

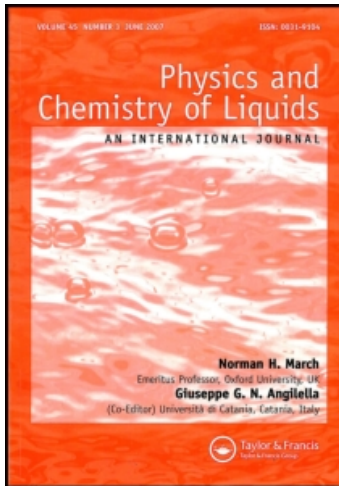
This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Physics and Chemistry of Liquids

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713646857>

Röntgenographische Strukturuntersuchung geschmolzener Magnesium-Blei Legierungen

S. Steeb^a; H. Dilger^a; J. Höhler^a

^a Max-Planck-Institut für Metallforschung Institut für Sondermetalle, Stuttgart

To cite this Article Steeb, S. , Dilger, H. and Höhler, J.(1969) 'Röntgenographische Strukturuntersuchung geschmolzener Magnesium-Blei Legierungen', *Physics and Chemistry of Liquids*, 1: 4, 235 — 251

To link to this Article: DOI: 10.1080/00319106908083803

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00319106908083803>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Röntgenographische Strukturuntersuchung geschmolzener Magnesium-Blei Legierungen

S. STEEB, H. DILGER und J. HÖHLER

Max-Planck-Institut für Metallforschung
Institut für Sondermetalle
Stuttgart

A. Einleitung

Um Aufschluß über die Atomanordnung in geschmolzenen Magnesium-Blei Legierungen zu erhalten, wurden röntgenographische Strukturuntersuchungen durchgeführt. Da das Absorptionsvermögen derartiger Legierungen relativ groß ist, konnte die mit Erfolg für die Untersuchung der Systeme Al-Mg,¹ Ag-Mg² und Sn-Mg³ angewandte Durchstrahlungsmethode zunächst nicht benützt werden. Vielmehr wurde in Reflexion gearbeitet, wobei ein Zählrohr-Interferenz-Goniometer mit senkrecht stehender Achse Verwendung fand und somit zwecks Einhaltung der Fokussierungsbedingung die Probenoberfläche ebenfalls senkrecht angeordnet war.⁴ Dies hatte zur Folge, daß die Schmelzoberfläche mit einer Abdeckfolie gehaltert werden mußte. Vor- und Nachteile dieser Methode werden in vorliegender Arbeit besprochen. Dabei stellt sich heraus, daß mit der gewählten Anordnung die Intensitätswerte nur in einem beschränkten Bereich erfasst werden konnten, weshalb schließlich ein Drehknoten-Hochleistungs-Röntgengenerator zur Erzeugung einer intensiven Primärstrahlung benützt wurde. Dabei konnte dann wie in den oben erwähnten Fällen auch bei den Mg-Pb-Legierungsschmelzen in Durchstrahlung gearbeitet werden.

Die erhaltenen Beugungsdaten werden interpretiert und zusammen mit anderen, der Literatur entnommenen Daten diskutiert.

B. Versuchsdurchführung

Als Ausgangsmaterial zur Probenherstellung für die Reflexionsmethode dienten Magnesiumspäne nach Grignard (> 99,5 Gew.-%Mg) und Pb (99,999%). Beide Metalle wurden in einem Vakuuminduktionsofen in

Graphittiegeln unter Argon zusammenschmolzen und direkt in die anschließend zu besprechende Küvette eingegossen. Als Ausgangssubstanzen zur Probenherstellung für das Durchstrahlverfahren wurde Mg-Pulver (99,9%, Korngröße $< 200 \mu\text{m}$) und Pb-Pulver (99,999%, $< 45 \mu\text{m}$) der Fa. Koch-Light verwendet. Die entsprechenden Substanzmengen wurden in ein Glasröhrchen eingewogen und durch Schütteln vermischt. Das Pulvergemenge wurde in eine Preßform ($d = 12 \text{ mm}$) eingebracht und mit 10 t/cm^2 auf eine Höhe von etwa $0,2 \text{ mm}$ gepreßt. Die gepreßten Plättchen wurden anschließend auf die gewünschte Dicke gewalzt. Die Proben waren, außer für reines Mg ($0,25 \div 0,03$) mm dick, entsprechend μd -Werten von $1 \div 2,5$. Die Genauigkeit der Probendicke konnte auf etwa $\pm 0,005 \text{ mm} \approx 2 \div 17\%$ festgelegt werden. Dieser Fehler entspricht dann etwa $2 \div 18\%$ beim Faktor $e^{-\mu d}$. Durch nach den Beugungsversuchen durchgeführte chemische Analysen konnte in allen Fällen die Einwaage bestätigt werden. Zu betonen ist, daß die Legierungen in diesem System zwischen 50 und 90 At.-% Magnesium infolge der hygroskopischen Eigenschaften der intermetallischen Verbindung Mg_2Pb sehr leicht

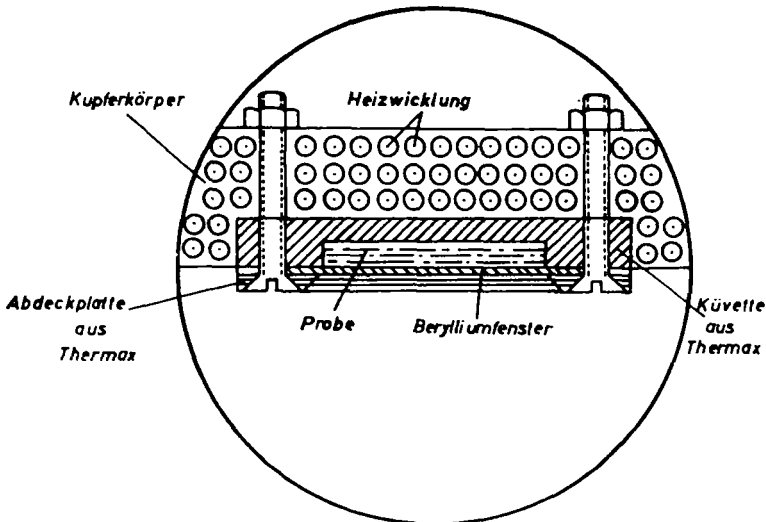


Bild 1. Schematische Darstellung von Heizofen und Küvette (Querschnitt).

