

Röntgen-Feinstrukturuntersuchungen an flüssigem Eisen

H. RUPPERSBERG und H. J. SEEMANN

Institut für Metallphysik und Metallkunde der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Z. Naturforsch. 21 a, 820—826 [1966]; eingegangen am 26. Februar 1966)

An flüssigem Eisen wurden dicht oberhalb der Schmelztemperatur RÖNTGEN-Feinstrukturuntersuchungen durchgeführt mit dem Ziel, die Atomverteilungskurve (AVK) zu bestimmen. Die größte experimentelle Schwierigkeit bestand darin, eine hinreichend ebene Schmelzoberfläche zu erzielen.

Die AVK von flüssigem Eisen unterscheidet sich qualitativ nicht von derjenigen der anderen echten Metalle und ist insbesondere der AVK des flüssigen Kupfers sehr ähnlich.

Bei größeren Atomabständen ist der Verlauf der AVK wenig charakteristisch für irgendeine bestimmte Struktur. Deshalb wurde die Diskussion auf kleine Abstandswerte beschränkt. Wenn nicht extreme Verschiebungen zwischen dem mittleren und dem häufigsten Abstand nächster Nachbarn angenommen werden, läßt sich die AVK dort weder aus einer ungestörten dichten Kugelpackung noch aus einer kubisch-raumzentrierten Struktur ableiten. Hierzu müssen in diese Strukturen ganz massive Fehlordnungen eingebaut werden.

Für das magnetische Verhalten des Eisens in Abhängigkeit von der Temperatur wurden von NAKAGAWA¹, von WACHTEL und URBAIN² sowie von KOHLHAAS und LANGE³ übereinstimmende Ergebnisse erhalten. Aus diesen Untersuchungen wird gefolgert, daß flüssiges Eisen in der Nähe der Schmelztemperatur eine der γ -Phase ähnliche, d. h. dichtest gepackte Nahordnung haben muß, mit einer Koordinationszahl, die nach WACHTEL und URBAIN² zwischen 10 und 12 liegt. KRISEMENT und WEVER⁴ errechnen dahingegen aus thermodynamischen Daten unter Zugrundelegung der Schmelztheorie von BORELIUS⁵, daß sich die Nahordnung beim Schmelzen des Eisens nicht ändert und raumzentriert bleibt.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den Aussagen, die sich zu diesem Problem aus RÖNTGEN-Beugungsuntersuchungen ergeben. Der Primärstrahl der Wellenlänge λ fällt auf die ebene Oberfläche der Schmelze. Es wird die gebeugte Intensität in Abhängigkeit vom Winkel 2Θ gegen den Primärstrahl gemessen und daraus eine Funktion $i(s)$ mit $s = (4\pi \sin \Theta)/\lambda$ errechnet. Nach Ansätzen von ZERNICKE und PRINS⁶, DEBYE und MENCKE⁷ sowie WARREN und GINGRICH⁸ läßt sich aus $i(s)$ die sogen. Atomverteilungskurve $V(r)$ ableiten. Es bestehen

folgende Beziehungen:

$$V(r) = 4\pi r^2 (\varrho_0 + g(r)), \quad (1)$$

$$r \cdot g(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty s \cdot i(s) \cdot \sin(sr) \cdot ds, \quad (2)$$

$$s \cdot i(s) = 4\pi \int_0^\infty r \cdot g(r) \cdot \sin(sr) \cdot dr. \quad (3)$$

r kann als Abstand vom Ursprung eines Bezugsatoms aufgefaßt werden. $V(r) dr$ ist dann gleich der Zahl der Atommittelpunkte, die sich im zeitlichen und räumlichen Mittel im Abstand zwischen r und $r+dr$ aufhalten. Die Größe ϱ_0 ist gleich der mittleren Atomdichte und wird aus der makroskopischen Dichte errechnet. $i(s)$ kann nur bis zu einem endlichen Wert von s , im folgenden mit s_m bezeichnet, gemessen werden. Aus dem Abbrechen der Integration entsteht ein Fehler in $r \cdot g(r)$, der sogen. „Abbrucheffekt“, dessen Einfluß neben dem der anderen Meßfehler gesondert diskutiert werden muß.

Experimentelles

Die Versuchsanordnung wurde bereits früher beschrieben⁹, so daß die Angabe einiger Details genügt:

¹ Y. NAKAGAWA, J. Phys. Soc. Japan **11**, 855 [1956].

² E. WACHTEL u. G. URBAIN, C. R. Acad. Sci. Paris **255**, 2382 [1962].

³ R. KOHLHAAS u. H. LANGE, Z. Angew. Phys. **18**, 453 [1965]. — Hierzu auch: R. KOHLHAAS u. W. ROCKER, Phys. Status Solidi **10**, K 21 [1965].

⁴ O. KRISEMENT u. F. WEVER, Appl. Sci. Res. Sect. A **4**, 249 [1953].

⁵ G. BORELIUS, Arkiv Fysik **6**, 191 [1953].

⁶ F. ZERNICKE u. J. PRINS, Z. Phys. **41**, 184 [1927].

⁷ P. DEBYE u. H. MENCKE, Phys. Z. **31**, 797 [1930].

