

thermal diffusion is related to activation energies for diffusion. Further experiments as well as theoretical developments are required in order to give a satisfactory interpretation of thermal diffusion in solid sulfates.

This investigation is supported financially by "Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd" and "Wilhelm och Martina Lundgrens Vetenskapsfond". We are indebted to Mrs. U. BLUME and Mrs. L. JANSEN for performing the chemical analysis, and to Dr. A. KVIST for stimulating discussions.

## Viskosimetrische Untersuchungen zum Schmelzprozeß von Metallen am Beispiel des Galliums und der intermetallischen Verbindung $\text{Hg}_5\text{Tl}_2$

B. PREDEL und I. ARPSHOFEN

Institut für Metallforschung der Universität Münster (Westf.)

(Z. Naturforsch. 23 a, 2052—2062 [1968]; eingegangen am 18. August 1968)

Zur viskosimetrischen Verfolgung des Schmelzvorganges von Metallen wurde ein Schwingtiegelviskosimeter konstruiert, das es gestattet, die Viskosität von Schmelzen, die frisch aus dem Festkörper entstanden sind, rasch und präzise zu messen. An hochreinem Gallium konnte ein viskosimetrischer Nachschmelzeffekt festgestellt werden, der darin besteht, daß die Viskosität der unmittelbar aus dem Kristall entstandenen Schmelze anomal hoch ist und innerehalb von etwa 1 min auf den üblichen Viskositätswert der Gleichgewichtsschmelze abfällt. Das Abklingen der überschüssigen Viskosität ist irreversibel. Beim Abkühlen des flüssigen Galliums bis unter seinen Schmelzpunkt tritt kein anomaler Anstieg der Viskosität ein. In ähnlicher Weise ist auch das Schmelzverhalten der Verbindung  $\text{Hg}_5\text{Tl}_2$  untersucht worden. Hier tritt kein Nachschmelzeffekt auf.

Das unterschiedliche Verhalten der beiden untersuchten Substanzen ist auf die individuellen Änderungen der Bindungs- und Strukturverhältnisse beim Übergang fest—flüssig zurückzuführen. Beim Gallium treten am Schmelzpunkt unmittelbar nach der Auflösung des Gitters offenbar größere, nicht im Gleichgewicht befindliche Agglomerate auf. Erst nach deren Dissoziation ist die Gleichgewichtsstruktur der Schmelze erreicht. Unter idealisierenden Annahmen kann aus der Viskositätsüberhöhung beim Nachschmelzeffekt ein Clusteranteil an der Gesamtschmelze von größenordnungsmäßig 10% abgeschätzt werden.

Im Gegensatz zum atomaren Aufbau fester Metalle weisen Metallschmelzen keine sich über große Bereiche erstreckende Fernordnung und keine Formstabilität auf. Sie sind bekanntlich auch nicht völlig strukturlos wie die regellose Verteilung der Moleküle eines idealen Gases. Vielmehr zeigen sie eine Nahordnung, die darin besteht, daß sich in der Umgebung eines herausgegriffenen Flüssigkeitsatoms in einer bestimmten Entfernung im zeitlichen Mittel eine bestimmte Anzahl anderer Atome aufhält. Diesem statistisch-dynamischen Flüssigkeitsmodell kann man eine Auffassung an die Seite stellen, die die Flüssigkeit in der Umgebung eines herausgegriffenen Atoms als ein etwas verwackeltes Kristallgitter ansieht. Für das Vorhandensein der Nahordnung in der Flüssigkeitsstruktur liefern Röntgenbeugungsuntersuchungen den experimentellen Beweis (vgl. z. B. ROSEMAN und BAGCHI<sup>1</sup>).

Es liegt nahe, danach zu fragen, wie der Schmelzprozeß interpretiert werden kann, in welchem Zu-

sammenhang die Struktur der Schmelze mit der des Festkörpers steht und welche Zwischenstadien beim Schmelzen durchlaufen werden. Vom thermodynamischen Standpunkt aus interessiert die Frage, ob es sich beim Schmelzvorgang tatsächlich um einen Prozeß erster Ordnung handelt, der in streng reversibler Weise über Gleichgewichtszustände verläuft oder ob etwa auftretende Übergangsstrukturen zwischen fest und flüssig Ungleichgewichtsphasen darstellen, die in einem irreversiblen Prozeß in die Gleichgewichtsschmelze übergehen.

Anhaltspunkte für die Existenz von Zwischenzuständen mit merklicher Lebensdauer sind bekannt. Erwähnt sei der sog. Nachschmelzeffekt. Wie bereits früher eingehend beschrieben<sup>2</sup>, zeigt dieser Effekt an, daß im Anschluß an den eigentlichen Schmelzprozeß eine Reaktion abläuft, die mit einer deutlichen Enthalpieänderung verbunden ist. Diese Erscheinung, die bei Halbmetallen wie Antimon oder Wismut besonders stark ausgeprägt ist, kann als

<sup>1</sup> R. ROSEMAN u. S. N. BAGCHI, Direct Analysis of Diffraction by Matter, North-Holland Publishing Comp., Amsterdam 1962.

<sup>2</sup> B. PREDEL, Z. Metallkde. 54, 206 [1963].



Dissoziation größerer, primär aus dem schmelzen-den Festkörper entstandener Atomagglomerate ge-deutet werden. Die den Nachschmelzeffekt bedin-gende Reaktion ist irreversibel. Thermische Unter-suchungen haben gezeigt, daß ein analoger Wärme-effekt unmittelbar vor dem Erstarren der Schmelze nicht eintritt.

Eine Verfolgung des Nachschmelzeffektes, der nur etwa eine Minute dauert, ist an Hand von Röntgen-Beugungsexperimenten noch nicht möglich, da die Aufnahme auswertbarer Beugungsdiagramme in der erforderlichen kurzen Zeit aus technischen Gründen nicht durchführbar ist. Eine physikalische Größe, von der man ein besonders empfindliches Anspre-chen auf in einer Flüssigkeit vorhandene Cluster er-warten kann, ist die Viskosität. Die vorliegende Ar-beit befaßt sich mit dem Versuch, an zwei meßtech-nisch leicht zugänglichen Beispielen den Nachschmelz-effekt viskosimetrisch zu verfolgen.