zerfallen und unbeständig sind, wodurch die Untersuchungen nach der Reflexionsmethode sehr erschwert wurden. Die für das Reflexionsverfahren notwendige Küvetten- und Ofenkonstruktion geht aus Bild 1 hervor. Wie

ersichtlich, wird die Probenoberfläche bedeckt von einem Berylliumblech (Dicke etwa 0,1 mm). Die Küvette besteht aus Thermax, die Heizwicklungen aus Molybdändraht (0,5 mm ϕ). Der Ofen wurde samt Küvette in eine Hochtemperaturkammer⁵ eingebaut, in der sich außerdem ein weiterer Ofen mit einem Gemisch aus Mg und Pb befand, der auf etwas höherer Temperatur als der Probenofen gehalten wurde, wodurch die Restverunreinigungen des Schutzgases (Helium) aufgezehrt wurden.

Bezüglich des Strahlenganges ist zu erwähnen, daß mit einem Monochromator (Johann-Prinzip) der Primärfleck auf den Eingangsspalt des Goniometers⁵ fokussiert wurde. Durch die Goniometeranordnung wurde Bragg-Brentano Fokussierung aufrecht erhalten. Die Mo-K α -Strahlung wurde in einem Szintillationszähler⁶ aufgenommen und nach Diskriminierung der Mittelwert registriert.

Der Strahlengang für das Reflexionsverfahren geht aus Bild 2, derjenige

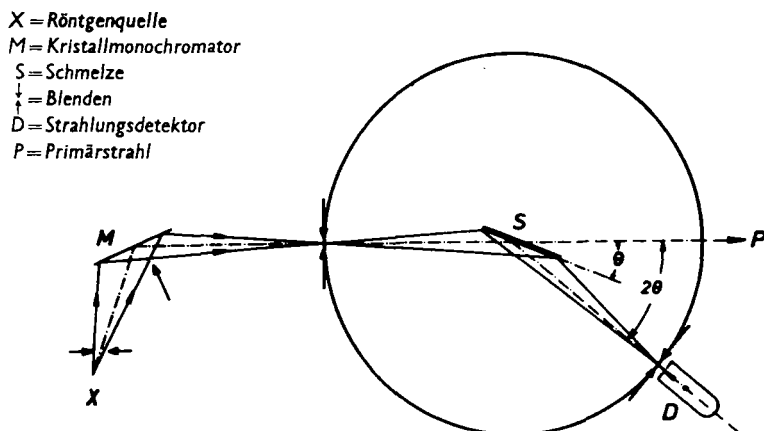


Bild 2. Strahlengang für das Reflexionsverfahren.

für das Durchstrahlverfahren aus Bild 3 hervor. In diesem Fall diente als Strahlquelle ein Drehanodengenerator, bei dem in einem wahren Brennfleck von $0,5 \times 5 \text{ mm}^2$ ein Elektronenstrahl von 6000 Watt Leistung Ag-K α -Strahlung erzeugt. Bei diesem Verfahren wurde aus Platzgründen der Monochromator zwischen Probe und Szintillationszähler angeordnet. Die verwendete Messkammer wurde in,¹ der Schmelzofen in² beschrieben.

Die Küvetten konnten aus Eisen hergestellt werden, weil sich weder Mg noch Pb nennenswert mit Fe legieren. Als Abdeckmaterial für die Schmelzen wurden 0,1 mm dicke Beryllium-Plättchen verwendet, die

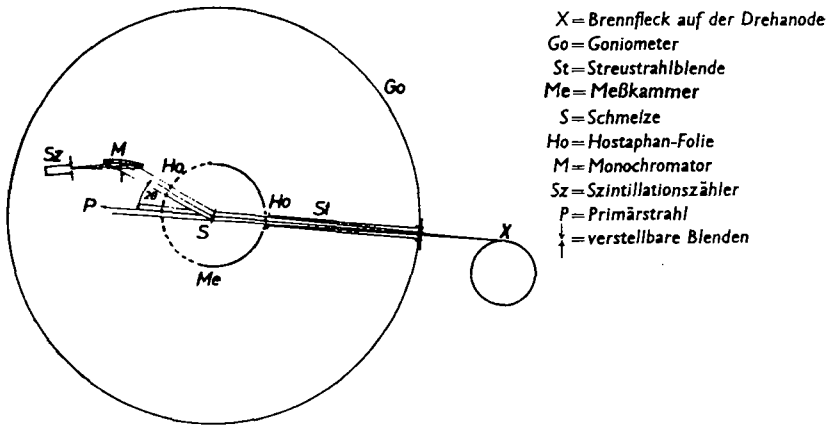


Bild 3. Strahlengang für das Durchstrahlverfahren.

ebenfalls nicht mit den Proben legieren. Die Meßkammer wurde mit Argongas reinst (H_2O , $\text{O}_2 < 10^{-4}$ Vol %) durchspült.

Um das schmelzflüssige System Mg-Pb in Durchstrahlung vermessen zu können, waren insgesamt folgende Veränderungen gegenüber den seither in unserem Laboratorium durchgeführten Messungen notwendig:

- (a) Es mußte ein leistungsfähigerer Röntgenapparat verwendet werden.
- (b) Es mußte mit härterer Röntgenstrahlung (Ag- $K\alpha$) gemessen werden. (Der Massenschwächungskoeffizient erniedrigt sich im Verhältnis zur Molybdän-Strahlung um etwa den Faktor 2).
- (c) Die Proben mußten pulvermetallurgisch hergestellt werden, weil die geschmolzene Legierung an Luft nicht mehr bearbeitbar war.

Sowohl nach der Reflexions-als auch nach der Durchstrahlungsmethode wurden Intensitätskurven erhalten, bei denen die gemessene Intensität aufgetragen ist über dem Abszissenmass $s = (4\pi \sin \theta)/\lambda$. (2θ = Winkel zwischen Primärstrahl und abgebeugtem Strahl; λ = Wellenlänge der benutzten Strahlung).

