

## BEITRÄGE ZUR MATERIALSTRUKTURANALYSE DURCH RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE

Prof.univ. dr.ing Sonia-Gutt

Prof.univ.dr.ing Georg Gutt

UNIVERSITATEA "ȘTEFAN CEL MARE" SUCEAVA

### Kurzfassung

Bei der Bestrahlung einer Röntgenanode mit einem Elektronenstrahl entsteht eine kontinuierliche Röntgenbremsstrahlung (kontinuierliches Spektrum) und eine diskontinuierliche Röntgenbremsstrahlung (Linienspektrum). Die kontinuierliche Bremsstrahlung bildet die Grundlage der Röntgengrobstrukturanalyse und dient zur internen Fehlersuche in Werkstoffen und Bauteilen. Die diskontinuierliche charakteristische Bremsstrahlung ist eine Elementen - spezifische Röntgenquantenstrahlung und bildet die Grundlage der Röntgenfeinstrukturanalyse die zur Untersuchung der chemischen Elementarzusammensetzung der kristallinen Materie sowie zu deren Strukturuntersuchung verwendet wird. In der Arbeit werden die Grundlagen der Instrumentalanalyse im Bereich der Strukturuntersuchung durch Röntgendiffraktometrie präsentiert.

### Summary

The irradiation of the X-ray anode tube with an electron beam determines the admission of a X- continuous slowing down rays (continuous spectra) and a X- discontinuos slowing down rays (lines spectra). The continuous slowing down radiation is the fundamental of the X-ray analysis for the identification of the internal material and constructive elements defects. The X-discontinuos slowing down rays is a quantie characteristic for the elements and it is the fundamental for X-rays structure sensitive analysis to determine elementary chemical composition of the crystalline material and for its structure recherche. The paper presents the fundamental of the instrumentaf analysis by X-rays diffraction.

### Rezumat

La iradierea anodului unui tub Röntgen cu un fascicul de electroni apare o radiație Röntgen de frinare continuă (spectru continuu) și o radiație Röntgen de frinare discontinuă (spectru de linii). Radiația continuă de frinare formează baza analizei Röntgen a structurii brute și este folosită pentru identificarea defectelor interne în materiale și elemente constructive. Radiația discontinuă de frinare este o radiație cuantică caracteristică elementelor și formează baza analizei Röntgen a structurii fine fiind folosită pentru determinarea compoziției chimice elementare a materiei cristaline precum și pentru cercetarea structurii acesteia. În lucrare sînt prezentate Bazele analizei instrumentale din domeniul analizei structurii prin Röntgendifraktometrie.

### Allgemeines

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Strahlen deren Wellenlänge zwischen  $10^{-12} \text{ m} > \lambda > 10^{-8} \text{ m}$  und Energien von  $10^6 \text{ eV} > h\nu > 10^2 \text{ eV}$  liegt. Im gesamten Wellenlängenbereich befindet sich die Röntgenstrahlung zwischen der Ultravioletten Strahlung (höhere Wellenlängen) und der Gamma-Strahlung (kleinere Wellenlängen), Abbildung 1. Röntgenstrahlung tritt bei Elektronenübergängen im Bereich inneren Schalen der Atomhüllen auf und ist mit der Struktur der Elektronenhülle in engem Zusammenhang. Röntgenstrahlen weisen ein Spektrum auf daß immer eine Auftragung der Intensität über die Wellenlänge oder über die Energie darstellt, wobei es zwischen den beiden Größen die folgende Verbindung gibt :

$$E[\text{keV}] = \frac{12,34}{\lambda[\text{Å}]} \quad (1)$$

Die Verbindung zwischen der Energie (E), der Frequenz (ν) der Wellenlänge (λ) der Lichtgeschwindigkeit (c), dem Plank schen Wirkungsquantum (h) der

elektromagnetischen Strahlung sowie deren gegenseitigen Umrechnungen wird mit Hilfe der Plank'schen Gesetzes beschrieben:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \quad (2)$$

Die Röntgenstrahlen kann man auf zwei Arten beschreiben :

- als elektromagnetische Welle , mit der Angabe der Wellenlänge in (Å) oder (nm);
- als aufeinanderfolgende Röntgenquanten, deren jedes eine gewisse Energie hat, mit Angabe der Energie in Elektronenvolt (eV),