## 1. Experimentelle Hinweise

Zur Bestimmung der Viskosität wurde das Schwing-tiegelverfahren gewählt, bei dem aus der Dämpfung von Drehbewegungen eines mit der Schmelze gefüll-ten Tiegels auf die Viskosität des Tiegelinhalts ge-schlossen wird. Die Zusammenhänge zwischen den bei der Viskositätsmessung nach diesem Verfahren ent-scheidenden Größen sind von ANDRADE<sup>3</sup>, KNAPPWOST<sup>4</sup>, THRESH<sup>5</sup> und SCHWIDKOVSKI<sup>6</sup> erarbeitet worden. Die Me-thode ist inzwischen u. a. von GEBHARDT und Mitarbei-tern<sup>7, 8</sup>, SCHENCK<sup>9</sup>, FROHBERG<sup>10</sup> und CAVALIER<sup>11</sup> zur Be-stimmung der Viskosität von Metallschmelzen eingesetzt worden.

Zum Unterschied von allen anderen bekannten Meß-methoden ist dieses Verfahren auch dann anwendbar, wenn Festkörper und Schmelze nebeneinander vorlie-gen. Es eignet sich daher am besten zur Verfolgung des Schmelzprozesses, zur Feststellung seines Endpunk-tes und zur Beobachtung von Anomalien der Viskosität unmittelbar danach. Hervorzuheben ist ferner, daß mit Hilfe einer geeigneten Dimensionierung des Trägheits-momentes des Pendelgefäßes und des Direktionsmomen-tes des Torsionsdrahtes sowie bei Verwendung eines schnellen Registriersystems die Zeit für die Aufnahme

eines Meßpunktes klein gehalten werden kann, wodurch auch die Verfolgung von Viskositätsänderungen gelingt, die in relativ kurzer Zeit ablaufen. Um Schwierigkeiten zu vermeiden, die bei Viskositätsmessungen weit oberhalb Zimmertemperatur zu erwarten sind, wurden die Ver-suche zunächst auf Substanzen mit niedrigem Schmelz-punkt beschränkt, nämlich auf reines Gallium und die intermetallische Verbindung  $Hg_5Tl_2$ .

Die verwendete Versuchsanordnung ist in Abb. 1 schematisch wiedergegeben. Das Pendelgefäß mit der zu untersuchenden Substanz ist zwischen zwei Torsions-drähten aufgespannt und befindet sich in einem Heiz-mantel, der an einen Thermostaten angeschlossen ist. Die Auslenkung des Lichtzeigers nach Anregung der Drehschwingungen des Pendels wird photographisch registriert. Gleichzeitig wird die Temperatur der Probe aufgezeichnet. Um eine gleichmäßige Temperatur in der Probe zu gewährleisten, ist im Inneren des Pendel-gefäßes ein massiver Kupferzylinder untergebracht. Die zu untersuchende Substanz befindet sich zwischen zwei Wänden, einer äußeren aus Plexiglas und einer inne-ren, die aus der lackierten Mantelfläche des inneren Kupferblocks besteht. In einer zentralen Bohrung des Kupferzylinders ist in halber Höhe der eingefüllten Substanz ein Thermoelement angebracht, mit dem wäh-rend des Versuchs die Temperatur im Pendel verfolgt wird. Durch Vergleich mit einem in der Substanz selbst angebrachten Thermoelement wurde sichergestellt, daß bei den gewählten Versuchsbedingungen hier interes-sierende charakteristische Punkte (Beginn und Ende von Umwandlungsprozessen) auch von dem im Kupfer-block untergebrachten Thermoelement ohne feststell-bare zeitliche Verzögerung angezeigt werden. Die Schwingungszeit des Pendels betrug etwa 0,7 sec. Dem-zufolge ergibt sich schon innerhalb von etwa 10 sec eine für die Auswertung hinreichend große Anzahl von Schwingungen. Im Vergleich zu anderen diskontinuier-lichen Viskositätsmeßverfahren ist dies eine sehr kurze Zeit, die die Möglichkeit liefert, auch rasche Verände-rungen der Viskosität zuverlässig festzustellen.

Der Meßvorgang besteht, wie bereits angedeutet, in einer Bestimmung der Dämpfung des Drehpendels für bestimmte, durch die Temperaturregistrierung zu iden-tifizierende Zustände der Probe. Die zunächst im festen Zustand vorliegende Substanz wird kontinuierlich er-hitzt. Sobald der Schmelzprozeß einsetzt, was am Ein-treten des Temperaturhaltepunktes erkannt werden kann, wird mit der photographischen Aufnahme der Schwingungskurven begonnen. Dabei wird auf Syn-chronisierung der Temperatur-Zeit- und Dämpfungs-Zeit-Kurven geachtet.

<sup>3</sup> N. DA C. ANDRADE u. Y. S. CHIONG, Proc. Phys. Soc. London **48**, 247 [1936].

<sup>4</sup> A. KNAPPWOST, Z. Metallkde. **39**, 314 [1948].

<sup>5</sup> H. R. THRESH, Trans. Metallurg. Soc. AIME **233**, 79 [1965].

<sup>6</sup> E. G. SCHWIDKOVSKI, Einige Fragen zur Viskosität von Flüs-sigkeiten, Staatl. Verl. Technisch-theoretischer Literatur, Moskau 1955.

<sup>7</sup> E. GEBHARDT u. K. KÖSTLIN, Z. Metallkde. **49**, 605 [1958].

<sup>8</sup> E. GEBHARDT, M. BECKER u. K. KÖSTLIN, Z. Metallkde. **47**, 648 [1956].

<sup>9</sup> H. SCHENCK, M. FROHBERG u. K. HOFFMANN, Arch. Eisenhüt-tenwes. **34**, 93 [1963].

<sup>10</sup> M. FROHBERG, Arch. Eisenhüttenwes. **35**, 885 [1964].

<sup>11</sup> G. CAVALIER, Viscosité du Fer et des alliages Fer—Carbone, These présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Caen, 1962.