C. Bestimmung von Intensitätskurven

I. KORREKTUREN

Die gemessenen Intensitätskurven müssen auf Nulleffekt, Absorption, Polarisation und geometrische Einflüsse korrigiert werden.

Diese Korrekturen sind im folgenden zu besprechen.

1. Nulleffekt

Sowohl beim Reflexions- als auch beim Durchstrahlverfahren war der Nulleffekt der Messanordnung im Verhältnis zu den gemessenen Impulsraten so klein, daß er immer vernachlässigt werden konnte.

2. Absorption

(a) Reflexionsverfahren

Die Absorptionskorrektur beim Reflexionsverfahren setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Herrührend vom Strahlengang, d.h. von der angewendeten Bragg-Brentano-Fokussierung ist sie winkelunabhängig und beträgt $1/2\mu$. (μ = Absorptionskoeffizient).

Dazu kommt noch die theoretisch schlecht erfassbare Korrektur des Be-Abdeckbleches. Diese wurde in den Geometriefaktor (s.u.) hereingenommen und zusammen mit diesem experimentell bestimmt.

(b) Durchstrahlungsverfahren.

Bei diesem Verfahren wurde die Absorptionskorrektur nach Sagel⁸ durchgeführt.

3. Polarisation

Bei beiden hier angewendeten Verfahren gelangte schließlich monochromatische Strahlung in den Zähler. Jedoch wurde beim Reflexionsverfahren die Primärstrahlung I_0 unmittelbar monochromatisiert und dann die abgebeugte Strahlung mit dem Zähler registriert. Beim Durchstrahlungsverfahren dagegen wurde die Probe direkt mit I_0 beschossen und die Strahlung erst unmittelbar vor dem Zähler monochromatisiert. Die in den Zähler gelangende Intensität I_p berechnet sich in beiden Fällen nach⁹ aus folgender Beziehung:

$$I_p \sim I_0 \cdot \frac{(1 + \cos^2 2\theta_M \cdot \cos^2 2\theta_S)}{2} \quad (1)$$

Dabei bedeuten $2\theta_M$ und $2\theta_S$ die am Monochromator bzw. an der Schmelze auftretenden Winkel zwischen Primärstrahl und abgebeugtem Strahl.

4. Geometrische Einflüsse

(a) Reflexionsverfahren

In diesem Falle wurde die geometrische Korrektur experimentell bestimmt. Dazu wurde davon Gebrauch gemacht, daß die verwendete Molybdänstrahlung die Eigenstrahlung von Zink anregt. Eine Zinkprobe wurde daher anstelle der Schmelze eingebaut und die zunächst nach allen

Seiten gleichmäßig abgestrahlte Zn-Eigenstrahlung registriert. Der reziproke, bei großen s -Werten auf 1 normierte Wert eines derartigen Kuvenverlaufes wird in Bild 4 gezeigt. Die aufgetragene Funktion G stellt den Geometriefaktor dar, mit dem die gemessene Intensität multipliziert werden muß, um die wahre Streuintensität zu erhalten. Die

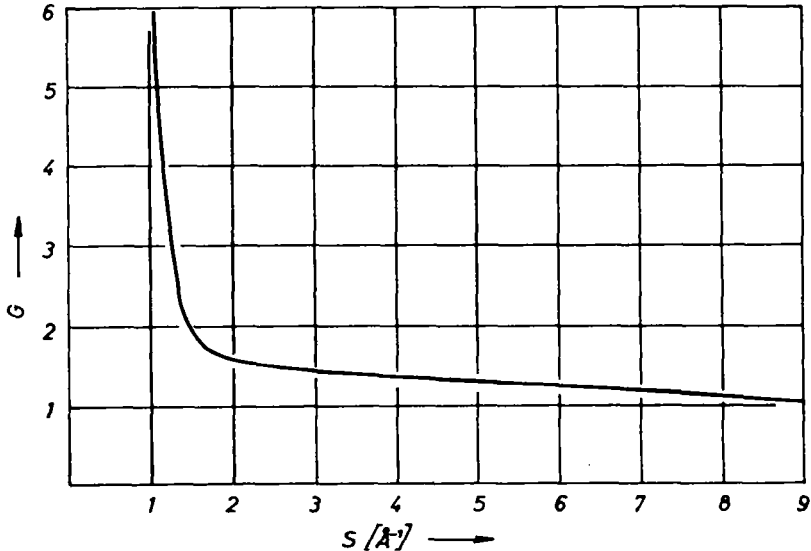


Bild 4. Verlauf der geometrischen Korrektur G beim Reflexionsverfahren.

starke Korrektur bei kleineren s -Werten rührt, wie schon oben angedeutet, von der Berylliumabdeckplatte her.

(b) Durchstrahlungsverfahren

Das unter (a) genannte, einfache Verfahren zur Bestimmung von G versagt hier, weil der vor den Zähler geschaltete Monochromator nur $\text{Ag-K}\alpha$ -Strahlung durchläßt. Ein hier vorhandener, relativ kleiner geometrischer Faktor wurde beim später zu besprechenden Angleichungsverfahren ermittelt.

II. KORRIGIERTE UND NORMIERTE INTENSITÄTSKURVEN

In den Bildern 5a und 5b werden die gemäss Kapitel I korrigierten Intensitätskurven, welche an verschiedenen Magnesium-Blei-Legierungen nach der Durchstrahlungsmethode erhalten wurden, gezeigt. Diese Kurven sind bereits angeglichen. Unter Angleichung wird verstanden die Normierung der korrigierten Kurve auf die Kurve $\sum_i a_i f_i^2 + I_{\text{Ink}}$ bei großen