⁸ B. E. WARREN u. N. S. GINGRICH, Phys. Rev. **46**, 368 [1934]. — B. E. WARREN, J. Appl. Phys. **8**, 645 [1937].

⁹ H. RUPPERSBERG, Mem. Sci. Rev. Met. **61**, 709 [1964].



Strahlung: Mo K_α. Es wurde unter Verwendung von Rosschen Doppelfiltern diskriminierend von $s = 1,7$ bis $s_m = 13$ gemessen. Öffnungswinkel des Primärstrahls $1/6^\circ$, Einfallswinkel mit der Probenoberfläche 7° .

Probe: 99,96-proz. Eisen mit einem Anfangsgehalt von 0,006% C und 0,0015% O₂. Im Verlauf der Messungen stieg der Kohlenstoffgehalt, wie metallographisch abgeschätzt wurde, bis ca. 0,1% an; eine dadurch hervorgerufene Änderung des Beugungsbildes konnte nicht festgestellt werden. Sehr schwierig war es, eine hinreichend ebene Schmelzoberfläche zu erzielen. Eine Herabsetzung der hohen Oberflächenspannung nach KOZAKEVITCH und URBAIN¹⁰ durch Zugabe geringer Schwefelmengen möglich, reichte nicht aus. Daher mußte nach einem Küvettenmaterial gesucht werden, das von der Eisenschmelze benetzt wird, ohne mit ihr zu reagieren. Nach zahlreichen Versuchen fanden wir, daß Küvetten ($15 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$) aus reinstem, rekristallisierten Aluminiumoxyd, die mit Calciumoxyd dünn glasiert wurden, den Anforderungen genügten. Zwischen dem flüssigen Eisen und der Küvette entstand eine dünne Schicht aus geschmolzenem Oxyd, die vom Eisen offensichtlich benetzt wird. Es gelang, die Eisenoberfläche blank und völlig frei von Schlacke zu halten. Da die Küvetten in der Regel springen, wurden sie mit Molybdänblech bandagiert.

Heizung und Probenhalterung: Bei früheren Versuchen dienten direkt beheizte, dünnwandige Graphitylinder als Heizelemente. Wegen ihrer kurzen Lebensdauer, der damit verbundenen Kohlenstoffabgabe an die Eisenschmelze und wegen der Gasabgabe beim Aufheizen waren die Graphitylinder für den angestrebten Zweck wenig geeignet. Sehr gut haben sich dagegen Heizelemente aus einem neuartigen Werkstoff aus „glasartiger Kohle“ (99,98% C, Porosität 0%) bewährt. Rohre aus diesem Werkstoff¹¹ konnten mit Diamantwerkzeugen auf die gewünschte Form mit einer Wandstärke von 0,5 mm geschliffen werden.

Schwierigkeiten bereitete auch die Probenhalterung, da Werkstücke aus gesintertem Aluminiumoxyd bei den erforderlichen hohen Temperaturen langsam verbiegen. Die stärker belasteten Teile der Halterung wurden deshalb ebenfalls aus glasartiger Kohle angefertigt. Aluminiumoxyd reagiert bei hohen Temperaturen mit Kohlenstoff unter Bildung einer sublimierenden Verbindung, die obendrein noch an unerwünschten Stellen in der Hochtemperaturkammer wieder zu kondensieren pflegte. Die Küvette durfte deshalb nicht mit dem Kohlenstoff in Berührung kommen. Hier hat sich eine Unterlage aus nur langsam reagierendem Saphir bewährt, der, um die Sublimation des Suboxyds zu verzögern, mit Molybdänblech eingehüllt wurde.

¹⁰ P. KOZAKEVITCH u. G. URBAIN, Mem. Sci. Rev. Met. **58**, 401, 517, 931 [1961].

¹¹ Bezugsquelle: Carbone AG, Frankfurt (Main)-Bona-mes.

¹² H. RUPPERSBERG u. H. J. SEEMANN, Z. Naturforsch. **20a**, 104 [1965]. — H. RUPPERSBERG, Angew. Chemie **76**, 895 [1964].

Das Aufschmelzen konnte röntgenographisch und visuell beobachtet werden. Mit einem Pyrometer wurde auf Konstanz der Temperatur geprüft. Um das Verdampfen des Eisens zu verzögern, wurde bei einem Gesamtdruck von 150 Torr gereinigtes Argon mit ca. 10% Wasserstoff als Schutzgas verwendet.

Auswertung: Die im folgenden mitgeteilten Ergebnisse wurden an mehreren Proben im Rahmen der Meßgenauigkeit reproduzierbar gefunden; die Proben waren dabei in der Küvettenmitte um weniger als etwa 0,3 mm aufgewölbt.

