

Über die Bestimmung der Atomvolumina und Ausdehnungskoeffizienten in einigen flüssigen Blei-Zinn-Legierungen durch Messung der γ -Strahlungs-Absorption

G. DÖGE

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforsch. 21 a, 266–269 [1966] ; eingegangen am 30. Oktober 1965)

Es wird eine Dichtemeßapparatur für Metallschmelzen beschrieben, die auf γ -Strahlungs-Absorptionsmessungen beruht. Die so bestimmten Atomvolumina von flüssigem Blei und Zinn sowie die mittleren Atomvolumina von flüssigen Legierungen dieser Metalle zeigen keine Abweichungen vom idealen Verlauf, die die experimentelle Fehlerbreite überschreiten. Die Größe der thermischen Ausdehnung entspricht nur in der Nähe der eutektischen Konzentration der Additivitätsregel und zeigt bei anderen Konzentrationen positive Abweichungen von derselben.

Im Rahmen anderer Untersuchungen an Metallschmelzen wurde eine Bestimmungsmöglichkeit für die Dichte bzw. den Ausdehnungskoeffizienten in flüssigen Legierungen gesucht. Zur Anwendung gelangte schließlich eine Methode, die auf der Absorption von γ -Strahlen durch das zu untersuchende Metall basiert. Abb. 1 zeigt den grundsätzlichen Aufbau der Versuchsanordnung in Verbindung mit dem Blockschaltbild der notwendigen elektronischen Einheiten.

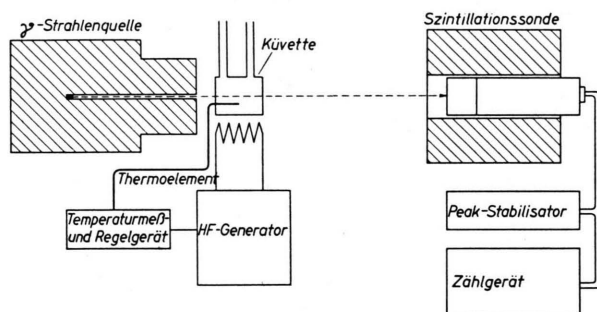


Abb. 1. Schematischer Aufbau und Blockschaltbild der Versuchsanordnung.

Das flüssige Metall befindet sich in einer Küvette aus Quarzglas von etwa 25 mm Durchmesser und einer Länge von etwa 20 bis 40 mm, je nach der zu erwartenden Absorption. Die Stirnflächen der Küvette sind planparallele Platten, deren Dicken vor der Herstellung der Küvette genau bestimmt wurden, so daß sich am fertigen Gefäß der Absorptionsweg ermitteln läßt. Die Küvette hat zwei Schlifföffnungen, die zur Evakuierung und zum Durchleiten von Schutzgas dienen. Ferner ist eine röhrenförmige Einbuchtung zur Aufnahme des Thermoelementes, das die Temperaturregelung steuert, vorhanden. Die Heizung dieser Küvette wurde anfangs in üblicher

Weise mit einer Heizwicklung vorgenommen. Die hiermit auftretenden Schwierigkeiten, die von der geringen Haltbarkeit bei höheren Temperaturen und auch von mangelhafter Gleichmäßigkeit der Erhitzung herrührten, waren der Grund zur Umstellung auf HF-Heizung. Bei günstiger Anordnung der Arbeitsspule erhält die gesamte Oberfläche des Metalls einschließlich der Stirnflächen eine gleichmäßige Temperatur, so daß auch im Inneren der Schmelze kein Temperaturgradient mehr möglich ist.