### Charakteristische Röntgenstrahlung.

Treffen energiereiche Strahlungen wie Röntgen, ( $\gamma$ ) Strahlen oder Materiewellen wie Elektronen oder Neutronenwellen auf Materie dann werden diese elastisch gestreut wobei Ihre Energie und Wellenlänge erhalten bleibt nur Ihre Strahlungsrichtung verändert sich materialspezifisch. Charakteristische Röntgenstrahlung tritt auf wenn Elektronen aus den inneren Schalen der Atome durch hochenergetische Strahlung (Elektronen-, Röntgen-, Gammastrahlen), entfernt (herausgeschlagen) werden und Elektronen von weiter außenliegenden Schalen die entstandenen Leerplätze wieder besetzen. Die dabei unter Form emittierten Röntgenstrahlung freigesetzte Energie entspricht der Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus der verschiedenen Elektronenschalen:

$$h \cdot \nu = E_K - E_L \quad (3)$$

wobei:  $E_K$ ,  $E_L$  die Energie zur Entfernung eines Elektrons aus der K- bzw. L-Schale darstellt. Die Erklärung liegt darin daß die Elektronen sich in einem Atom auf ganz gewissen Energieniveaus befinden: K,L,M...Q.. gelingt es einem Elektron hoher Energie in einer Röntgenanode die äußeren Atomschalen zu durchdringen und aus der K -Schale ein Elektron herauszuschlagen wird dieses sofort von Elektronen der Schalen L- oder M-Schale ersetzt welches eine hohen Quanten-Energiebetrag unter Form von hochfrequenter Röntgenstrahlung zur Folge hat. Wird die Intensität der Röntgenstrahlung über die Frequenz aufgeteilt erhält man ein Linien -Eigenspektrum. In diesem Spektrum entsprechen die verschiedenen, den Peaks zugeordneten, Wellenlängen der chemischen Elementen Zusammensetzung der geprüften Substanz oder den Legierungselementen bei Metallegierungen, und die Amplituden der Peaks (Energimaximum) der Massen Beteiligung jedes Elementes in der Substanz oder der Metallegierung. Die charakteristische Strahlung umfaßt nur wenige Wellenlängen. Normalerweise arbeitet man mit der sogenannten  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  und  $K\beta_1$  Strahlung. Ist die Anode der Röntgenröhre aus Kupfer so hat die Eigenstrahlung folgende Wellenlängen:

$$K\alpha_2: \lambda = 1,537 \text{ \AA} \text{ (sehr starke Intensität)}$$

$$K\alpha_1: \lambda = 1541 \text{ \AA} \text{ (starke Intensität)}$$

$$K\beta_1: \lambda = 1.389 \text{ \AA} \text{ (mittlere Intensität)}$$

In Abbildung 1 ist die charakteristischen Röntgenemission einer Kupferanode und das Röntgen-Spektrogramm dargestellt. Vom praktischen Standpunkt ist es schwer daß zu analysierende Material in eine Röntgenröhre einzubauen darum wird zwecks Atomerreger bei der Struktur- oder Elementaranalyse monochromatisches gefiltertes Röntgenlicht der K-Strahlung als primärer Energieerreger des zu prüfenden Materials verwendet.

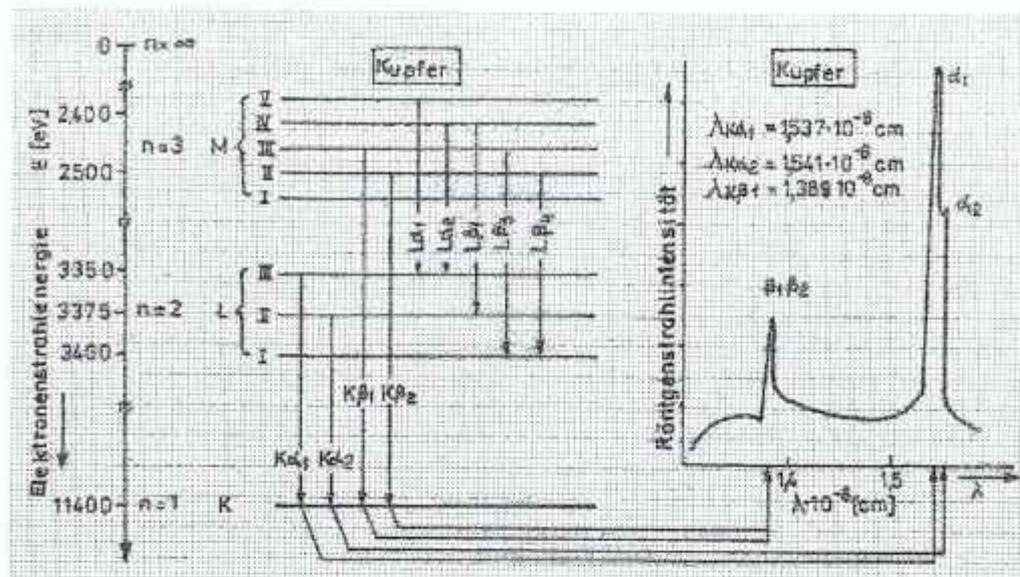


Abb. 1 Schematische Darstellung der Charakteristischen Röntgenemission einer Kupferanode und das entsprechende Spektrogramm

### Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlen und Atomstrukturen

Werden viele Atome eines Werkstoffes gleichzeitig von einer energiereicher Strahlung getroffen so überlagert sich die von ihnen elastisch gestreute (gebeugte) Strahlungsanteil, d.h. es tritt Interferenz auf. Außerhalb der primären Strahlungsrichtung kann man Intensitätsmaxima (Beugungsmaxima) beobachten wenn gleichzeitig folgende zwei Bedingungen erfüllt werden:

1. Die Atome müssen ferngeordnet sein (Kristalline Substanzen).
2. Die Wellenlänge der Strahlung muß mit der Gitterkonstante vergleichbar oder kleiner als diese sein

In kristallinen Substanzen sind die Atome regelmäßig angeordnet. Sie bilden ein sogenanntes Kristallgitter. Durch die von den Atomen besetzten Gitterpunkte kann man Scharen paralleler Ebenen ziehen die Netzebenen genannt werden. Je zwei benachbarte Ebenen einer Schar haben voneinander einen gewissen Abstand ( $d$ ). Jedes Kristallgitter einer bestimmten Substanz ist durch die Netzebenen - Abstände innerhalb der verschiedenen Netzebenen - Scharen charakterisiert. Man kann Substanzen charakterisieren indem man die Orientierung der Netzebenen zueinander sowie die Netzebenenabstände ( $d$ ) bestimmt.

Um die relative Orientierung der Netzebenen zueinander und ihre Abstände ( $d$ ) zu bestimmen verwendet man Röntgenstrahlen, deren Wellenlängen von gleicher Größenordnung sind wie die Netzebenenabstände. Trifft monochromatische Röntgenstrahlung der Wellenlänge ( $\lambda$ ) auf die Netzebenen eines Kristalls wird diese reflektiert, Abbildung 8. Hier gilt das aus der Optik gut bekannte Gesetz der Gleichheit des Einfallswinkels mit dem Ausfallwinkel, Abb. 1a. Die Reflektion findet aber nur statt wenn der Ablenkwinkel ( $\theta$ ) zwischen dem einfallenden Strahl und der Netzebene, ganz bestimmte Werte hat, die vom Abstand ( $d$ ) der Kristallnetzebene und von der Wellenlänge ( $\lambda$ ) der Röntgenstrahlen abhängen. Die an einzelnen Atomen gestreute Wellen verstärken sich gegenseitig wenn die von ihnen zurückgelegte Strecken um ein ganzzahl Vielfaches der

Wellenlänge voneinander verschieden sind (Interferenz), Abb. 1b. Diese Verstärkung tritt nur in ganz bestimmten Richtungen auf, in anderen Richtungen kompensieren die gestreuten Wellen einander, Abb. 1c. Interferenzpunkte sind energiereich und können von photographischen Filmen oder Sensoren aufgenommen und angezeigt werden.