Wie in einer vorangegangenen Arbeit¹² näher ausgeführt ist, wurde die bezüglich Absorption und Polarisation korrigierte Intensität $I(s)$ zur Umrechnung in absolute Einheiten zunächst durch $f^2 + C$ (f : Atomformfaktor, C : COMPTON-Streuung) dividiert. Die resultierende Funktion $x(s)$ soll bei größeren s -Werten in konstantes x_m auslaufen. Die Meßwerte erfüllen gemäß Abb. 1 diese Bedingung, wenn die von CROMER und WABER¹³ kürzlich berechneten und auf Dispersion korrigierten Atomformfaktoren eingesetzt werden; bei Verwendung der von SAGEL¹⁴

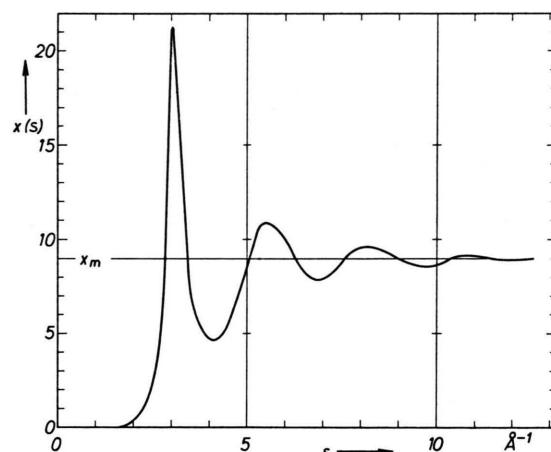


Abb. 1. Funktion $x(s)$ für flüssiges Eisen.

mitgeteilten Atomformfaktoren liegt dagegen $x(s)$ bei $s = 10,25$ nach oben ab. Die Funktion $s \cdot i(s)$ ist in Abb. 2 dargestellt. Aus ihr folgt durch Integration¹⁵ die Funktion $r \cdot g(r)$ in Abb. 3. Die Atomver-

¹³ T. CROMER u. J. T. WABER, Acta Cryst. **18**, 104 [1965].

¹⁴ K. SAGEL, Tabellen zur RÖNTGEN-Strukturanalyse, Springer-Verlag, Berlin 1958.

¹⁵ Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der die Rechenmaschine X 1 der Firma ELECTROLOGICA zur Verfügung gestellt wurde. Wir danken weiterhin Herrn Dipl.-Phys. H. MARTIN für die Unterstützung bei den Rechnungen.

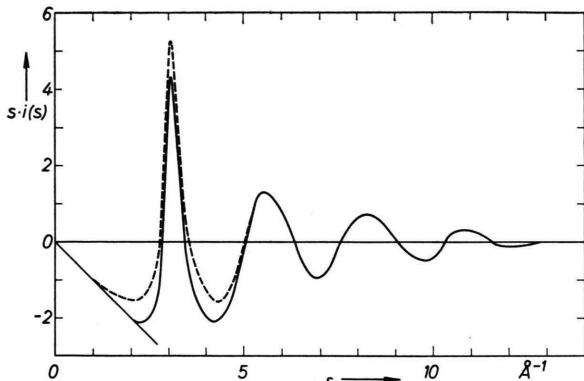


Abb. 2. Funktion $s \cdot i(s)$ für flüssiges Eisen, korrigierte Werte gestrichelt.

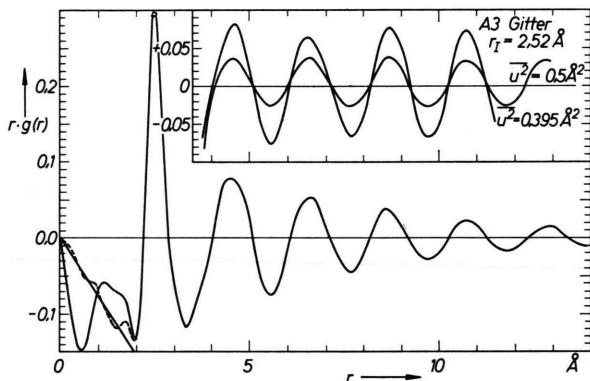


Abb. 3. Funktion $r \cdot g(r)$. Unten: für flüssiges Eisen, korrigierte Werte gestrichelt; oben: für eine kubisch-raumzentrierte Struktur mit zwei verschiedenen Schwankungsquadraten.

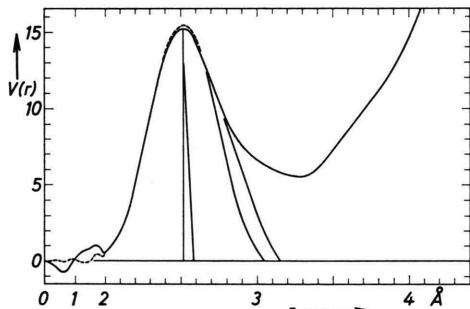


Abb. 4. Atomverteilungskurve für flüssiges Eisen, korrigierte Werte gestrichelt. Eingezeichnet: symmetrisches erstes Maximum und erstes Maximum mit anharmonischen Schwingungen analog zum festen Kupfer.

teilungskurve $V(r)$, deren interessanter Anfangsteil in Abb. 4 dargestellt ist, wurde mit dem von LUCAS¹⁶ für die Dichte des flüssigen Eisens angegebenen Wert von $d = 7,01 \text{ g/cm}^3$ errechnet.

¹⁶ L. D. LUCAS, Mem. Sci. Rev. Met. **61**, 97 [1964]; C. R. Acad. Sci. Paris **250**, 1850 [1960].