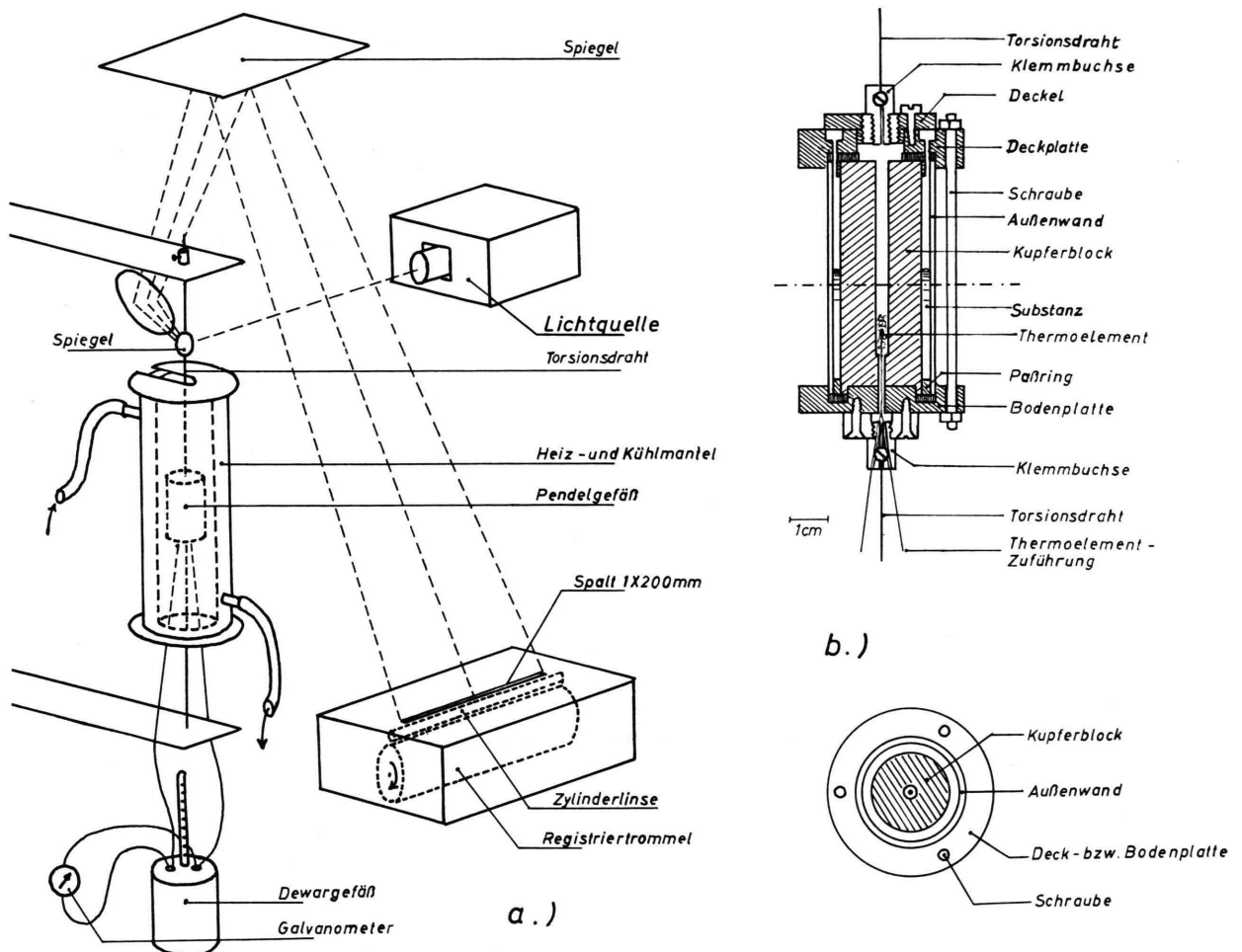


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Messung der Viskosität. a) Schematische Darstellung des Gesamtaufbaues; b) Pendelgefäß (Längs- und Querschnitt).

## 2. Zur Ermittlung der Viskosität aus dem Dämpfungsverhalten des Schwingungsviskosimeters

Für die gedämpfte Schwingung eines Torsionspendels gilt die Schwingungsgleichung

$$\Theta \frac{d^2\varphi}{dt^2} + \beta \frac{d\varphi}{dt} + D\varphi = 0, \quad (1)$$

wo  $\Theta$  das Trägheitsmoment des Pendels,  $D$  das Direktionsmoment des Aufhängungsdrahtes,  $\beta$  der Dämpfungsfaktor und  $\varphi$  die momentane Winkelauslenkung ist. Das logarithmische Dekrement der Dämpfung ergibt sich in bekannter Weise zu

$$\lambda = \beta \tau / 2 \Theta, \quad (2)$$

$\tau$  ist dabei die Schwingungszeit.

An Hand seiner experimentellen Ergebnisse konnte KNAPPWOST<sup>4</sup> zeigen, daß selbst eine große Variation der Schwingungsweite keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Flüssigkeit in der Prandtlschen Grenzschicht hat. Auf Grund dieser Gegebenheit und unter Berücksichtigung der von der Tiegelwand angeregten und in die Flüssigkeit hineingehenden Rotationswellen kommt KNAPPWOST<sup>4</sup> zu folgendem Ausdruck für die Differenz der Dämpfungsdekremente der Torsionsschwingung eines Hohlzylinders im leeren Zustand ( $\lambda_0$ ) und nach Füllung mit der Flüssigkeit ( $\lambda$ ):

$$\lambda - \lambda_0 = a \sqrt{\eta \varrho} - b \eta. \quad (3)$$

Es bedeuten  $\eta$  die Viskosität und  $\varrho$  die Dichte der Flüssigkeit.  $a$  und  $b$  sind Konstanten.

Ebenso läßt sich das Dämpfungsverhalten eines oszillierenden Kolbens in einer Flüssigkeit behandeln. Man kommt zur selben Endgleichung mit anderen Konstanten. Das Pendelgefäß unseres Versuches stellt eine Superposition beider Anordnungen dar. Deshalb wird auch für die Dämpfung unseres Pendels in Abhängigkeit von der Viskosität die gleiche Formel gelten. Gl. (3) gilt allerdings nur bei konstantem  $\Theta$  und  $\tau$ . Ist dies, wie bei verschiedenen eingesetzten Substanzen zu erwarten, nicht der Fall, dann tritt an die Stelle von Gl. (3) die Beziehung

$$(\lambda - \lambda_0) \sqrt{\tau} = \alpha \sqrt{\eta} \varrho - \beta \eta. \quad (4)$$

Die Viskositäten der zur Untersuchung vorgesehenen Substanzen Gallium und  $\text{Hg}_5\text{Ti}_2$  sind bekannt. Es interessiert hier lediglich die Abweichung vom normalen Verhalten in der Nähe des Schmelzpunktes. Deshalb können die Substanzen selbst, wo sie weit ab vom Schmelzpunkt ein normales Verhalten erwarten lassen, als Eichsubstanzen verwendet werden.