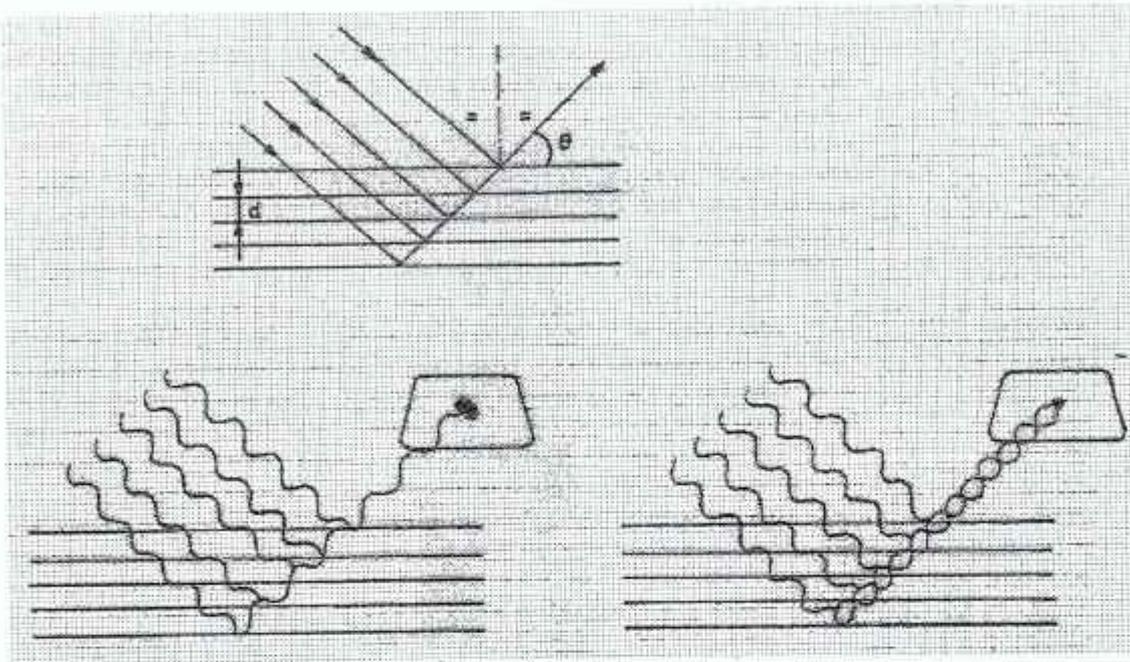


Abb. 2 Verstärkung und Kompensation der an den Atomen des Gitters gestreuten Wellen.  
a)- Prinzipdarstellung des Bragg'schen Gesetzes, b)- Interferenz, c)- Kompensierung

Diese selektive Reflektion findet nur statt wenn die Bragg'sche Gleichung erfüllt ist:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

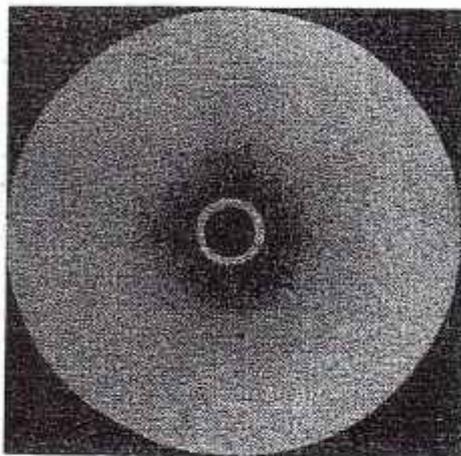
wobei :  $n$  - eine kleine ganze Zahl ist.

Diese Formel besagt daß bei einem bestimmten Ablenkwinkel ( $2\theta$ ) für die Röntgenstrahlen einer gewissen Wellenlänge ( $\lambda$ ) ein sichtbarer (registrierbarer) Beugungs-Reflex nur bei einem bestimmten Abstand ( $d$ ) der Netzebenen stattfindet. Mit Hilfe der Röntgenbeugung kann man beweisen ob ein Werkstoff kristallin, polykristallin oder amorph ist, es kann die Kristallstruktur, die Netzebene in der die Burgers-Vektoren liegen bestimmt werden über die bestimmten Gitterkonstanten können die inneren Spannungen berechnet werden.

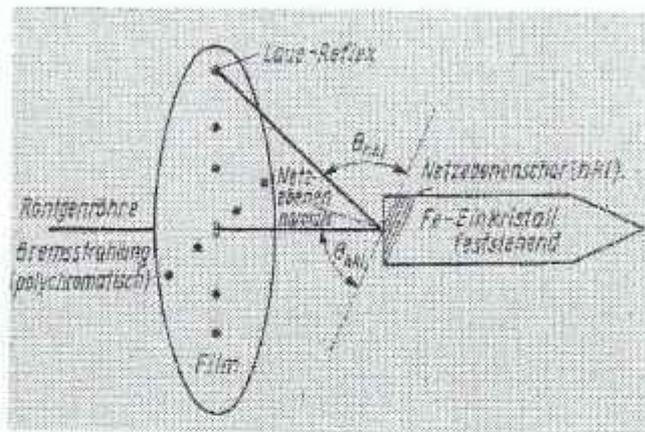
### Das Laue Verfahren.

**Das Prinzip des ruhenden Kristallverfahrens.** In einem sogenannten Einkristall gibt es viele Scharen von Netzebenen. Bringt man einen solchen Kristall in ein Röntgenstrahlenbündel (Bremsstrahlung) in dem eine Vielzahl von Wellenlängen vorhanden ist (polychromatische Strahlung) so werden bei einem beliebigen Einfallswinkel ( $\theta$ ) Nebennetzscharen vorhanden sein deren Abstand ( $d$ ) mit einer der Wellenlängen ( $\lambda$ ) das Bragg'sche Gesetz erfüllt. Diese Ebenen verursachen Beugungs-Reflexe die mit Hilfe einer photographischen Platte oder eines Filmes als Punkte sichtbar gemacht werden können,

Laue Diagramm (benannt nach Max von Laue), Abbildung 3. Jeder Schwärzungs-Interferenzpunkt des Diagramms entspricht einer Netzebene die sich mathematisch einander zuordnen lassen. Auf diese Art bekommt man Auskunft über die Symmetrie des Kristalls. Mit dem Laue-Verfahren wird die Lage des Kristallgitters zum



a)



b)

Abb. 3. Laue Diagramm, [Sch 74]

a) - Prinzip des Laue Diagramms, b) - Laue Diagramm eines Eiseneinkristalls

Probenkoordinatensystem festgestellt. Aus diesem Grund dient es hauptsächlich zur Orientierungsbestimmung von Einkristallen. Wird als Probe ein Polykristall verwendet, so sind die Interferenzpunkte statistisch verteilt, bei einem amorphen Material treten sie überhaupt nicht auf.