Wegen der endlichen Größe der Eisenatome sollte $V(r)$ bis $r \approx 2 \text{ \AA}$ mit der Abszissenachse und dementsprechend die Kurve $r \cdot g(r)$ mit der in Abb. 3 eingezeichneten Geraden zusammenfallen. Der abweichende Verlauf, der in letzterer Kurve besonders deutlich zum Ausdruck kommt, ist auf das Abbrechen der Integration sowie auf Fehler in der Kurve $s \cdot i(s)$ (Abb. 2) zurückzuführen. Die Auswirkung der endlichen Integrationslänge lässt sich nach Angaben abschätzen, die z. B. von HOSEmann, LEMM und KREBS¹⁷ mitgeteilt wurden. Die ermittelte Kurve $r \cdot g(r)$ entsteht demnach aus der tatsächlichen Funktion $r \cdot g_0(r)$ durch Faltung mit der Präzisionsfunktion $[\sin(s_m \cdot r)]/(\pi r)$:

$$r \cdot g(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} y \cdot g_0(y) \cdot \frac{\sin[s_m(r-y)]}{\pi(r-y)} dy. \quad (4)$$

Die Nebenmaxima der Präzisionsfunktion liegen annähernd im Abstand

$$r_1 - y = (2n + 0,5) s_m^{-1}$$

mit ganzzahligem n . Demnach sollten die auf das Abbrechen der Integration zurückzuführenden Nebenmaxima im Abstand

$$\Delta r = (2n + 0,5) \cdot \pi/s_m \quad (5)$$

von jedem reellen Maximum der Kurve $r \cdot g(r)$ zu erwarten sein. Dieses gilt jedoch nur für hinreichend schmale Maxima. Im vorliegenden Fall zeigt eine graphische Abschätzung nach Gl. (4), bei der nur das erste isolierte Maximum gefaltet wurde, daß bei $r = 1,95 \text{ \AA}$ ein Nebenminimum mit $\Delta(r \cdot g(r)) = -0,012$ liegt. Nullstellen befinden sich bei $r = 1,78$ und $r = 2,02 \text{ \AA}$. Nach Gl. (5) wäre bei $r = 1,9 \text{ \AA}$ ein Nebenmaximum zu erwarten. Für $r = 3 \text{ \AA}$ ergibt sich ein $\Delta(r \cdot g(r))$ von $-0,002$, das in $V(r)$ eine Korrektur um $+0,1$ erforderlich machen würde. Dieser Zahlenwert hat jedoch aus folgenden Gründen keine reale Bedeutung: Erstens entsteht er als Differenz zweier großer Zahlen und ist daher mit einem großen Fehler behaftet und zweitens dürfte eine Berücksichtigung des zweiten Maximums von $r \cdot g(r)$ zu Effekten in der gleichen Größenordnung führen.

Die Abbruchfehler sind wesentlich kleiner als die bei niedrigen r -Werten auftretenden Abweichungen in $r \cdot g(r)$, die demnach hauptsächlich ihren Ursprung in Fehlern von $s \cdot i(s)$ haben. Es ist leicht, $s \cdot i(s)$ so

¹⁷ R. HOSEmann, K. LEMM u. H. KREBS, Z. Phys. Chem. Frankfurt **41**, 121 [1964].

zu verändern, daß $r \cdot g(r)$ für $r < 2 \text{ \AA}$ die theoretischen Werte annimmt; der hierzu in $s \cdot i(s)$ anzusetzende Fehler ist jedoch in der Regel physikalisch sinnlos. So kann z. B. bei der Messung kaum ein mit s periodischer Fehler entstehen, auch sind „spitze“ Fehler ausgeschlossen. Man muß sich also die Abweichungen in $r \cdot g(r)$ (Abb. 3) über 2 \AA hinaus so fortgesetzt denken, daß sich mit Gl. (3) für $s \cdot i(s)$ ein „vernünftiger“ Fehler ergibt. Das Problem ist im allgemeinen nicht streng und auch nicht eindeutig zu lösen. Im vorliegenden Fall wird die Fehlersuche dadurch erleichtert, daß in $r \cdot g(r)$ ein Fehler mit der Wellenlänge 2 \AA stark überwiegt, er kann in seinem sichtbaren Anfangsteil gut durch $a \cdot \sin(s_1 r) \cdot \exp(-\pi K^2 r^2)$ dargestellt werden und liefert in $s \cdot i(s)$ eine GAUSS-Kurve mit der Breite $2\pi K$, deren Maximum im Abstand des ersten Maximums der Beugungskurve liegt. Der Anfang der $s \cdot i(s)$ -Kurve wird durch diese Korrektur, wie aus Abb. 2 (gestrichelte Kurve) zu erkennen ist, beträchtlich angehoben. Der Fehler kann zwei Ursachen haben: Erstens einen fehlerhaften Absorptionsfaktor bei kleinen Winkeln, verursacht durch eine leichte Wölbung der Probenoberfläche, zweitens fehlerhafte Atomformfaktoren. Hier kann der Fehler auch bei großen s -Werten liegen. Eine Angleichung bis $s = 10,25$ an die von SAGEL¹⁴ angegebene Funktion: $f^2 + C$ ergab wegen der kleinen Werte bei hohen Winkeln (kleineres x_m) ein erstes Maximum von der gleichen Höhe wie das jetzt nach der Korrektur erhalten wurde.