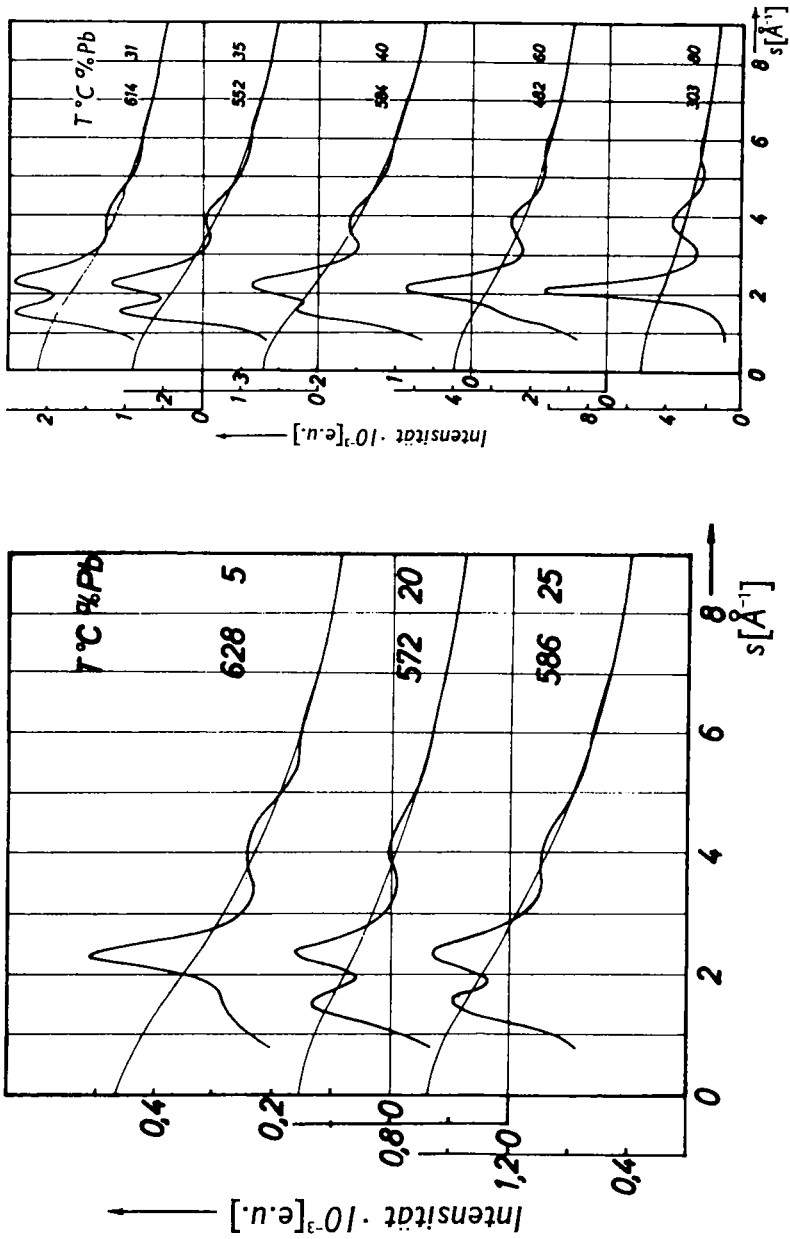


Bild 5 a und b. Intensitätskurven geschmolzener Magnesium-Blei-Legierungen.

Streuwinkeln, wobei die a_i die Atombruchteile ($\sum a_i = 1$) und die f_i die Atomfaktoren der verschiedenen Atomsorten i sowie $I_{\text{Ink.}}$ die inkohärente Streuung bedeutet.

Bei den in Bild 5a und b gezeigten Kurven ist bereits die inkohärente Streuung in Abzug gebracht worden. Da bei der Durchstrahlungsmethode, wie schon erwähnt, der Monochromator sich zwischen Schmelze und Zähler befindet, gelangt nur ein bestimmter Anteil der inkohärenten Streuung in den Zähler. Die Größe dieses Anteiles kann nach Krebs und Gruber¹⁰ abgeschätzt werden. Für die hier verwendete Silberstrahlung gelangt danach praktisch die gesamte Compton-Streuung in den Zähler. Eine relativistische Korrektur der inkohärenten Streuung kann bei Verwendung von Ag-K α -Strahlung entfallen.

Besonders auffallend an den Intensitätskurven ist das in seiner Höhe I_V konzentrationsabhängige Vormaximum bei s -Werten von etwa $1,5 \text{ \AA}^{-1}$. Dieses entzog sich bei der Reflexionsmethode durch die dort bei derartigen s -Werten vorherrschende starke Absorption der Beobachtung. Im übrigen Kurvenverlauf konnte Übereinstimmung zwischen der Reflexions- und Durchstrahlungsmethode erzielt werden. Die Aufnahmetemperaturen lagen durchweg bei etwa 50 bis 100 °C über der jeweiligen Liquidustemperatur.

D. Versuchsergebnisse und Diskussion

I. BESPRECHUNG DES VORMAXIMUMS DER INTENSITÄTSKURVEN

(a) Konzentrationsabhängigkeit

In Bild 6, obere Kurve, ist eingetragen das Verhältnis I_V/I_H . Es ist deutlich zu erkennen, daß das Vormaximum seine größte relative Höhe bei einer Pb-Konzentration von etwa 30 At.-% aufweist, d.h., in der Nähe der intermetallischen Verbindung Mg₂Pb.

In Bild 6, untere Kurve, wird die Konzentrationsabhängigkeit desjenigen Abstandes r_V gezeigt, welcher dem Vormaximum entspricht und nach der sog. Differenzmethode² berechnet wurde. Die starke Konzentrationsabhängigkeit des Verlaufs von r_V weicht von unseren seitherigen Betrachtungen in den Systemen Ag-Mg² und Mg-Sn³ ab. Mg₂Pb kristallisiert im Cl-Typ mit $a = 6,799 \text{ \AA}$ und 12 Atomen/Zelle. Da ein Pb-Atom ein ungefähr 50mal so großes Streuvermögen wie ein Mg-Atom hat, genügt es, außer bei sehr kleinen Pb-Konzentrationen, nur die Pb-Pb-Abstände zu betrachten. Um ein Pb-Atom sind zwölf Pb-Atome im Abstand