**Das Prinzip des Drehkristallverfahrens.** Das Drehkristallverfahren spielt bei der Aufklärung unbekannter Kristallstrukturen eine große Rolle. Bei diesem Verfahren fallen monochromatische Röntgenstrahlen auf ein Einkristall, welches gleichmäßig um eine Achse senkrecht zum Röntgenstrahl rotiert. Auf einem photographischen Film, der zylinderförmig um die Probe liegt, entstehen in übereinanderliegenden Reihen angeordnete kleine strichförmige Interferenzen. Die Richtung der Reihen verläuft senkrecht zur Rotationsrichtung des Kristalls. Das Drehkristallverfahren wird hauptsächlich zur Bestimmung der Form und der Größe der Elementarzellen verwendet. Aus dem Reihenabstand der Interferenzen kann man die Gitterkonstante und die Identitätsperiode (Abstand gleichartiger Atome in der Rotationsachse des Kristalls) berechnen.

#### Das Debye - Scherrer - Verfahren

Dient zur Untersuchung von polykristallinen Substanzen und Werkstoffen. Fallen monochromatischem Röntgenstrahlen auf ein ruhenden Einkristall, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß für eine Netzebene die Bragg'sche Gleichung erfüllt ist, sehr gering, nur durch reinen Zufall kann es zu einem Interferenzpunkt kommen. Fällt der monochromatische Röntgenstrahl dagegen auf eine große Anzahl sehr feiner kristalliner Pulver oder feiner polykristalliner Stücke wie feine Drähte, Nadeln, Bleche etc., so wird es Infolge der völlig ungeordneten Lage der Pulverteilchen oder der Polykristallite stets Gitterebenen geben, bei denen für die vorhandenen Wellenlängen Reflexe auftreten können.

die einen Film entsprechend schwärzen. Beim Debye - Scherrer - Verfahren verläßt der monochromatische Röntgenprimärstrahl die Anode und wird durch Blenden zu einem feinen Strahl ausgeblendet der das feinkörnige Präparat oder das Kleinteil trifft. Hier wird es in verschiedene, genau

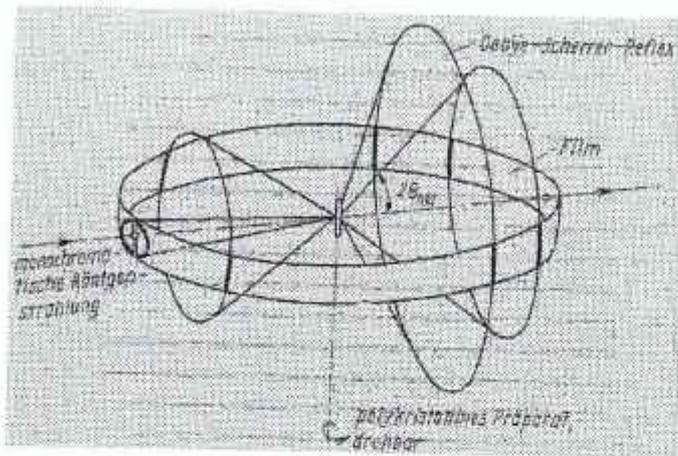


Abb. 4. Prinzip des Debye - Scherrer Verfahrens mit kreisförmig gebogenem Film

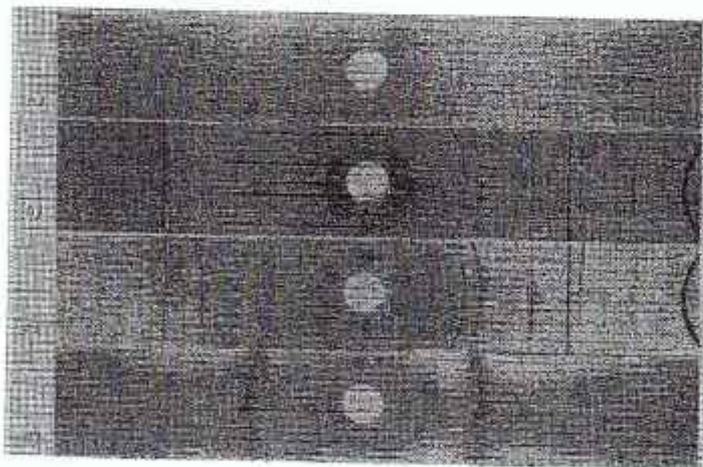


Abb. 5 Debye - Scherrer Diagramme [Sch 81]