Vorversuche an Quecksilber im Temperaturbereich zwischen 20 und 50 °C haben gezeigt, daß der Feh-

ler, der bei der Auswertung der Dämpfungskurven in der Bestimmung des Dämpfungsdekrementes auftritt, in der Größenordnung von 0,5%, bei ungünstigen Fällen bis höchstens 1% beträgt.

Der Beschreibung und Analyse der Meßergebnisse sei eine Betrachtung des Dämpfungsverhaltens vorangestellt. In Abb. 2 a ist das logarithmische Dekrement als Funktion der Zeit beim Durchlaufen des Schmelzbereichs einer gleichmäßig erhitzten Probe dargestellt. Die zugehörigen Proben Temperaturen sind in Abb. 2 b über der gleichen Zeitachse aufgetragen.

Unterhalb des Schmelzpunktes verhält sich die Substanz naturgemäß als ein mit dem Pendelgefäß verbundener starrer Körper. Die Dämpfung ist infolgedessen klein. Sie setzt sich aus der Luftdämpfung und der durch die innere Reibung des Torsionsdrahtes verursachten Dämpfung zusammen.

Mit dem Beginn der Bildung flüssiger Substanz beim Schmelzen ist eine Zunahme der Dämpfung zu erwarten, und zwar nach Maßgabe der geometrischen Verhältnisse. Zur Dämpfung werden im wesentlichen nur solche Bereiche der Substanz beitragen, die längs des ganzen Zylinderumfanges flüssig sind. Mit dem Anwachsen dieses Flüssigkeitsquerschnitts nimmt die Dämpfung zu. Anschließend werden sich Teile der noch vorliegenden festen Substanz aus dem bisherigen festen Zusammenhang mit dem Pendelkörper lösen und teilweise mit der Flüssigkeit mitgeführt werden, was zu einer weiteren Erhöhung der Dämpfung beiträgt.

Ist ein fester Stoff in der Flüssigkeit in geringer Konzentration suspendiert, so gilt für das Gesamtsystem die Einsteinsche Beziehung

$$\eta = \eta_1 (1 + K c_v); \quad (5)$$

$\eta_1$  bedeutet die Viskosität des suspendierenden Mediums und  $c_v$  den relativen Volumenanteil des suspendierten Feststoffes.  $K$  ist ein Geometriefaktor. Für starre, kugelförmige, nicht solvatierte Teilchen ist  $K = 2,5$ . Gemäß dieser Beziehung wird die Dämpfung in einem entsprechenden Stadium des Schmelzprozesses diejenige übersteigen, die der Menge der gebildeten Schmelze mit vorgegebener Viskosität entspricht. Die Größe und Menge der mitgeführten Festkörperteile nimmt mit steigender Schmelzzeit ab. Die Dämpfung wird daher nach Durchlaufen eines Maximums abnehmen, solange noch feste Substanz in der Schmelze suspendiert ist oder – falls aus dem Festkörper nicht sofort die Gleichgewichtsschmelze ent-

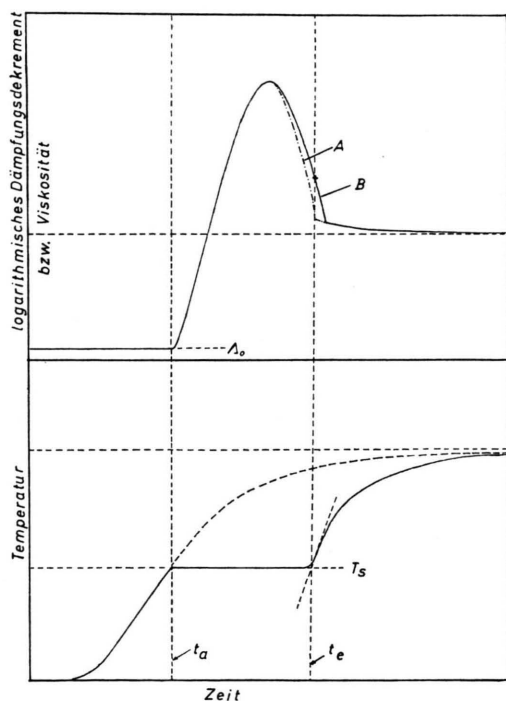


Abb. 2. Das zu erwartende Dämpfungsverhalten des Schwingtiegelviskosimeters beim Schmelzen eines reinen Stoffes. a) Dämpfung bzw. Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit. Teilkurve A bei fehlendem Nachschmelzeffekt, Teilkurve B bei vorhandenem; b) Temperatur der Probe als Funktion der Zeit.  $t_a$ =Beginn,  $t_e$ =Ende des Schmelzvorganges.



steht — solange noch Schmelze mit höherem Assoziationsgrad vorhanden ist.

Nach völligem Verschwinden der festen Phase ist schließlich bei weiterer Aufheizung der Schmelze eine normale, vergleichsweise schwache Abnahme der Viskosität gemäß der Gleichung von ANDRADE

$$\eta = \eta_0 \exp(Q/RT), \quad (6)$$

und damit eine weitere, relativ geringfügige Abnahme der Dämpfung des schwingenden Systems zu erwarten. In Gl. (6) bedeutet  $Q$  bekanntlich die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens,  $\eta_0$  die Viskositätskonstante und  $T$  die absolute Temperatur.

Analoges kann für den Abkühlungsvorgang gesagt werden. Die Dämpfung des schwingenden Systems wird solange leicht ansteigen, bis der Erstarrungsvorgang einsetzt. Je nach der beim Erstarrung auftretenden Verteilung von Festkörper und Schmelze wird ein mehr oder weniger deutliches Maximum der Dämpfung oder sofort ein Abfall eintreten, wenn die Erstarrung nicht durch homogene Keimbildung aus der Schmelze, sondern durch heterogene Keimbildung an den Wänden des Pendelgefäßes einsetzt.