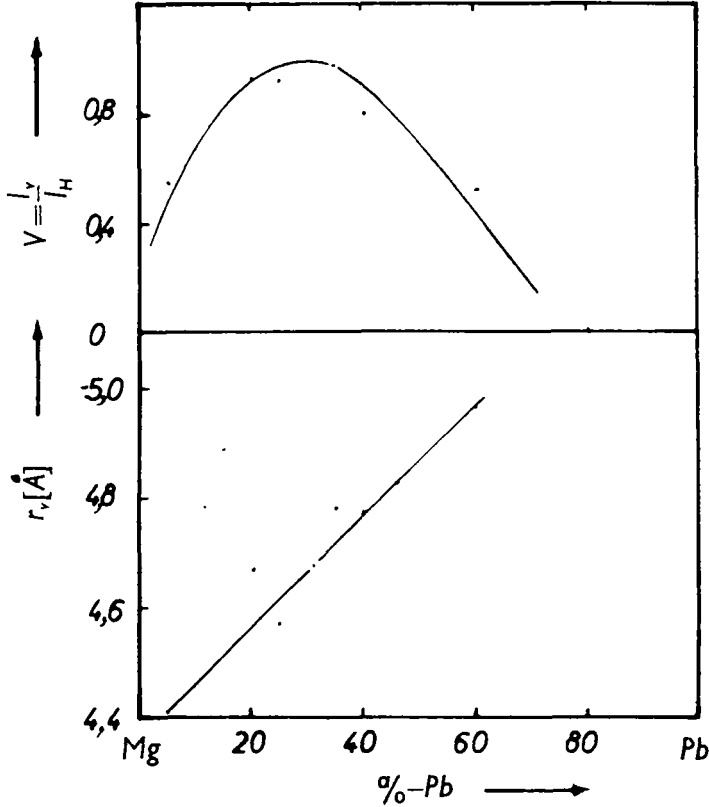


Bild 6. Verlauf der dem Vormaximum entsprechenden Atomabstände r_v und Verhältnis der Intensitäten I_V/I_H von Vormaximum und Hauptmaximum.

$a/2\sqrt{2} = 4,811 \text{ \AA}$ angeordnet. Mg_2Pb zeigt nach Pelzel¹¹ bei 568°C eine Volumenkontraktion von $7,6\%$. Das würde einer Abstandsverringering von $0,12 \text{ \AA}$ entsprechen. Der somit erhaltene Wert von $4,69 \text{ \AA}$ für den Pb-Pb Abstand im Mg_2Pb entspricht nach Bild 6, untere Kurve, in etwa gerade der Konzentration von Mg_2Pb in der Schmelze.

Insgesamt zeigt also die Diskussion des Vormaximums, daß in den Schmelzen mit Konzentrationen um 33 At.-% Pb herum mit hoher Wahrscheinlichkeit Mg_2Pb -artige Agglomerate vorliegen.

(b) Temperaturabhängigkeit

Die Schmelze mit 33 At.-% Pb wurde im Temperaturbereich von der Liquiduslinie bis etwa 750°C , d.h. über ein Intervall von etwa 200°C

mehrmals untersucht. Diesen Messungen wurde die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses I_V/I_H entnommen und in Bild 7 eingetragen.

Es ist deutlich eine Abnahme von I_V/I_H festzustellen, was gleichbedeutend ist mit der Auflösung des Mg_2Pb -artigen Strukturanteiles.

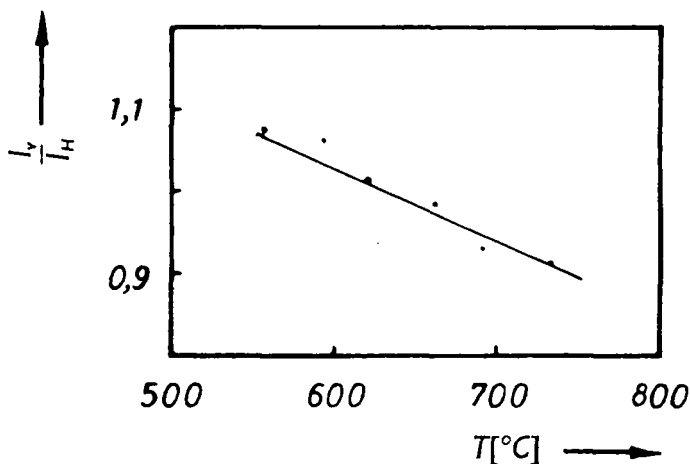


Bild 7. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses I_V/I_H .

II. FOURIERTRANSFORMATION DER INTENSITÄTSKURVEN UND BESPRECHUNG DER DADURCH ERMITTELTEN ATOMDICHTEKURVEN

1. Verfahren nach Kaplow, Strong und Averbach¹²

In unseren früheren Arbeiten^{2,3} über Schmelzen mit großem Unterschied in der Ordnungszahl der beteiligten Atomsorten wurden aus den Intensitätskurven nach der Methode von Warren, Krutter und Morningstar¹³ sogenannte Elektronenverteilungskurven berechnet. Abweichend davon wurde in vorliegender Arbeit die Transformationsmethode nach Kaplow, Strong und Averbach¹² herangezogen. Diese führt auf Atomverteilungskurven über folgende Beziehung:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s \cdot i(s) \sin(sr) ds \quad (1)$$

mit

$$i(s) = \left[I_{\text{koh}}(s) - \sum_i a_i f_i^2 \right] / \left[\sum_i a_i f_i \right]^2 \quad (2)$$

Aus der gemessenen, korrigierten und angeglichenen Intensitätskurve $I_{\text{koh}}(s)$ kann somit über die Gln. (1) und (2) die Atomdichtefunktion

$\rho(r)$ direkt berechnet werden. Es bedeuten:

$$r = \text{Abstand in } \text{Å}$$

$$\rho_0 = \text{mittlere Atomdichte der Legierungsschmelze}$$

$$= \frac{\rho_{\text{makr}} \cdot 0.606}{\sum_i a_i A_i} \left[\frac{\text{Zahl von Atomen}}{\text{Å}^3} \right]$$

ρ_{makr} = makroskopische Dichte der Schmelze bei der Mess-
temperatur

A_i = Atomgewichte der Atome der Sorte i .

Für die Atomdichte $\rho(r)$ gilt dabei

$$\rho(r) = \sum_i \sum_j W_{ij} \rho_{ij}(r) \quad (3)$$

wobei es in einer aus zwei Atomsorten aufgebauten Schmelze vier Werte ρ_{ij} , nämlich ρ_{11} , ρ_{22} , ρ_{21} und ρ_{12} gibt. ρ_{12} bedeutet dabei die Zahl von Atomen der Sorte 2 um ein Atom der Sorte 1. W_{ij} wird aus den Atomformfaktoren nach folgender Beziehung

$$W_{ij} = \frac{a_i f_i f_j}{[\sum_i a_i f_i]^2} \quad (4)$$

berechnet und muß unabhängig von s bzw. θ sein.