(Diagramm eines kreisförmig gebogenen Filmes)

- a) - feinkristallines Aluminium, b) - grobkristallines Aluminium, c) - mit Textur behaftetes Aluminium, d) - Metallegierung (Fe-P-B)

bestimmte Richtungen abgebeugt und bildet einen Kegelmantel dessen Achse das einfallende Röntgenstrahlbündel ist und dessen Spitze im Präparat liegt, Abbildung 4. Je nachdem wie der photographische Film den Interferenzkegel schneidet erhält man als Reflexe Kreise ( bei ebenen Filmen), oder Kurven höherer Ordnung bei kreisförmig um das Präparat gebogene Filme, Abbildung 5. Die Gesamtanzahl der Interferenzlinien auf einem Film bilden das sogenannte Debye - Scherrer Diagramm.

Die kristallinen pulverförmigen Proben werden in ein dünnes Glasröhrchen vom Durchmesser 0,5 bis 0,7 mm gebracht. Die oben genannten Kleinteile werden frei angebracht aber immer so daß diese senkrecht zum Röntgenstrahl liegen. Damit man eine

gleichmäßige Schwärzung der Interferenz Linien auf dem Film erhält muß die Korngröße zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-5}$  cm liegen und der Film oder das Präparat oder beide langsam um die Achse gedreht werden. Es gibt zwei verschiedene Techniken der Filmbeleuchtung und entsprechend zwei verschiedene Filmkammern:

- Die Durchstrahltechnik wird verwendet wenn daß Kleinstück Präparat wegen dem geringen Durchmesser oder der geringen Dicke vom primären Röntgenstrahl leicht durchdrungen werden kann. Der sekundäre Röntgenstrahl schwärzt die dem primären Eindringstrahl entgegengesetzte Seite des Filmes
- Die Rückstrahltechnik wird verwendet wenn die Proben größeren Durchmessers oder Dicke sind und vom Röntgenstrahl nicht durchdrungen werden können. Der primäre Röntgenstrahl fällt auf das Präparat und wird als sekundärer Röntgenstrahl spezifisch reflektiert und schwärzt den Film auf der Eindringseite des primären Strahles

Rein technisch wird ein paralleler monochromatische Röntgenstrahl wird auf das sich langsam drehende Präparat (Glasröhrchen mit Pulver oder Kleinteil) gerichtet. Kommen eine oder mehrere Netzebenen (siehe auch Gleichung 3) in Reflexionsstellung dann erzeugen einzelne oder mehrer Kristallite Beugungspunkte, welche die Interferenzstrahlung geben, die alle auf dem Halbkugel liegen und auf dem Film die entsprechende Schwärzung unter Form der Debye - Scherrer Reflexe ergeben. Die Reflexe werden nach folgenden Bestimmungsgrößen ausgewertet:

1. Geometrische Lage der Reflexe
2. Schärfe, Linienbreite, Linienform
3. Schwärzungsintensität

Mit Hilfe der Debye - Scherrer Diagramme kann man nach der Lage der Linien Substanzen identifizieren. Dazu eignen sich besonders Interferenzlinien mit höherer Identifizierung, wie sie sich als "letzte Linien bei Rückstrahl aufnahmen auftreten". Mit Hilfe der Schwärzung der Linien lassen sich quantitative Anteile in einem Gemisch bestimmen. Je geringer die Menge einer Kristallart ist, um so geringer ist auch die Schwärzung der ihr zugeordneten Interferenzlinie. Zecks korrekter Anwendung und Auswertung durch das Debye - Scherrer Verfahren gebraucht es zum Vergleich, außer Fachkenntnissen, auch Atlassen mit Diagrammen bekannter Substanzen und Werkstoffen

Die Linienanordnung bleibt in allen Einzelheiten gleich nur verschwinden eventuell die äußeren Linien vom Diagramm, umgekehrt, aus dem Abstand der Interferenzringe kann man Schlüsse bezüglich der Gitterkonstante des Metalls oder der Legierung schließen. Seinerseits identifizieren die Distanz der Interferenzringe die Bestandteile, und die Gitterkonstante die Quantitativen Zusammenhänge, für das letztere gilt die Vegardsche Regel [Sch 74] die besagt daß die Änderung der Gitterkonstante proportional den Atomprozenten den der Legierung hinzugegebenen Komponenten ist. Sind die Gitterkonstanten von Legierungen mit bekannter Zusammensetzung ermittelt so kann die Zusammensetzung, einer qualitativ identischen aber quantitativ unbekanntes Legierung, aus deren Gitterkonstanten berechnet werden.