Zwei Punkte beanspruchen ein besonderes Interesse, und zwar das Verhalten der Dämpfung im Zeitpunkt des Endes des Schmelzprozesses und das Verhalten unmittelbar vor dem Erreichen des Erstarrungspunktes beim Abkühlen. Insbesondere ist die Frage nach dem Auftreten einer Hysterese zwischen Aufheizungs- und Abkühlungsverhalten gestellt. Diese könnte z. B. darin bestehen (vgl. Abb. 2), daß ein Teil des Abfalls der Dämpfung in die Zeit nach der durch den Knickpunkt der Temperatur-Zeit-Kurve definierten Beendigung des Schmelzprozesses fällt. Auf diesen Punkt der Dämpfungs-Zeit-Kurve wird daher im folgenden besonders geachtet.

### 3. Versuchsergebnisse

#### a) Untersuchungen am Gallium

Als Probenmaterial diente hochreines Gallium, das 1 ppm Gesamtverunreinigungen enthielt. Die Dämpfungs-Zeit-Kurven wurden bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten aufgenommen, die am Ende des Schmelzprozesses der Substanz im Bereich zwischen 0,5 und 1,1 Grad/Min. lagen.

Abb. 3 enthält die Ergebnisse von zwei bei gleicher Erhitzungsgeschwindigkeit durchgeführten Ver-

suchen. Die Definition des Zeitpunktes, in dem der Schmelzvorgang mit Sicherheit zu Ende ist, wurde gemäß der Erläuterung in Abb. 2 vorgenommen und geht aus Abb. 3 unmittelbar hervor, das einen Ausschnitt der synchron aufgenommenen Temperatur-Zeit-Kurve enthält. Von den insgesamt 10 durchgeführten Versuchsreihen zeigen die Ergebnisse in 8 Fällen deutlich das Vorhandensein eines Nachschmelzeffektes. Die Dämpfung fällt hier in gewissem Umfang auch noch nach dem Zeitpunkt ab, der durch den Knick in der Temperatur-Zeit-Kurve festgelegt ist.

Der Abfall der Viskosität um den Betrag  $\Delta\eta$  (vgl. Abb. 3), der nach Beendigung des Schmelzprozesses eintritt, ist nach den vorliegenden Versuchsergebnissen von der Erhitzungsgeschwindigkeit praktisch unabhängig. Da die Neigung der abfallenden Kurvenäste jedoch von der Aufheizgeschwindigkeit abhängt, steigen die Zeiten  $\Delta t$ , in den der Nachschmelzeffekt auftritt, mit sinkender Erhitzungsgeschwindigkeit an. Das Temperaturintervall, in welchem der Nachschmelzeffekt auftritt, beträgt in allen diesen Fällen größenordnungsmäßig  $0,5^\circ$  oberhalb des Schmelzpunktes.

Zur Beantwortung der Frage nach der Reversibilität des Nachschmelzeffektes sind unmittelbar nach der im Verlauf der Erhitzung erfolgten Aufnahme der Dämpfungs-Zeit-Kurven auch Viskositätsmessungen während der anschließenden Abkühlung des Systems durchgeführt worden. Das in Abb. 4 wiedergegebene Dämpfungs-Zeit-Diagramm stellt ein typisches Beispiel für die gewonnenen Ergebnisse dar. Infolge der starken Unterkühlbarkeit von Gallium kann die Viskosität bis weit unter den Erstarrungspunkt von  $29,76^\circ\text{C}$  verfolgt werden. Andeutungen für einen „Vorerstarrungseffekt“, der sich in Analogie zum Nachschmelzeffekt hier in einem Anstieg der Viskosität vor dem Einsetzen der Kristallisation bemerkbar machen würde, konnten in keinem Fall gefunden werden.

Die nach vorausgegangener Unterkühlung eintretende Kristallisation des Galliums drückt sich in einem raschen Abfall der Dämpfung aus. Daraus kann geschlossen werden, daß die Verteilung flüssiger und fester Bereiche im Pendel beim Erstarrn anders ist als im Fall des Schmelzens. Nach diesem plötzlichen Abfall sinkt die Dämpfung des Pendels langsam weiter gegen den Wert hin ab, der bei Vorliegen ausschließlich fester Substanz im Pendelgefäß gegeben ist.

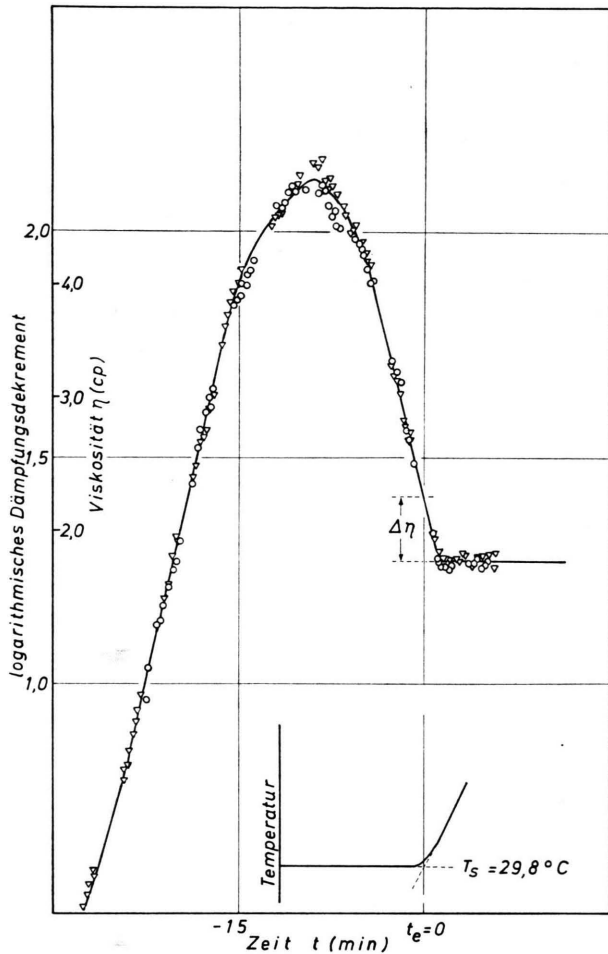


Abb. 3. Zum Schmelzverhalten des Galliums. Dämpfung der Pendelschwingung bzw. Viskosität des Galliums als Funktion der Zeit. Aufheizung.