Der Verlauf von $V(r)$ und $r \cdot g(r)$ nach der Korrektur in $s \cdot i(s)$ ist in Abb. 3 bzw. 4 gestrichelt wiedergegeben. Es bleibt ein kleiner Fehler bei $1,8 \text{ \AA}$. Auch dieser Fehler kann zum Verschwinden gebracht werden durch Annahme eines schmaleren Fehlers im ersten Maximum, einer leichten Anhebung des zweiten Maximums und einer Vertiefung des darauffolgenden Minimums. Der Einfluß aller dieser Korrekturen auf $V(r)$ ist gering und reicht z. B. nicht aus zur Erklärung der Unsymmetrie des ersten Maximums der Atomverteilungskurve. Eine Erhärting der getroffenen Annahmen muß jedoch durch weitere Untersuchungen erbracht werden. Vielversprechend sind diesbezüglich Untersuchungen an festen Metallen bei hohen Temperaturen¹⁸, weil sich dort der Fehler über einen größeren Abstandsbereich verfolgen läßt.

¹⁸ H. RUPPERSBERG, Z. Phys. **189**, 292 [1966].

Ergebnisse und Diskussion

Es sollen zunächst die für die Kurven in Abb. 3 und 4 charakteristischen Daten angegeben werden:

Der häufigste Abstand benachbarter Atome beträgt $r_I = 2,52 \text{ \AA}$. Der symmetrische Anteil des ersten Maximums in $V(r)$ hat eine Fläche von $N_I = 8,2$ Atomen und eine integrale Breite von $L_I = 0,53 \text{ \AA}$ (ohne Abbruchkorrektur¹⁷); er erstreckt sich von etwa 2,0 bis 3,0 \AA . In der $r \cdot g(r)$ -Kurve liegen Maxima bei $r_n = 2,49; 4,52; 6,6; 8,6; 10,8; 12,9$ usw. \AA , sie folgen somit auf das erste Maximum in Abständen von jeweils etwa 2 \AA . Die oftmals in der Literatur angegebenen Abstandsquotienten betragen hier $r_n/r_I = 1,00; 1,82; 2,65; 3,45; 4,3$ usw.

Die Eisenkurve unterscheidet sich qualitativ kaum von den entsprechenden Kurven anderer Metalle wie Ag, Pb, Cu oder Al. Mit der Kupferkurve ist sie sogar – in Anbetracht des noch nicht zu kontrollierenden Einflusses der Fehler in $s \cdot i(s)$ – fast identisch, wie die folgenden Zahlen nach RUPPERSBERG⁹ zeigen, die jetzt auf einer elektronischen Rechenmaschine errechnet¹⁵, gegenüber den früher mitgeteilten Werten zum Teil geringfügige Änderungen erfahren haben. Sie lauten in obiger Reihenfolge:

$$r_I = 2,51 \text{ \AA}; \quad N_I = 8,4 \text{ Atome};$$

$$L_I = 0,51 \text{ \AA}; \quad 2,0 \text{ bis } 3,0 \text{ \AA};$$

$$r_n = 2,48; 4,6; 6,6; 8,9; 11,1; 13,2 \text{ \AA};$$

$$r_n/r_I = 1,00; 1,85; 2,66; 3,6; 4,4 \text{ usw.}$$

Im festen Kupfer und im γ -Eisen (extrapoliert¹⁹) ist der Abstand nächster Nachbarn mit $r = 2,6 \text{ \AA}$ beim Schmelzpunkt praktisch der gleiche. Die Struktur des flüssigen Eisens steht also zu derjenigen der dichtest gepackten, festen Phase im gleichen Verhältnis wie die der anderen Metalle. Auch für flüssiges Eisen treffen demnach alle die zum Teil widersprüchlichen Aussagen zu, die von verschiedenen Autoren an Hand der Atomverteilungskurve über die Struktur der Metallschmelzen gemacht werden. Diese Widersprüche röhren daher, daß die Atomverteilungskurve $V(r)$ als zeitliches und räumliches Mittel der Häufigkeit, mit der die Atompaarabstände r – unabhängig von der Richtung von r – auftreten, hinsichtlich der Nahordnung durchaus unterschiedlich interpretiert werden kann. Eine an Hand von $V(r)$

¹⁹ W. B. PEARSON, Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, London 1958, S. 627.

nicht zu klärende Frage ist z. B., inwieweit die Umgebung der einzelnen Atome in der Schmelze identisch ist. So kann eine Koordinationszahl von 10 bedeuten, daß alle Atome 10 nächste Nachbarn haben, es kann aber auch sein, daß eine Hälfte 12, die andere Hälfte nur 8 Nachbarn hat. Selbst die Frage nach der mittleren Koordinationszahl wird unterschiedlich beantwortet, weil entweder (wie oben) die Fläche unter dem symmetrischen Teil des ersten Maximums angegeben wird, oder die wesentlich größere Fläche (hier mit 10,5 bis 11 Atomen), die bei einer Extrapolation der rechten Flanke bis zur Abszissenachse erhalten wird.