Als Strahlenquelle fand ein Caesium-137-Präparat von 1 Curie Verwendung, das sich in einer Bleischirmung mit Kollimationsbohrung befindet. Die Öffnung dieser Bohrung ist auf die Küvette und die Meßsonde (Szintillationszähler) gerichtet, die sich in größerer Entfernung von der Küvette befindet. Hier werden die nicht absorbierten γ -Quanten in elektrische Impulse umgewandelt, die das nachgeschaltete Zählgerät registrieren kann. Die 0,662 MeV γ -Quanten des Caesium-137 erleiden in der Metallschmelze zum Teil COMPTON-Streuung und Absorption durch Photoeffekt. Das von der Sonde abgegebene Impulsspektrum zeigt Abb. 2. Der Peak entspricht der 0,662 MeV γ -Strahlung. Um Störungen durch Streustrahlungen zu vermeiden und den Nulleffekt weitgehend auszuschalten, werden nur die Impulse, die diesem Peak entsprechen, d. h. deren Energie innerhalb des in Abb. 2 markierten Kanals liegt, dem Zählgerät zugeleitet. Bei einem solchen Diskriminationsverfahren muß aber sichergestellt sein, daß die Elektronik der Sonde und des Zählgerätes so stabil ist, daß keine Wanderung dieses Peaks aus dem vorgegebenen Kanal eintreten kann. Dieser Forderung konnte nur durch zusätzliche Verwendung eines Peak-Stabilisators entsprochen werden.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

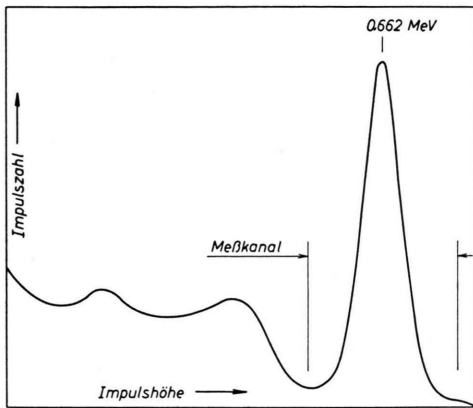


Abb. 2. Durch Caesium-137- γ -Strahlung im Szintillationszähler erzeugtes Impulsspektrum.

Die Absorption der γ -Strahlung gehorcht dem Exponential-Gesetz:

$$I = I_0 \exp \left(-\frac{N \mu_A x}{V} \right). \quad (1)$$

Hierin bedeuten: I_0 Ausgangsintensität, I Intensität hinter der Küvette, N AVOGADROSCHESCHE Zahl, μ_A atomarer Absorptionskoeffizient, x Absorptionsweg, V Atomvolumen.

Nach V aufgelöst liefert (1):

$$V = \frac{N \mu_A x}{\ln(I_0/I)}. \quad (1a)$$

Bei Legierungen gilt für das mittlere Atomvolumen:

$$V = \frac{N(n_a \mu_{Aa} + n_b \mu_{Ab}) x}{\ln(I_0/I)}, \quad (2)$$

worin n_a den Atombruch und μ_{Aa} den Absorptionskoeffizienten der Komponente a bedeuten. Für n_b und μ_{Ab} gilt das analog für die Komponente b. Es müssen also I_0 , I , μ_A und x als Bestimmungsgröße bekannt sein. I_0 wird nicht direkt gemessen, da diese Intensität die Sonde zerstören würde. Die Bestimmung ist mit Hilfe zweier Absorptionskörper möglich. Man mißt zunächst die Intensität mit Absorptionskörper 1 (I_1), danach die Intensität mit beiden Körpern ($I_{1,2}$) und schließlich I_2 . I_0 erhält man dann nach

$$I_0 = I_1 I_2 / I_{1,2}. \quad (3)$$

(Eine Korrektur, die eine Auflösungszeit der verwendeten Zählapparatur von 7 μsec berücksichtigt, ist bei allen Intensitäten bereits angebracht.) Die Absorption der Küvettenstirnwände wird bei leerer Küvette ermittelt und von I_0 abgezogen. Die Inten-

sität I ist direkt am Zählgerät ablesbar. Der atomare Absorptionskoeffizient für die verwendete Strahlung kann folgendermaßen bestimmt werden: Es wird ein rollenförmiger Metallkörper bestimmter Länge des Metalls hergestellt, dessen Dichte im flüssigen Zustand untersucht werden soll. Die Dichte bzw. das Atomvolumen im festen Zustand ist entweder bekannt oder wird in üblicher Weise ermittelt. Aus (1a) erhält man die gewünschte Größe