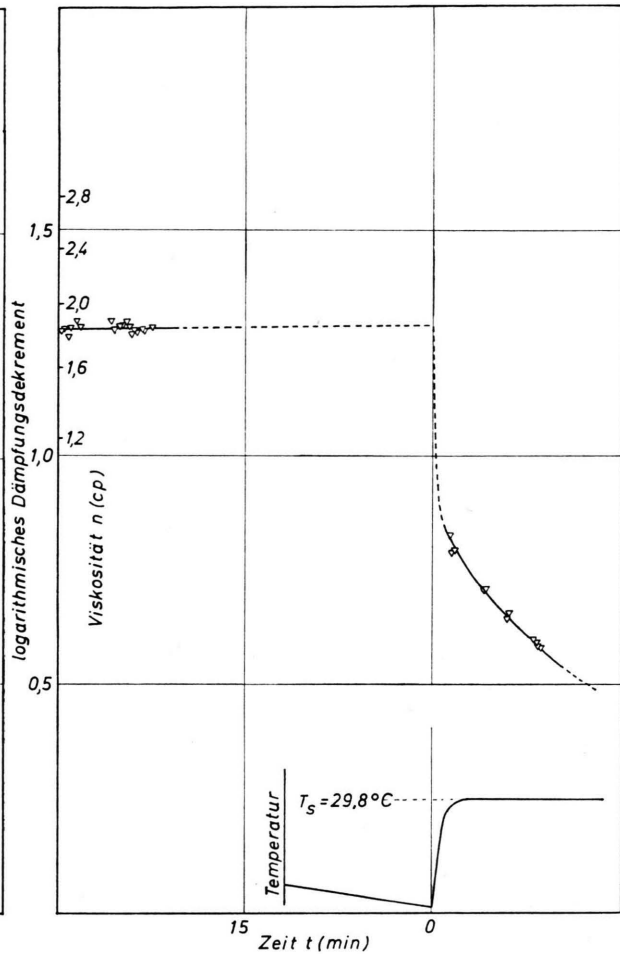
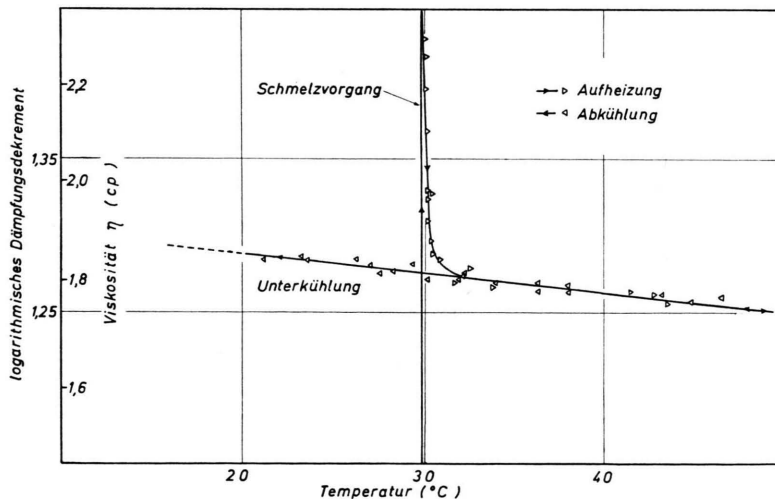


Abb. 4. Zum Erstarrungsverhalten des Galliums, Dämpfung der Pendelschwingung bzw. Viskosität des Galliums sowie Temperatur der Probe als Funktion der Zeit bei Abkühlung unter den Schmelzpunkt.



Die Irreversibilität des Nachschmelzeffektes ist insbesondere aus Abb. 5 deutlich ersichtlich, in der die Dämpfung bzw. die Viskosität als Funktion der Temperatur des Galliums wiedergegeben ist. Im Temperaturbereich oberhalb des Nachschmelzeffektes fallen die beim Erhitzen gewonnenen Punkte mit den im Verlaufe der Abkühlung erhaltenen gut zusammen. Die hier gefundene Temperaturabhängigkeit setzt sich auch in den

Abb. 5. Hysterese der Viskosität am Schmelzpunkt des Galliums.

Bereich der unterkühlten Schmelze hinein fort. Die Darstellung zeigt eindeutig, daß ein dem Nachschmelzeffekt analoger Vorerstarrungseffekt nicht vorhanden ist.

Unter Zugrundelegung der von WILSON<sup>12</sup> angegebenen Viskosität des flüssigen Galliums im Bereich der ungestörten Schmelze oberhalb des Schmelzpunktes folgt aus unseren Experimenten für die maximale durchschnittliche Abweichung der Viskosität am Schmelzpunkt ein Wert von  $\Delta\eta = 0,4$  Centipoise.

b) Untersuchung der intermetallischen Verbindung  $Hg_5Tl_2$

Die intermetallische Verbindung  $Hg_5Tl_2$  schmilzt bei  $14,5^\circ C$  (Schmelzpunktmaximum, vgl. HANSEN

und ANDERKO<sup>13</sup>). Analog wie beim Gallium wurde auch an dieser Verbindung der Schmelzvorgang viskosimetrisch verfolgt.

Zur Herstellung der Legierung dienten Thallium und Quecksilber mit einer Reinheit von mindestens 99,999%. Die Legierungsbestandteile wurden sehr genau eingewogen, um die zum Schmelzpunktmaximum gehörige Konzentration exakt zu treffen. Das Vorliegen der Legierung mit dem höchsten Schmelzpunkt wurde an Hand des Schmelzverhaltens nachgeprüft.