Vielleicht sollte noch erwähnt werden, daß sich mit diesen Beziehungen die kohärent gestreute Intensität folgendermassen darstellt:

$$I_{\text{koh}}(s) = \sum_i a_i f_i^2 + [\sum_i a_i f_i]^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 [\sum_i \sum_j W_{ij} \rho_{ij} - \rho_0] \frac{\sin sr}{sr} dr \quad (5)$$

Die nach Glg. (1) erhaltenen Atomdichtekurven werden in Bild 8a und b gezeigt. Es fällt das im Bereich von 33 At.-% Pb erniedrigte 1. Maximum und die im selben Bereich zu beobachtende Verschiebung des 2. Maximums zu kleineren r -Werten auf. Das kleinere 1. Maximum dieser Kurven findet seinen Niederschlag in einer kleineren Zahl nächster Nachbarn. Der veränderte Verlauf beim 2. Maximum wird durch die darunter gezeichneten Kurven $\Delta\rho$ verständlich. Diese Kurven $\Delta\rho$ sind nach der Differenzmethode² gewonnen worden und zeigen die dem Vormaximum entsprechenden Atomdichtefunktionen an.

Die Abb. 9a und b zeigen die aus den Atomdichtefunktionen gewonnenen Atomverteilungskurven $4\pi r^2 \rho(r)$. Auch hier erkennt man deutlich die kleinere Fläche unter dem 1. Maximum bei Legierungen mit einer Pb-Konzentration um 33 At.-% Pb und damit die geringere Zahl nächster

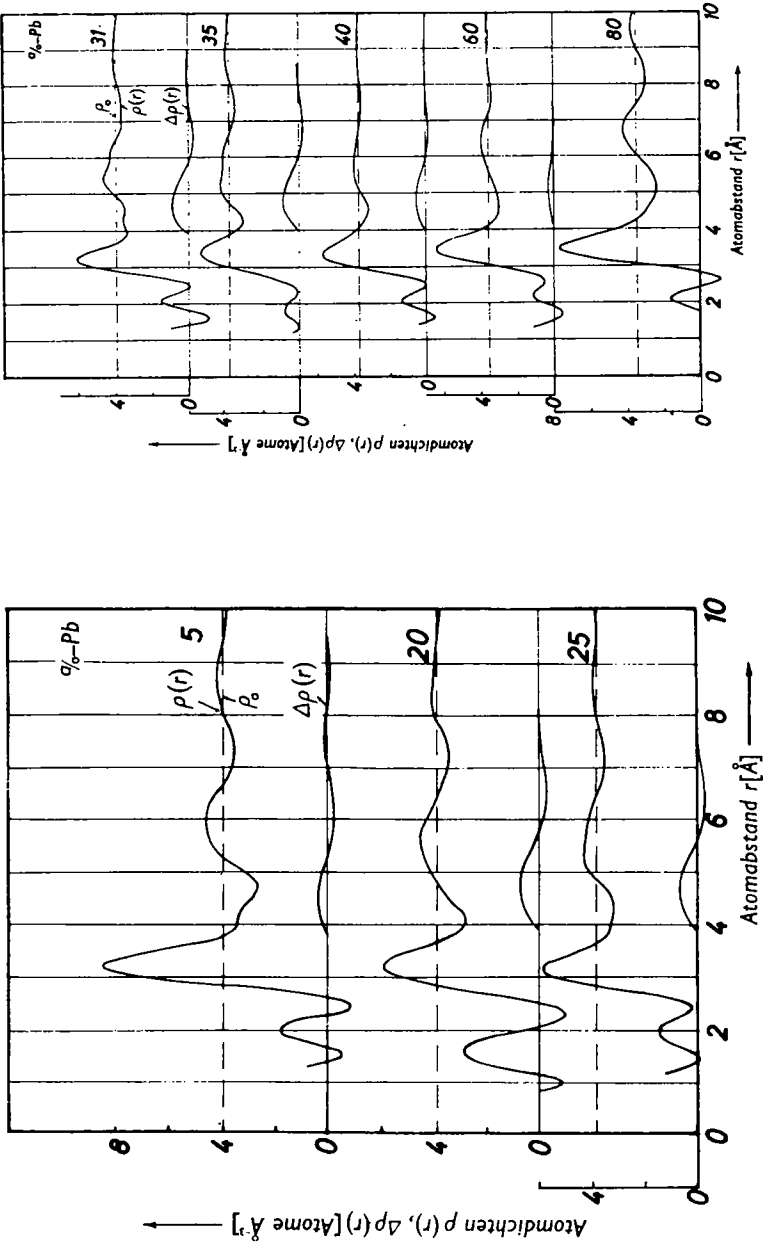


Bild 8 a und b. Atomdichtefunktionen schmelzflüssiger Magnesium-Blei-Legierungen.

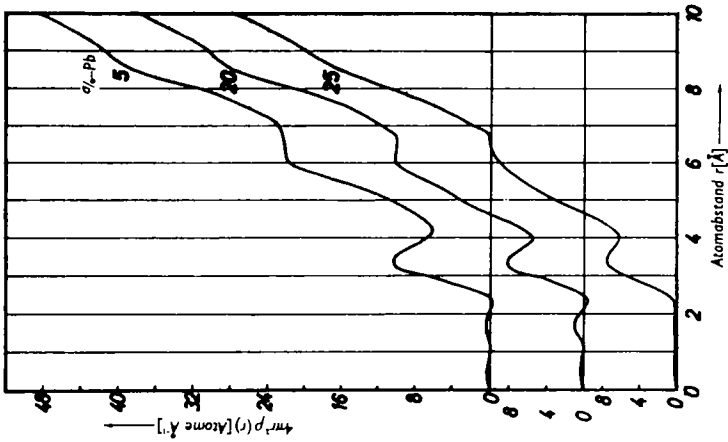
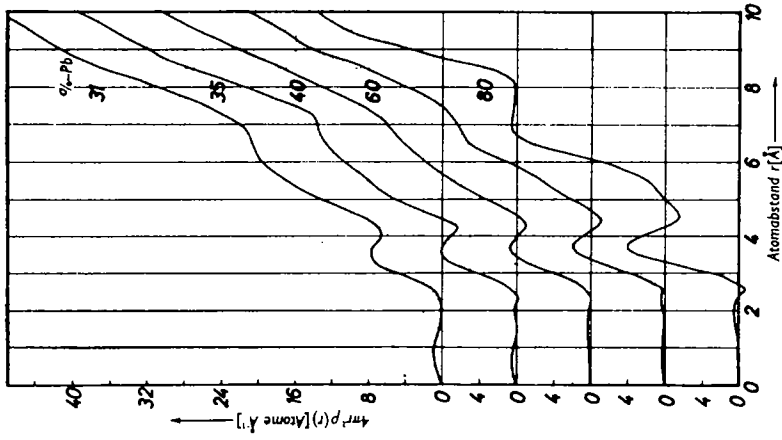