$$\mu_A = \frac{V \cdot \ln(I_0/I)}{x N}.$$

Die Küvettenlänge x wird bei Raumtemperatur auf 5 Stellen genau mittels eines Komparators bestimmt. Die geringe Wärmeausdehnung des Quarzglases ist bekannt, so daß für jede Temperatur der Wert von x zu ermitteln ist. Durch den Erweichungspunkt des Quarzglases ist den Messungen eine obere Temperaturgrenze gesetzt. Durch Verwendung anderer Gefäßmaterialien ist dieses Verfahren auch bei höheren Temperaturen verwendbar. Jedoch müssen die Ausdehnungskoeffizienten dieser Materialien bekannt sein oder bestimmt werden.

Die Fehler der einzelnen Bestimmungsgrößen können wie folgt angegeben werden: Zur Ermittlung von I wurden mindestens $1,6 \cdot 10^6$ Impulse gezählt. Der sog. zuverlässige Fehler, der besagt, daß 90% der Ergebnisse keine größere Abweichung zeigen, liegt dann bei $1,3\%$. Für die Größe $\ln(I_0/I)$ führt das bei den erhaltenen Verhältnissen von I_0/I zu Fehlern von 0,3 bis $0,7\%$. Für x liegt der Fehler bei $0,2\%$. Da zur Festlegung von μ_A eine größere Impulszahl ausgewertet wurde, liegt der Fehler dieser Größe bei maximal $0,5\%$. Weitere Fehlermöglichkeiten, wie sie z. B. bei der Fensterabsorptionsbestimmung auftreten können, beeinflussen das Ergebnis mit höchstens $0,1\%$. Die Messungen können deshalb einen systematischen Fehler von ca. $0,8\%$ und eine Streuung von ca. $0,7\%$ aufweisen. Für die meisten Messungen wurden jedoch erheblich größere Impulszahlen gemessen, so daß die Streuung bis auf $0,1\%$ gedrückt werden konnte. Bei diesen Messungen ist das Atomvolumen auf 5 Stellen angegeben. Da der systematische Fehler nicht verringert wird, kann diese letzte Stelle nur zu Relativbetrachtungen herangezogen werden. Sie gestattet, daß aus diesen Messungen Werte für den mittleren kubischen Ausdehnungskoeffizienten und die Größe $\Delta V/\Delta T$ gewonnen werden, deren Fehlerbreite je nach Temperaturintervall 1,5 bis 5% nicht überschreitet.

Ergebnisse

In Tab. 1 – 3 sind die gefundenen Atomvolumina für die Schmelzen von Blei und Zinn sowie die mittleren Atomvolumina für einige Legierungen, vor allem im zinnreichen Gebiet, aufgeführt. Ferner werden die Werte für $\Delta V/\Delta T$ sowie für den mittleren kubischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\bar{\alpha} = (1/V) \cdot (\Delta V/\Delta T)$$

angegeben.

Temperatur (°C)	Atomvol. (cm ³ /g-At)	$\frac{\Delta V}{\Delta T} \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^4$
240	16,972	1,78	1,05
300	17,079	1,76	1,03
400	17,255	1,76	1,01
500	17,431	1,74	0,99
600	17,605	1,74	0,98
800	17,953	1,76	0,97
1000	18,304	1,77	0,96
1200	18,656		

Tab. 1. Atomvolumina und Ausdehnungskoeffizienten von flüssigem Zinn.

Temperatur (°C)	Atomvol. (cm ³ /g-At)	$\frac{\Delta V}{\Delta T} \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^4$
330	19,463	2,44	1,24
500	19,877	2,31	1,14
800	20,571	2,30	1,11
1000	21,030		

Tab. 3. Atomvolumina und Ausdehnungskoeffizienten von flüssigem Blei.