Durch Debye - Scherrer Diagramme lassen sich auch Schlüsse bezüglich der Korngröße ziehen. Liegen die Korngrößen zwischen  $10^{-3}$  mm und  $10^{-4}$  mm ergeben sich scharfe Debye - Scherrer Ringe die sich aus einzelnen aufgelösten Interferenzpunkten zusammensetzen, Aus der Größe dieser Punkte kann der Korndurchmesser abgeschätzt werden. Ist die Korngröße kleiner als diese Werte so ergeben sich breitere unschärfere Ringe und zwar sind diese desto breiter desto kleiner die Korngröße ist. Auch Verformungen des Kristallgitters durch Kalt - oder Warmverformung kann mit Hilfe der Debye - Scherrer Diagramme bewertet werden. Auch Lokalspannungen lassen sich durch

Bestimmung der Gitterkonstanten bzw. Der Netzebenenabstände mit der relativen Dehnung und auch mit der Spannung durch das der Hook'schen Gesetz in Verbindung bringen.

### Das Debye - Scherrer Goniometerverfahren (Diffraktometerverfahren)

Zum Feststellen des Beugungswinkels und der Intensität der reflektierten (gebeugten Strahlung) kann man statt eines Filmes (wie bei dem Debye - Scherrer Diagramm) ein Zählrohr benutzen. Das Zählrohr wird zu diesem Zweck mit Hilfe eines sogenannten

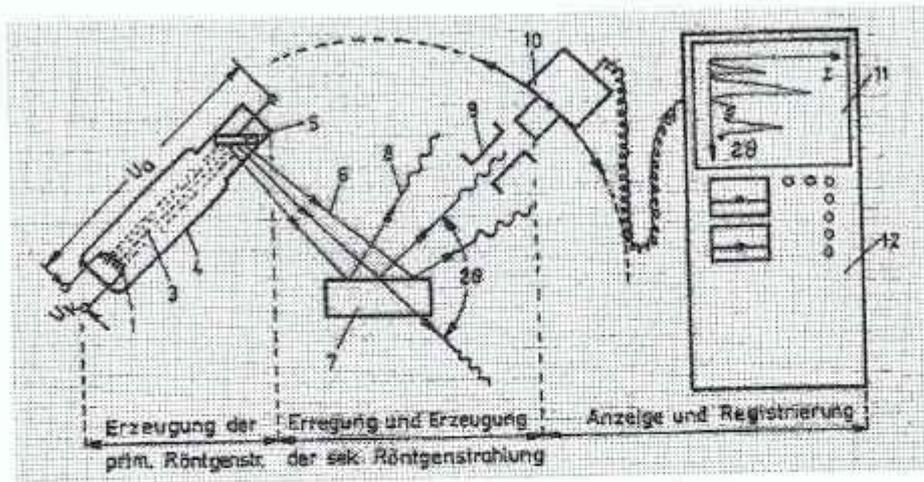


Abb. 6. Prinzip des Röntgengoniometers

1-Katode, 3- Elektronenstrahl, 4- Röntgenröhregefäß, 5-Anode 5- Austrittsfenster, 6- primärer Röntgenstrahl, 7- geprüftes Material, 8- sekundärer Röntgenstrahl, 9- Kollimator, 10- Zählrohr, 11- Spektrogrammregistrierer, 12- Elektronik