Nach der von vielen Autoren anerkannten Theorie von BERNAL und Mitarbeitern²⁰ besteht zwischen der Nahordnung in der Schmelze und derjenigen der festen Phase ein prinzipieller Unterschied. Im ersten Fall liegt nach dieser Theorie eine Vielzahl von unregelmäßigen Strukturen mit jeweils etwas unterschiedlichen Abständen nächster Nachbarn vor. Die Räume zwischen den Atomen kann man sich aus 6 Grundtypen von Polyederlöchern aufgebaut denken („Polyedermodell“). Die Ausmessung eines mechanischen Modells führt zu einer Funktion $V(r)$, die derjenigen des flüssigen Bleis sehr ähnlich ist. Die Ausmessung eines Modells aus locker aufgeschütteten Stahlkugeln führt nach SCOTT²¹ zu einer Verteilungsfunktion, die derjenigen der flüssigen Metalle oder Edelgase sehr ähnlich ist. Das wird deutlich durch das r_n/r_1 -Verhältnis demonstriert, das für diese Kugelmodellstruktur in der Kurve $g(r)$ die Werte 1; 1,83; 2,64 und 3,45 liefert. Kristallähnliche Nahordnung wird auch von RICHTER und Mitarbeitern²² abgelehnt. Sie stützen sich vornehmlich darauf, daß in einer dichtest gepackten Struktur bei $r_3/r_1 = 1,73$ ein hohes Maximum liegt, während das zweite Maximum der Schmelze sich bei etwa 1,83 befindet. Die Autoren folgern aus $s \cdot i(s)$ und $V(r)$, daß in der Schmelze ein Gemisch von Kugelmodellstruktur, Atomketten, Flächengittern und Flächengitterstapeln vorliegt mit z. Tl. unterschiedlichen Atomabständen.

²⁰ J. D. BERNAL, Z. Krist. **112**, 4 [1959]; Nature **185**, 68 [1960]. — J. D. BERNAL u. J. MASON, Nature **188**, 910 [1960]. — J. D. BERNAL, J. MASON u. K. R. KNIGHT, Nature **194**, 957 [1962]. — J. D. BERNAL, Proc. Roy. Inst. G. Brit. **37**, 355 [1959].

²¹ G. D. SCOTT, Nature **188**, 908 [1960]; **194**, 956 [1962].

²² H. RICHTER, Fortschr. Phys. **8**, 493 [1960]. — H. RICHTER, G. BREITLING u. F. HERRE, Z. Naturforschg. **12 a**, 896 [1957].

Nach HOSEmann und LEMM²³ läßt sich die Atomverteilungskurve am besten durch eine „parakristallin“ gestörte, hexagonal dichteste Atompackung erklären. Die Breite der Maxima ist danach zum überwiegenden Teil auf die parakristalline Störung und weniger auf thermische Schwankungen der Atomabstände zurückzuführen. Die mittlere symmetrische Koordinationszahl von etwa 9 wird damit erklärt, daß diese Parakristalle, in deren Innerem die Koordinationszahl ja 12 beträgt, im Mittel nur etwa 4 Atomschichten dick und von den Nachbar teilchen durch eine gestörte Schicht getrennt sind. Der unsymmetrische Anteil im ersten Maximum wird auf Abstände zwischen Atomen in benachbarten Teilchen zurückgeführt. Die oben angedeutete Diskrepanz im Abstand des zweiten Flüssigkeitsmaximums wird von HOSEmann und LEMM²³ jedoch vorerst nur unzufriedenstellend geklärt. Sie gleichen das berechnete $V(r)$ bei größerem r an, deshalb stimmt wohl die Lage des zweiten Maximums, das erste ist dafür aber nach größeren Abständen verschoben. Über einen experimentellen Befund, der dieses Vorgehen zumindest qualitativ rechtfertigt, wird weiter unten berichtet. KAPLOW, STRONG und AVERBACH²⁴ leiten die Atomverteilungskurven für flüssiges Blei und Quecksilber aus denjenigen der festen Phase ab. Hierzu werden für den Abstand nächster Nachbarn und für die Packungsdichte die kleineren Werte der Schmelze angenommen. Die mittleren Schwankungsquadrate und somit auch die Korrelationskoeffizienten werden geändert und die entstehende Kurve dann zur Anpassung noch so gedämpft, wie es für kugelförmige Teilchen notwendig wäre. Die Differenz zu den kleineren Schwankungsquadraten der festen Phase wird auf Diffusionsbewegungen zurückgeführt. Die Schwankungsquadrate nächster Nachbarn sind im festen und im flüssigen Blei beim Schmelzpunkt gleich groß.

Diese wenigen Beispiele wurden der eigenen Diskussion vorangestellt, um zu zeigen, wie umstritten die Deutungsmöglichkeiten heutzutage noch sind. Bei größeren Abständen ist nach RUPPERSBERG⁹ eine Beschreibung der Atomverteilungskurve der Schmelze

H. RICHTER u. G. BREITLING, Z. Naturforschg. **16 a**, 187 [1961]. — G. BREITLING, D. HANDTMANN u. H. RICHTER, Z. Phys. **178**, 294 [1964].