Die Ergebnisse für flüssiges Blei sind in gutem Einklang mit den von PELZEL^{1,2} angegebenen Werten. Bei Zinn liegen die Ergebnisse nur ca. 1% unter den Werten von SAUERWALD und TÖPLER³ und stimmen mit den Messungen von FISHER und PHILIPS⁴ sehr gut überein. Der von TOYE und JONES⁵ gefundene Verlauf der Werte für die Atomvolumina entlang der Liquiduslinie konnte dagegen nicht gefunden werden. Es ergaben sich hier nur sehr schwache Abweichungen von der einfachen Additivität der Atomvolumina der beiden Legierungspartner.

Abb. 3 zeigt den gefundenen Verlauf der Atomvolumina bei Liquidustemperatur sowie bei 500 °C. Die Abhängigkeit des mittleren Wertes der Größe $\Delta V/\Delta T$ zwischen Liquidustemperatur und 800 °C zeigt die Abb. 4. Additivität liegt hier nur in der

Legierung (n _{Pb})	Temperatur (°C)	mittl. Atomvol. (cm ³ /g-At)	$\frac{\Delta V}{\Delta T} \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^4$
0,0118	240	17,014		
	500	17,501	1,87	1,08
	800	18,014	1,67	0,94
0,1117	210	17,169		
	300	17,342	1,92	1,11
	400	17,532	1,90	1,08
	500	17,719	1,87	1,06
	800	18,264	1,82	1,01
	1000	18,609	1,73	0,94
	1200	18,974	1,83	0,97
0,1475	200	17,281		
	300	17,485	2,04	1,17
	500	17,860	1,88	1,06
	800	18,425	1,88	1,045
	821	18,465	1,90	1,03
0,236	190	17,392		
	500	17,973	1,87	1,06
	800	18,524	1,84	1,01
0,2464	190	17,503		
	230	17,588	2,12	1,21
	300	17,739	2,16	1,22
	400	17,930	1,94	1,07
	500	18,104	1,74	0,96
	800	18,661	1,86	1,01
	1000	19,003	1,71	0,91
	1200	19,380	1,89	0,98
0,26	190	17,427		
	230	17,510	2,07	1,18
	300	17,660	2,14	1,21
	400	17,837	1,77	0,99
	500	18,037	2,00	1,12
	800	18,591	1,84	1,01
	1000	19,025	2,17	1,15
	1200	19,451	2,13	1,11
0,2607	190	17,434		
	500	18,040	1,95	1,16
	800	18,590	1,83	1,00
0,276	190	17,540		
	300	17,741	1,83	1,04
	400	17,939	1,98	1,11
	500	18,137	1,98	1,10
	800	18,721	1,95	1,06
	1000	19,085	1,82	0,96
	1200	19,500	2,08	1,07
0,2881	190	17,527		
	500	18,128	1,94	1,09
	800	18,694	1,89	1,03
0,60	252	18,49		
	300	18,60	2,3	1,24
	400	18,83	2,3	1,23
	500	19,05	2,2	1,16
	600	19,26	2,1	1,1
	800	19,67	2,1	1,08
	1000	20,09	2,2	1,11
	1170	20,36	2,1	1,04

Tab. 2. Mittlere Atomvolumina und Ausdehnungskoeffizienten von flüssigen Blei-Zinn-Legierungen.

¹ E. PELZEL, Metall 11, 954 [1957].

² E. PELZEL, Z. Metallkd. 32, 7 [1940].

³ F. SAUERWALD u. K. TÖPLER, Z. anorg. Chem. 157, 127 [1926].

⁴ H. I. FISHER u. A. PHILIPS, J. Met. 1060 (Sept. 1954).

⁵ T. C. TOYE u. E. R. JONES, Proc. Phys. Soc. London 71, 88 [1958].