Ein typisches Ergebnis der viskosimetrischen Untersuchungen ist in Abb. 6 wiedergegeben. Abb. 7 gibt sämtliche in verschiedenen Versuchsreihen er-

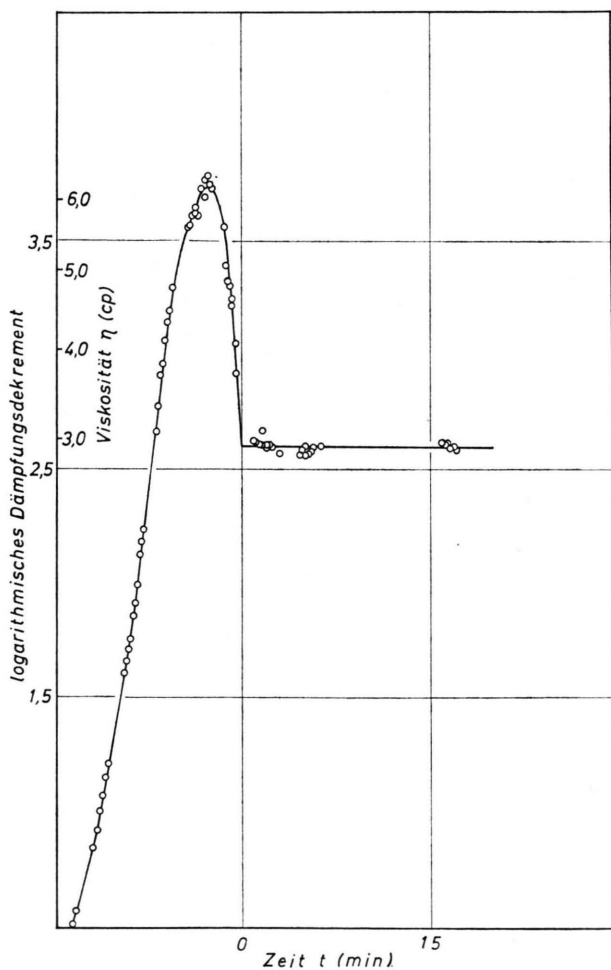


Abb. 6. Zum Schmelzverhalten der Verbindung  $Hg_5Tl_2$ . Dämpfung der Pendelschwingung bzw. Viskosität der Legierung  $Hg_5Tl_2$  als Funktion der Zeit.

<sup>12</sup> J. R. WILSON, Metallurg. Rev. 10, 381 [1965].

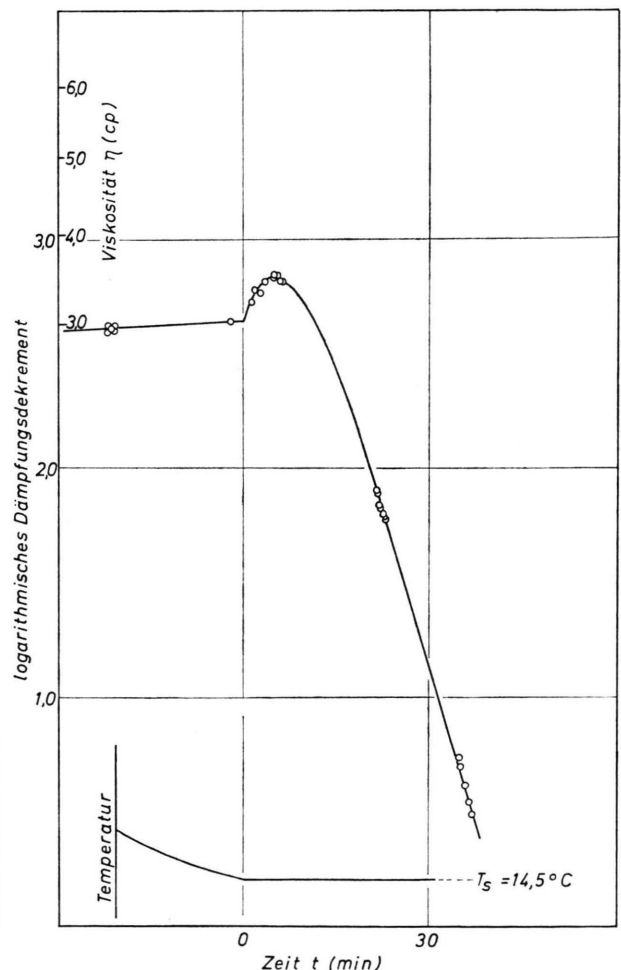


Abb. 8. Zum Erstarrungsverhalten der Verbindung  $Hg_5Tl_2$ . Dämpfung der Pendelschwingung bzw. Viskosität der Legierung  $Hg_5Tl_2$  beim Erstarren als Funktion der Zeit.

<sup>13</sup> M. HANSEN u. K. ANDERKO, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Comp., Inc., New York 1958.

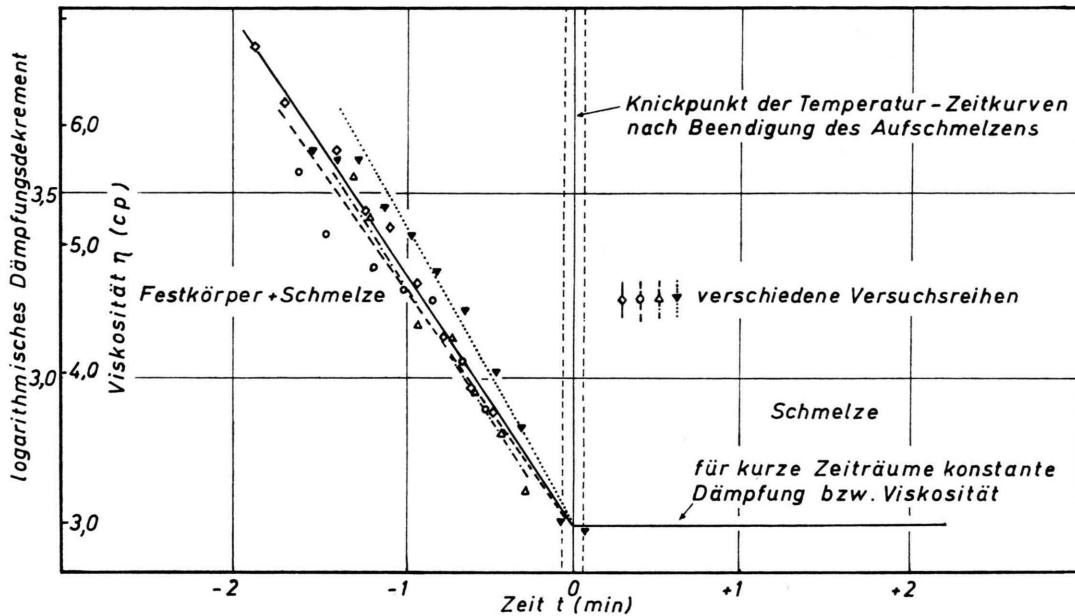


Abb. 7. Zeitliche Änderung der Viskosität in der Nähe des Endpunktes des Schmelzvorganges von  $\text{Hg}_5\text{Tl}_2$ .

haltenen Resultate in der Nähe des Endpunktes des Schmelzprozesses wieder.