²³ R. HOSEmann u. K. LEMM, Conf. on Physics of Non-Crystalline Solids, Delft 1964.

²⁴ R. KAPLOW, S. L. STRONG u. B. L. AVERBACH, Phys. Rev. **138 a**, 1336 [1965].

durch die Kurve einer dichtesten Kugelpackung einfach durch das Einführen großer Schwingungsamplituden und entsprechender Korrelationskoeffizienten möglich. Man kann sie auch, wie aus Abb. 3 (oberer Teil) abzuleiten ist, sehr gut durch die Kurven des raumzentrierten Gitters darstellen, sei es durch Dämpfung oder durch langsam größer werdende Schwingungsamplituden. Werden jetzt noch die von SCOTT²¹ und von BERNAL²⁰ erhaltenen Ergebnisse bedacht, so drängt sich die Vermutung auf, daß die Wellungen in $V(r)$ bei größeren Abständen nicht oder nur wenig für irgendeine bestimmte Struktur charakteristisch sind, sondern vielmehr ganz allgemein bei einer ziemlich dichten Packung von Kugeln entstehen. Im folgenden soll deshalb, im Gegensatz zu den vorher zitierten Arbeiten, $V(r)$ nur bei kleinen Abstandswerten diskutiert werden, wo die Unterschiede zwischen den Atomverteilungskurven der einzelnen Strukturen wesentlich größer sind.

Die Breite des symmetrischen ersten Maximums der Atomverteilungskurve der Schmelze kann unserer Ansicht nach vollständig — wir stimmen hier mit KAPLOW, STRONG und AVERBACH²⁴ überein — durch die thermischen Schwankungen des Abstandes nächster Nachbarn erklärt werden. Das mittlere Schwankungsquadrat ist im festen Kupfer¹⁸ (Abb. 5)

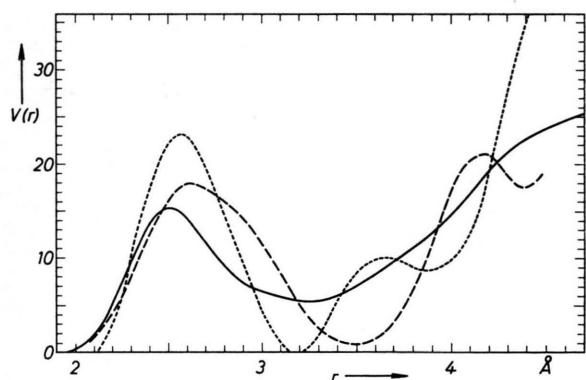


Abb. 5. Atomverteilungskurven für flüssiges Eisen —, γ -Eisen, (Cu, experimentell) - - - und δ -Eisen (berechnet) - - - .

und in festem Aluminium¹² praktisch das gleiche wie in der entsprechenden flüssigen Phase. Es ist damit kein Spielraum mehr für eine Vielzahl ver-

schiedener Atomabstände. Ein definierter Abstand oder ein, verglichen mit der Breite, schmaler Abstandsbereich überwiegt. Die zahlreichen Strukturen BERNALS²⁰ und vielleicht auch die einzelnen Strukturen, die sich bei der Monte-Carlo-²⁵ oder der Dynamischen Methode²⁶ ergeben, könnten Momentanbilder einer thermisch verwackelten Atomanordnung sein. Es ergibt sich jetzt das Problem, welche Struktur zu sehen wäre, wenn die Atome alle ihre Gleichgewichtslage, mit definierten Abständen zumindest der nächsten Nachbarn, einnehmen würden. Aus den Atomverteilungskurven der festen Phase ergibt sich jedoch hierzu ein neues Problem, insofern, als dort bei hohen Temperaturen der häufigste Abstand nächster Nachbarn anscheinend nicht mit dem mittleren Abstand zusammenfällt, der nach KAPLOW, AVERBACH und STRONG²⁷ der die Gitterkonstante bestimmende Abstand ist. Diese Abweichung wurde von den letztgenannten Autoren für festes Blei experimentell zu $0,054 \text{ \AA}$, bei $r_1 = 3,490 \text{ \AA}$ ermittelt und auf die Anharmonizität der Schwingungen zurückgeführt. Eine Verschiebung um $0,035 \text{ \AA}$ ist auch aus der bei 1020°C bestimmten Kurve des festen Kupfers abzulesen, beim Aluminium dagegen ist sie kleiner als $0,02 \text{ \AA}$. Wird die Verteilung der nächsten Nachbarn im flüssigen Eisen analog zu der im festen Kupfer angenommen (der symmetrische Anteil ist im flüssigen Eisen, wie Abb. 5 zeigt, nur unbeträchtlich breiter als im festen Kupfer), so ergibt sich N'_1 zu 9 Atomen mit einem mittleren Abstand von $r'_1 = 2,56 \text{ \AA}$. Das erste Maximum würde sich dann bis $3,15 \text{ \AA}$ erstrecken, vgl. Abb. 4.