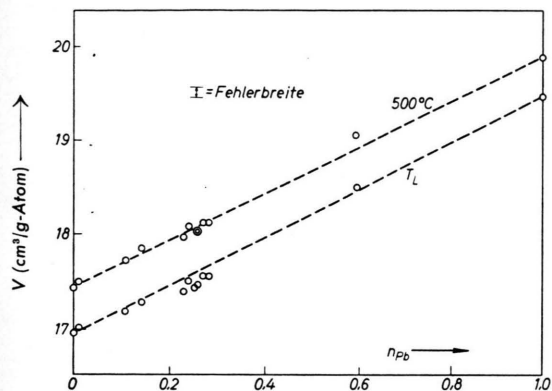
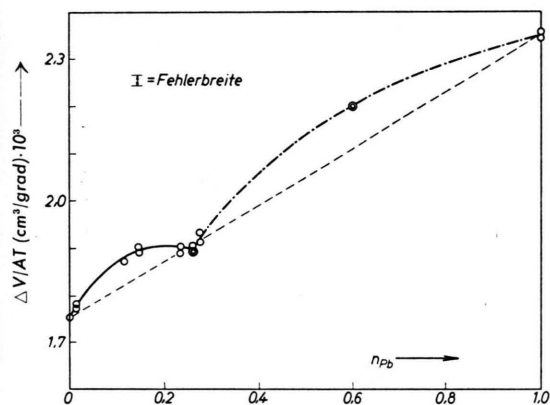


Abb. 3. Atomvolumina von Blei-Zinn-Legierungen bei Liquidustemperatur und bei 500 °C.


 Abb. 4. Mittelwerte der Größe $\Delta V/\Delta T$ zwischen Liquidustemperatur und 800 °C.

Nähe der eutektischen Konzentration vor, während die anderen untersuchten Legierungen höhere Werte zeigen. Für diese Darstellung wurden für die Schmelzen mit den Konzentrationen $n_{Pb} = 0, 0,0118, 0,1117, 0,1475, 0,236, 0,6$ und $1,0$ zusätzlich zu den in den Tab. 1 bis 3 angegebenen Messungen

Wiederholungen bei Liquidustemperatur und 800 °C ausgeführt. Da die Größe $\Delta V/\Delta T$ kaum temperaturabhängig ist, würde eine Ermittlung dieser Größe aus der Atomvolumenänderung bei konstanter Temperaturdifferenz das gleiche Ergebnis zeigen wie Abb. 4.

Geht man von der heute üblichen Vorstellung der quasieutektischen Struktur der Schmelzen eutektischer Legierungssysteme⁶ aus, die besagt, daß bei der eutektischen Konzentration Nahordnungsbereiche auftreten, in denen jeweils hauptsächlich nur ein Legierungspartner auftritt, so ist die gefundene Additivität der thermischen Ausdehnung bei dieser Konzentration die Erfüllung einer Forderung, die sich aus den erwähnten Anschauungen ergibt. Bei den anderen Konzentrationen, bei denen nach der Vorstellung von der quasieutektischen Struktur sowohl Nahordnungsbereiche auftreten, die der betreffenden reinen Komponente entsprechen, sowie Bereiche mit statistischer Verteilung zu finden sind, würde das gefundene Ergebnis eine höhere thermische Ausdehnung für diese zuletzt genannten Bereiche anzeigen. Für die Absolutwerte der mittleren Atomvolumina zeigen die Messungen keine wesentliche Abweichung vom idealen Verhalten. Das gleiche muß von den bisher vorliegenden Dichtewerten von festen Blei-Zinn-Legierungen gesagt werden. Eine grundsätzliche Übereinstimmung des Verlaufs der mittleren Atomvolumina in Abhängigkeit von der Konzentration in der festen und in der flüssigen Phase wurde von LAUERMANN und METZGER⁷ am Legierungssystem Zinn-Silber auch für Systeme mit Verbindungsbildung festgestellt.

Die Untersuchungen wurden durch Sachzuwendungen der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Herrn Prof. Dr. H. CORDES habe ich für sein förderndes Interesse zu danken.

⁶ A. S. LASCHKO u. A. W. ROMANOWA, Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Tekhn. Nauk Met. i Toplivo 1961, 135.

⁷ I. LAUERMANN u. G. METZGER, Z. phys. Chem. Leipzig 216, 37 [1961].