Bild 9 a und b. Atomverteilungskurven schmelzflüssiger Magnesium-Blei Legierungen.

Nachbarn. Aus den Atomdichtekurven wurden die Abstände nächster Nachbarn r^I entnommen und in Bild 10, untere Kurve, über der Bleikonzentration dargestellt. Die Fläche unter dem ersten Maximum der Atomverteilungskurven liefert die Anzahl nächster Nachbarn N_{Leg}^I , welche in Bild 10, obere Kurve, dargestellt ist. Diese Zahlenwerte liegen deutlich unter der gestrichelt eingezeichneten Vegard'schen Geraden. Daraus ist nach¹⁴ eindeutig die Zugehörigkeit der Magnesium-Blei-Schmelzen zur Klasse der Verbindungsschmelzen zu entnehmen, was ja weiter oben auch schon aus der Betrachtung des Vormaximums der Intensitätskurve folgte. Zu bemerken ist noch, daß das Minimum der N_{Leg}^I -Kurve nicht bei der Konzentration der intermetallischen Verbindung Mg_2Pb liegt, sondern etwas zum reinen Magnesium hin verschoben ist.

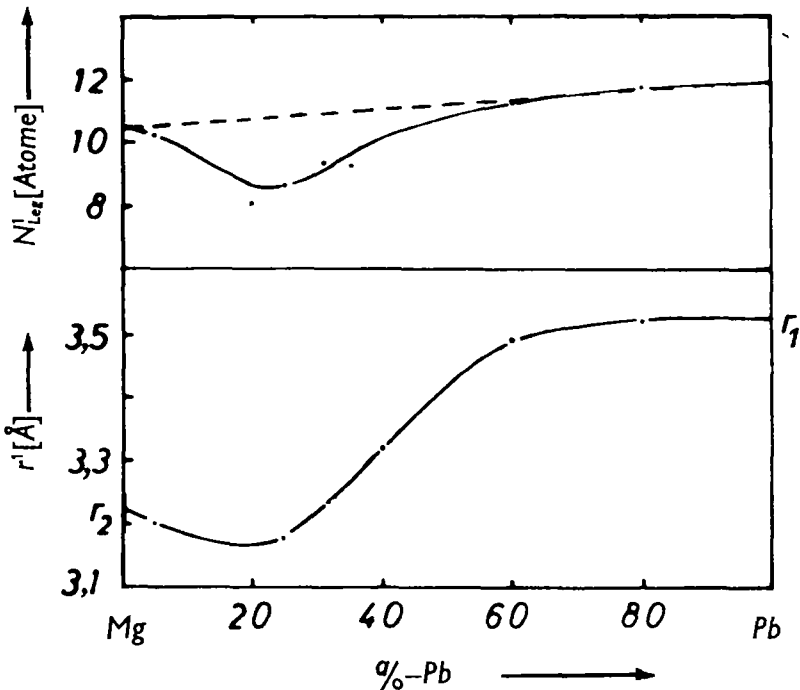


Bild 10. Radius r^I und Zahl der nächsten Nachbarn in Abhängigkeit von der Konzentration.

2. Zusammenhang zwischen dem Verfahren von Kaplow et al.¹² und Warren et al.¹³

Die am Ende des letzten Abschnittes durchgeführte Einteilung der Magnesium-Blei-Schmelzen in die Klasse der Verbindungsschmelzen

bedarf noch einer Erläuterung. Die in¹⁴ abgeleiteten Schlüsse beruhen auf der Betrachtung der Anzahl n^I von *Streuelektronen* im ersten Maximum der Elektronenverteilungskurven, die nach der Methode von Warren *et al.*¹³ gewonnen worden waren und können ohne weiteres auch auf die nach Kaplow *et al.*¹² abzuleitende Zahl von *Streuatomen* angewendet werden.

Die Ergebnisse der beiden Verfahren hängen über folgende Beziehung miteinander zusammen

$$F = N_{\text{Leg.}}^I \cdot \left(\sum_i a_i Z_i \right)^2 \quad (6)$$

Dabei bedeutet:

F = Fläche unter dem ersten Maximum einer nach Warren *et al.* berechneten Elektronenverteilungskurve

$N_{\text{Leg.}}^I$ = Fläche unter dem ersten Maximum einer nach Kaplow *et al.* berechneten Atomverteilungskurve

Z_i = Ordnungszahl der Atome der Sorte i .