Es soll jetzt diskutiert werden, ob sich die Flüssigkeitsstruktur durch eine dichtest gepackte Nahordnung beschreiben läßt: Wenn die Umgebung aller Atome angenähert als identisch angesehen wird, so liegt mit den angegebenen Werten von r_1 und N_1 bzw. r'_1 und N'_1 mit Sicherheit keine dichtest gepackte Nahordnung vor. Die niedrige Koordinationszahl spricht dagegen, ferner müßte $V(r)$ bei $r \approx 3,2 \text{ \AA}$ wie in der festen Phase (Abb. 5) Null werden. Einführen von Leerstellen würde zwar eine Erklärung für ersteres, aber nicht für letzteres liefern. Beides könnte vielleicht durch Einführen von Versetzungen erreicht werden^{9, 12}. Aus der makroskopischen Dichte folgt, daß im flüssigen Eisen 4 Atome im Mittel ein

²⁵ N. METROPOLIS, A. W. ROSENBLUTH, M. N. ROSENBLUTH, A. H. TELLER u. E. TELLER, J. Chem. Phys. **21**, 1087 [1953]. — W. W. Wood, F. R. PARKER u. J. D. JAKOBSON, Nuovo Cim. [10] **9**, 133 [1958].

²⁶ B. J. ALDER u. T. E. WAINWRIGHT, J. Chem. Phys. **27**, 1208 [1957]; Nuovo Cim. [10] **9**, 116 [1958].

²⁷ R. KAPLOW, B. L. AVERBACH u. S. L. STRONG, J. Phys. Chem. Solids **25**, 1195 [1964].

Volumen von $(3,75 \text{ \AA})^3$ einnehmen. In einer dichten Packung müßten 12 nächste Nachbarn dann einen Abstand von $2,65 \text{ \AA}$ haben. In der Tat umfaßt das erste Maximum bis zu diesem Abstandswert genau 6 Atome, so daß er als mittlerer Atomabstand einer dichten Packung angenommen werden könnte. Da hinsichtlich der Anharmonizität und der Korrelation der Schwingungen der weiter entfernten Atome vorläufig noch Annahmen in weiten Grenzen möglich sind, ließe sich $V(r)$ derart als Kurve mit hexagonaler oder kubisch dichtester Nahordnung darstellen. Auch das bei zu großen Abstandswerten liegende 2. Maximum würde sich leicht erklären lassen. Es wäre dieses, wenn auch von anderen Grundlagen ausgehend, der Weg, den HOSEMAN und LEMM²³ mit Erfolg eingeschlagen haben. Die vorstehend erörterte Deutung erscheint uns jedoch physikalisch wenig sinnvoll, da sich die erste Koordinationsschale dann bis zu einem Abstand von etwa 4 \AA erstrecken würde und damit um $0,25 \text{ \AA}$ über den mittleren Abstand zweitnächster Nachbarn hinaus.

Die Beschreibung der Struktur durch eine raumzentrierte Nahordnung bietet sich durch $N_1 = 8,2$ und $r_1 = 2,52 \text{ \AA}$ an; der mittlere Abstand nächster Nachbarn im δ -Fe beträgt $r'_1 = 2,54 \text{ \AA}$, ist also fast genau so groß. Hier müßte jedoch, wie Abb. 5 zeigt, bei etwa $2,92 \text{ \AA}$ ein weiteres nicht aufgelöstes Maximum mit 6 Atomen liegen. Eine entsprechende Zuordnung des unsymmetrischen Anteils des ersten Flüssigkeitsmaximums führt jedoch nur zu zwei,

höchstens zu drei Atomen. Diese Diskrepanz läßt sich durch Einführung von Fehlern nicht beheben.

Aus Abb. 5 ist weiterhin abzulesen, daß ein Gemisch aus A 1- und A 2-Struktur – das entspräche einer dichten Packung mit bestimmten Teilversetzungen – nicht die Atomverteilungskurve der Schmelze liefern kann, sofern nicht, wie oben ausgeführt, extreme Verschiebungen der Schwerpunktlagen zugrunde gelegt werden. Zur Ableitung der Atomverteilungskurve der Schmelze aus derjenigen der festen Phase müssen demnach ganz massive Fehlordinnungen angenommen werden, wie sie z. B. die Grenzflächen der von HOSEMAN und LEMM²³ angenommenen „Teilchen“ darstellen, oder wie sie sicher auch durch eine hohe Versetzungs- und Leerstellenkonzentration entstehen.

Die relativ gute Übereinstimmung der magnetischen Suszeptibilität in flüssigem Eisen und in γ -Eisen^{1–3} ist nach der vorliegenden Untersuchung nicht ohne weiteres verständlich. Es müßte geprüft werden, inwieweit sie auf die Wechselwirkung mit zweitnächsten Nachbarn zurückzuführen ist. Verglichen mit δ -Eisen ist, wie aus Abb. 5 ersichtlich, die mittlere Zahl zweitnächster Nachbarn in der Schmelze wesentlich kleiner, während sie sich von der des γ -Eisens nicht so sehr unterscheidet.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, dem Institut de Recherches de la Sidérurgie (IRSID) in St. Germain-en-Laye für die großzügige Unterstützung zu danken, die wesentlich zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen hat. Fr. J. ALTMEIER danken wir für die Mitarbeit bei den Versuchen.