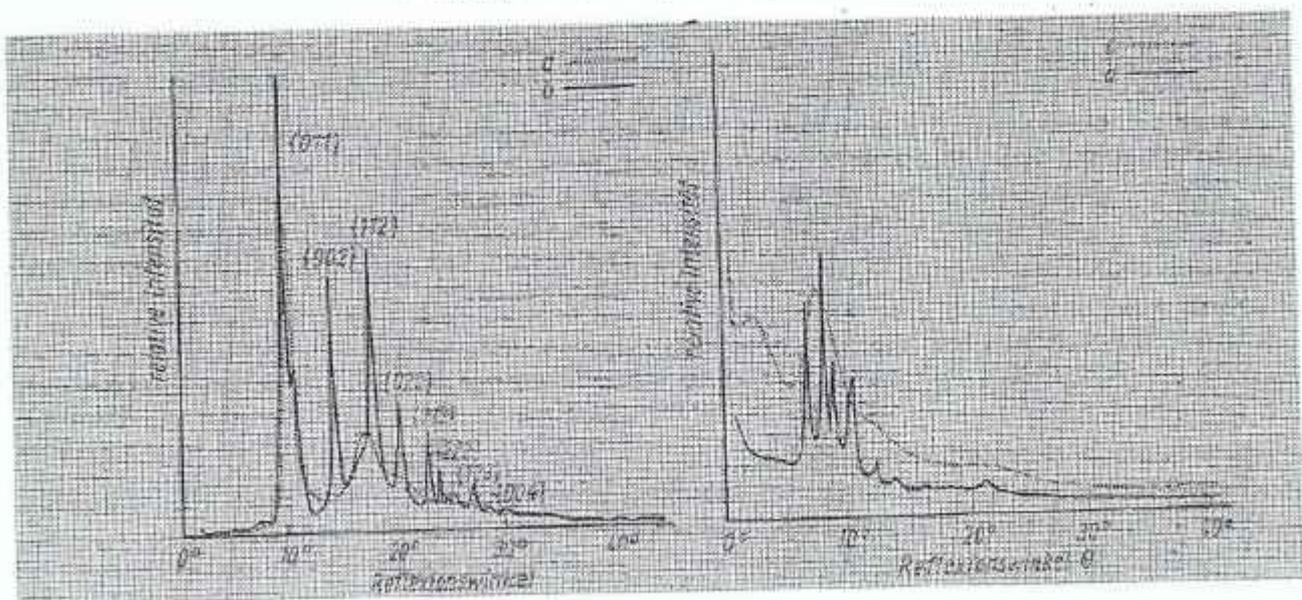


Abb. 7. Beugungsdiagramme erhalten über ein Röntgengoniometer

a)  $Fe_{80}P_{13}C_7$  -amorf, b)  $Fe_{80}P_{13}C_7$  -kristalin, c) polycarbonat amorf, d) polietilenă  
b) parțial cristalizată [Sch80]

Goniometers zum Messen des Winkels zwischen der einfallenden und reflektierten Strahlung verwendet, Abbildung 4. Mit Hilfe einer Präzisionswinkelmeßanlage wird Das Zählrohr im Kreis um das Präparat bewegt. Die Impulse des Zählrohres werden über einen Verstärker an ein Registriergerät weitergegeben welches das Beugungs-Diagramm

schreibt, Abbildung 7. Auf der Ordinate des Diagramms ist die Intensität der vom Zähler registrierten Strahlung und auf der Abszisse der Ablenkwinkel ( $2\Theta$ ), aufgetragen.

### Schlussfolgerungen

Röntgendiffraktometrie ist ein wichtiger Teil der modernem zerstörungsfreien Feinstrukturuntersuchung der Materie. Als Hauptanwendungsgebiet gelten die kristallinen Strukturen. Als Basis für die gesamte Röntgendiffraktometrie gilt die Bragg'sche Gleichung. Mit Hilfe verschiedener Techniken wie : Laue Verfahren, Debye - Scherrer - Verfahren, Goniometer- Verfahren kann man Substanzen identifizieren, Kristallgrößen , Gitterkonstanten-, Lokalspannungen- und Kristallsymmetrie – bestimmen. Vom Standpunkt der Instrumentalanalyse ist das Goniometer Verfahren die fortgeschrittenste Technik die es ermöglicht die Meßwerte über Sensoren zu erfassen und durch dieses einen leichten Zugang zur EDV - zu schaffen.

### Literaturhinweise,

- [Dom 77] - Domke W. Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung, 7. Auflage, Verlag Girardet-Essen, 1977, S369-380
- [Gut 00] - Gutt G. u.a. Werkstoffprüfung und Werkstoffcharakterisierung, rum., Technisch Verlag Bukarest, 2000, S. 63-77
- [Gut 03] - Gutt G. u.a. —, Schriftstück der Vorlesung Zerstörungsfreie Bauteilprüfung, Fachhochschule Aalen – Deutschland,
- [Gut 04] - Gutt S. u.a. —, Elementenanalyse durch Röntgenspektroskopie, Analen der Universität Suceava, Nr. , 2004
- [Ste 93] - Steeb S. u.a. Zerstörungsfreie Werkstück und Werkstoffprüfung, 2. Auflage, Expert Verlag, Ehningen bei Böblingen, 1993, S3-132
- [Ste 97] - Steeb S. — Zerstörungsfreie Materialprüfung, Expert Praxistextikon, Expert Verlag, Renningen- Malsheim, 1997,
- [Blu 77] - Blumenauer H. U.a. Werkstoffprüfung, 4. Auflage, VEB Deutscher Verlag Leipzig, 1977, S.246-286
- [Sch 81] - Schatt W. u.a VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981
- [Sch 74] - Schumann H. u.a VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974