III. TABELLARISCHE DARSTELLUNG DER ERHALTENEN DATEN

In Tabelle 1 sind die gemessenen Daten zusammengestellt, und zwar

$$r_v, \frac{I_V}{I_H}, r^I, N_{\text{Leg.}}^I, W_1, W_2 \text{ und } F.$$

Die W_i -Werte werden benötigt zur Berechnung von Teilkordinationszahlen und wurden nach folgender Beziehung berechnet:

$$W_i = \frac{f_i}{\sum a_i f_i} \quad (7)$$

TABELLE 1 Verschiedene Bestimmungsstücke schmelzflüssiger Magnesium-Blei-Legierungen nach Messungen in Transmission.

a/o Pb	r_v	$\frac{I_V}{I_H}$	r^I	$N_{\text{Leg.}}^I$	W_1	W_2	F (nach Glg.(6))
0	—	—	3,22	—	1	0	—
5	4,41	0,55	3,20	10,2	0,733	6,070	2450,55
10	4,47	0,68	3,22	11,4	0,577	4,800	4115,40
20	4,67	0,93	—	8,0	0,406	3,365	5408,00
25	4,57	0,92	3,17	8,6	0,354	2,940	7484,15
31	4,68	0,99	3,23	9,3	0,306	2,540	10561,92
35	4,78	0,98	—	9,2	0,281	2,335	12256,70
40	4,77	0,80	3,32	11,0	0,255	2,115	17600,00
60	4,96	0,52	3,49	11,2	0,186	1,890	32659,20
80	—	—	3,52	11,8	0,146	1,212	54563,20

IV. WEITERE PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN VON MAGNESIUM-BLEI-SCHMELZENN.

Verschiedene makroskopische Eigenschaften wie Dichte,¹⁵ Dampfdruck,¹⁶ Viskosität,¹⁷ thermodynamische Eigenschaften wie Aktivität, Freie Energie, Freie Enthalpie, Exzessentropie, Mischungswärme¹⁸ und Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes¹⁹ in den Legierungsschmelzen zeigen im Temperaturbereich bis 300 bzw. 400 °C über der Liquiduslinie im Gebiet des "Mg₂Pb" markante Abweichungen von dem Verhalten, das bei statistischer Verteilung der Atome der Randkomponenten zu erwarten wäre. Daneben liegen noch Messungen der Oberflächenspannung²⁰ vor.

E. Zusammenfassung

Schmelzen aus dem System Magnesium-Blei wurden mittels Röntgenbeugung untersucht und zwar einmal in Reflexion, zum anderen in Durchstrahlung. Beide Verfahren werden beschrieben und verglichen. Das mit einem Drehanodenhochleistungsgenerator durchgeführte Durchstrahlungsverfahren lieferte im gesamten interessierenden Winkelbereich die Intensitätskurven. Diese zeigen den für Schmelzen üblichen Verlauf, wobei jedoch als Besonderheit festzustellen ist, daß diese Kurven ein in seiner Höhe I_V konzentrationsabhängiges Vormaximum bei s -Werten von etwa 1.55 \AA^{-1} aufweisen. Das diesem Vormaximum entsprechende Maximum in der Atomdichtekurve wurde mit Hilfe eines Differenzverfahrens berechnet. Der so erhaltene Abstandswert r_V wurde über der Konzentration dargestellt.

Er zeigt in Abweichung zu den früher untersuchten Systemen Ag-Mg und Mg-Sn eine starke Konzentrationsabhängigkeit. Die Größe von r_V bei der Legierung mit 33 At.-% Pb stimmt mit dem aus der Struktur der festen Phase Mg₂Pb berechneten Pb-Pb-Abstand überein. Diese Tatsache und der Verlauf von I_V/I_H (I_H = Höhe des Hauptmaximums) mit dem starken Maximum bei 33 At.-% Pb lassen eine enge Verwandtschaft zwischen der Phase Mg₂Pb und der Struktur der entsprechenden Schmelzen vermuten.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von I_V/I_H ergab, daß der Mg₂Pb-ähnliche Strukturbestandteil in den Schmelzen offenbar bei höheren Temperaturen abgebaut wird. Die Intensitätskurven wurden in Atomdichtekurven transformiert. Aus derartigen Kurven und den damit

errechneten Atomverteilungskurven wurden Abstände nächster Nachbarn r^I und die Zahl nächster Nachbarn N^I erhalten.

Die Auftragung beider Größen über der Konzentration weist darauf hin, daß Schmelzen im System Mg–Pb der Klasse der Verbindungsschmelzen angehören. Auch zeigen verschiedene andere physikalische Eigenschaften wie die Dichte, der elektrische Widerstand, die Viskosität usw. im Bereich der Phase Mg_2Pb Besonderheiten. Aufgrund vorliegender Daten bestehen die schmelzflüssigen Mg–Pb-Legierungen im Bereich um 33 At.-% Pb zum Teil aus Agglomeraten mit derselben Nahordnung wie sie die feste intermetallische Verbindung Mg_2Pb besitzt.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Steeb, S., und Woerner, S., *Z. Met. kunde* **56**, 771 (1965).
2. Steeb, S., und Hezel, R., *Z. Met. kunde* **57**, 374 (1966).
3. Steeb, S., und Entress, H., *Z. Met. kunde* **57**, 803 (1966).
4. Steeb, S., und Höhler, J., *Nat. wiss.* **55**, 388 (1968).
5. Fa. Rigaku Denki & Co., Tokyo.
6. Fa. Siemens & Halske, Karlsruhe.
7. Typ "Rota Unit 6" der Fa. Rigaku Denki & Co., Tokyo.
8. Sagel, K., Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse (Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1958).
9. Warren, B. E., und Biscoe, J., *J. Am. Ceram. Soc.* **21**, 259 (1938).
10. Krebs, H., und Gruber, H. U., *Z. Naturforschung* **22a**, 96 (1967).
11. Pelzel, E., *Z. Metallkunde* **32**, 7 (1940).
12. Kaplow, R., Strong, S. L., und Averbach B. L., in "Local Atomic Arrangements studied by X-Ray Diffraction", Gordon and Breach Science Publishers, N.Y., London, Paris (1966).
13. Warren, B. E., Krutter, H., und Morningstar, O., *J. Am. Ceram. Soc.* **19**, 202 (1936).
14. Steeb, S., und Hezel, R., *Z. Phys.* **191**, 398 (1966).
15. Kubaschewski, O., und Hörnle, R., *Z. Metallkunde* **42**, 129 (1951).
16. Scheil, E., und Wolf, F., *Z. Metallkunde* **50**, 229 (1959).
17. Gebhardt, E., Becker, M. und Trägner, E., *Z. Metallkunde* **46**, 90 (1955).
18. Lantratov, M. F., *Zh. Neorgan. Khim.* **4**, 1415 (1959); bzw. *Russian J. Inorg. Chem.* **4**, 636 (1959).
19. Roil, A., und Motz, H., *Z. Metallkunde* **48**, 435 (1957).
20. Korolkov, A. M., und Igumnova, A. A., *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Met. i Topl.* No. 6, 95 (1961).