel billigere Substituenten der SE-Metalle Modellsubstanzen zum Studium der Mechanismen im Hinblick auf die Optimierung des Verfahrens dar.

Gereinigt werden die Metalle Eu, Ca, Sr und Ba durch 'Reaktive' Destillation [1, 2], die neben der Abtrennung metallischer Verunreinigungen einen besonders wirksamen Reinigungseffekt für nicht-metallische Verunreinigungen zeigt. Das Prinzip beruht darauf, daß die Metalle so stark erhitzt werden, daß ihr Dampfdruck 0,1–1 Torr erreicht. Nach der kinetischen Gastheorie beträgt die Stoßzahl in der Gasphase bei 1000°K rund 10^6 /sec. Damit ist die Wahrscheinlichkeit gesteigert, daß die Atome oder Moleküle der nicht-metallischen Verunreinigungen mit den Metallatomen zusammenstoßen, unter Bildung von Verbindungen reagieren und dadurch abgetrennt werden können. UHV-Bedingungen vor und nach der Destillation verhindern eine Kontamination des Metalls durch die Vakuum-Restgase. Die Entgasungsrate der Apparatur wird dadurch sehr klein gehalten, daß nur kalte und heiße Teile verwendet werden. Destilliert werden die Metalle in Kolonnen aus Molybdän in einer Quarz-Pyrex-Apparatur, die ein Endvakuum von 10^{-10} Torr erreicht. Beheizt wird mit Hochfrequenz. Die gereinigten Metalle können ohne Kontamination durch Luft und Feuchtigkeit durch Abschmelzen des Destillationsrohres unter UHV-Bedingungen in die Argonstraße transferiert werden, deren speziell gereinigtes Argon weniger als 1 ppm Sauerstoff und weniger als 1 ppm Wasser enthält. Die Kontrolle der Reinheit und die Aufklärung der Reinigungsmechanismen erfolgt mit einem Funken-Festkörpermassenspektrographen, der alle Verunreinigungen – Elemente und Verbindungen – im Massenbereich 1–280 a.m.u. mit einer Nachweisgrenze von weniger als 0,1 ppm at bestimmt.

Die Reinheiten in bezug auf metallische Verunreinigungen betragen Eu 99,999, Ca 99,98, Sr 99,98 und Ba 99,998. Diese Werte sind um mehr als eine 10er Potenz günstiger als die besten Literaturdaten [3, 4, 5]. Für Gase ergibt sich ein noch besseres Bild. 'Reaktiv' destilliertes Europium enthält 50 mal weniger Sauerstoff als das in US-Atomic Energy Commission gereinigte [6]. Die Berechnungen und Abschätzungen für die Abtrennung metallischer [7] und nicht-metallischer Verunreinigungen [8] stimmen mit den Experimenten überein.

Die Reinigung dieser Metalle eröffnet die Möglichkeit, hochreine Europiumchalcogenide herzustellen. Das hochreine Calcium kann zur Reinst-Darstellung schwerer SE-Metalle benutzt werden.

Literatur

- [1] G. BUSCH, E. KALDIS, J. MUHEIM und R. BISCHOF, *J. Less-Common Metals* **24**, 453 (1971).
[2] J. EVERS, E. KALDIS, J. MUHEIM und A. WEISS, *J. Less-Common Metals* **30**, 83 (1973); **31**, 169 (1973).

- [3] D. T. PETERSON, *Proc. Inter.-Amer. Conf. Mater. Techn., San Antonio, 1968*, p. 45.
[4] D. T. PETERSON und R. P. COLBURN, *J. Phys. Chem.* **70**, 468 (1966).
[5] D. T. PETERSON und C. C. HAMMERBERG, *J. Less-Common Metals* **16**, 457 (1968).
[6] F. H. SPEDDING, B. J. BEAUDRY, J. J. CROAT und P. E. PALMER, *Proc. Inter.-Amer. Conf. Mater. Techn., San Antonio, 1968*, pp. 151–171.
[7] A. J. MARTIN, *Vacuum, VIII & VIII*, **38** (1957–58), publ. 1959.
[8] A. W. SEARCY, in *High-Strength Materials*, edited by V. F. ZACKAY (Wiley, New York 1965), p. 104.

Flüssige Metalle

Magnetische Suszeptibilität fluessiger Hg–In, Hg–Sn und Cu–In Legierungen

VON H. J. GÜNTHERODT, W. HALLER, H. R. KULL und H. A. MEIER
(Laboratorium für Festkörperphysik ETH-Z, Hönggerberg, 8049 Zürich)

Die magnetische Suszeptibilität der Legierungssysteme Hg–In, Hg–Sn und Cu–In wurde mit hoher Genauigkeit im flüssigen Zustand gemessen. Es zeigt sich, dass der Betrag der Suszeptibilität für diese Legierungen grosse Abweichungen zeigt vom erwarteten Verhalten freier Elektronen.

Die Diskussion erfolgt einerseits mit dem Modell starrer Bänder unter der Annahme eines Pseudogaps in der Zustandsdichte und andererseits unter Berücksichtigung des Einflusses des Abstandes nächster Nachbarn auf die Ionensuszeptibilität.

Hall-Effekt in fluessigem Tl, Pb und Bi

VON H. J. GÜNTHERODT, H. U. KÜNZI und R. MÜLLER
(Laboratorium für Festkörperphysik ETH-Z, Hönggerberg, 8049 Zürich)

Der Hall-Koeffizient der drei Metalle Tl, Pb und Bi wurde im flüssigen Zustand mit einer empfindlichen Wechselstrom-Wechselfeld-Apparatur bestimmt. Ältere Messungen an diesen Metallen stimmen untereinander schlecht überein und zeigen zum Teil starke Abweichungen vom Modell der freien Elektronen. Diese Abweichungen (bis zu 50%) vom Modell der freien Elektronen können durch die neuen Messungen reproduzierbar bestätigt werden. Ferner wird das Verhalten des Hall-Koeffizienten als Funktion der Konzentration in flüssigen Pb–Sn Legierungen untersucht.

Der Elektrische Widerstand der Legierungen Cu–La, Cu–Nd und Cu–Gd im fluessigen Zustand

VON H. J. GÜNTHERODT, W. STOLL und A. ZIMMERMANN
(Laboratorium für Festkörperphysik ETH-Z, Hönggerberg, 8049 Zürich)

Es wurde der Widerstand der Legierungen von Cu mit den Seltenen Erden La, Nd und Gd im flüssigen Zustand gemessen. Der Widerstand nimmt in Funktion der