Alle erhaltenen Kurven der Dämpfung bzw. der Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit verlaufen so, daß die Knickpunkte für Viskositäts-Zeit-Kurven und Temperatur-Zeit-Kurven am Ende des Aufschmelzens im Rahmen des zeitlichen und viskosimetrischen Auflösungsvermögens des Verfahrens zusammenfallen. Wie aus Abb. 7 ersichtlich, ist die durch gestrichelte Linien um den Punkt  $t=0$  eingezeichnete Fehlerbreite bei der Bestimmung des Knickpunktes in der Temperatur-Zeit-Kurve  $< \pm 10$  sec. Innerhalb dieses engen Zeitintervalles liegen auch alle Knickpunkte der Viskositäts-Zeit-Kurven. Ein Nachschmelzeffekt ist nicht nachweisbar.

Im Gegensatz zum Gallium läßt sich die Verbindung  $\text{Hg}_5\text{Tl}_2$  nicht merklich unterkühlen. Die beginnende Erstarrung drückt sich im Dämpfungs-Zeit-Diagramm durch ein ähnliches Verhalten aus wie es beim Aufschmelzvorgang gefunden wurde. Sofort nach Beginn der Erstarrung steigt die Dämpfung an. Sie durchläuft ein Maximum, das allerdings schwächer ausgeprägt ist als beim Aufschmelzen. Eine das normale Maß überschreitende Dämpfung vor Beginn der Kristallisation ist nicht festzustellen. Ein Vorerstarrungseffekt liegt demnach auch in diesem Falle nicht vor (vgl. Abb. 8).

Ergänzend zu den Viskositätsmessungen wurde die Dichteänderung beim Schmelzen der Verbindung  $\text{Hg}_5\text{Tl}_2$  ermittelt. Mit einer empfindlichen Auftriebmethode, bei der die in einem Gefäß befindliche Legierung in Wasser tauchte, konnte die Dichte im festen und flüssigen Zustand in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes bestimmt werden. Die Zahlenwerte lauten:

$$\left. \begin{array}{l} \rho(\text{flüssig}) = 12,957 \text{ g/cm}^3 \\ \rho(\text{fest}) = 13,094 \text{ g/cm}^3 \end{array} \right\} \text{ bei } 14,5^\circ \text{C.}$$

Beim Schmelzen nimmt demnach die Dichte um 1,1% ab.

#### 4. Diskussion

Die viskosimetrischen Untersuchungen am Gallium und die früher<sup>2</sup> durchgeführte Analyse des thermischen Verhaltens beim Schmelzen einiger hochreiner Metalle zeigen, daß der Schmelzprozeß vor allem bei Halb- und Metametalen nicht mit dem Zusammenbrechen der Struktur des Kristallgitters beendet ist. Vielmehr schließt sich eine weitere Reaktion an, die sowohl viskosimetrisch als auch thermisch nachweisbar ist. Eine unmittelbare Korrelation zwischen dem thermischen und dem viskosimetrischen Nachschmelzeffekt ist in quantitativer Hinsicht zur Zeit noch mit einigen Schwierigkeiten verbunden.

In diesem Zusammenhang sei zunächst bemerkt, daß das Vorhandensein des thermischen Nach-



schmelzeffektes naturgemäß die exakte Bestimmung des Endpunktes des Schmelzvorganges beeinträchtigt, dessen Kenntnis für die Feststellung des viskosimetrischen Nachschmelzeffektes notwendige Voraussetzung ist. Die Konstruktion des Knickpunktes in der Temperatur-Zeit-Kurve in Abb. 2 entspricht einer Tangentenkonstruktion an die Temperaturdifferenz-Zeit-Kurve der Differential-Thermoanalyse. Der so definierte Zeitpunkt des Schmelzenden ist immer etwas später als derjenige, der sich aus dem Maximum der Erhitzungskurve der Differential-Thermoanalyse ergibt (vgl. <sup>2</sup>). Der Fehler, den man dabei in der Bestimmung des Schmelzenden macht, wirkt sich so aus, daß der Bereich des Nachschmelzeffektes scheinbar eingengt wird. Dieser Bereich und die damit zusammenhängende Viskositätsüberhöhung nach dem Schmelzen werden daher in Wirklichkeit größer sein als von uns ermittelt. Beim  $\text{Hg}_5\text{Ti}_2$  fallen diese Schwierigkeiten infolge des Fehlens eines merklichen thermisch und viskosimetrisch nachweisbaren Nachschmelzeffektes fort.

Wie bereits eingangs erwähnt, liegt es nahe, zur Deutung des Nachschmelzeffektes anzunehmen, daß beim Auflösen des Gitterzusammenhangs beim Schmelzen primär größere Atomaggregate entstehen, die erst allmählich in die Struktur der Gleichgewichtsschmelze übergehen. Das muß naturgemäß mit einer erhöhten Viskosität und mit einer Wärmeabsorption auch nach dem Zeitpunkt, in dem das gesamte Kristallgitter zerstört ist, verbunden sein. Mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse kann, wie bereits dargelegt <sup>2</sup>, der Anteil des Nachschmelzeffektes an der gesamten Schmelzenthalpie des Metalls abgeschätzt werden. Er beträgt beim Gallium nach früheren Messungen größenordnungsmäßig 7%, nach von uns durchgeführten neueren, genaueren Untersuchungen lediglich etwa 3%. Ein entsprechender Anteil der Schmelze sollte demgemäß im Endpunkt des Schmelzprozesses in Form von Atomaggregaten vorliegen.

Auch aus der überhöhten Viskosität der primär aus dem Kristall entstehenden Gallium-Schmelze gegenüber derjenigen der Gleichgewichtsschmelze kann der Clusteranteil abgeschätzt werden. Unter der Annahme, daß diese überhöhte Viskosität durch kugelförmige Atomassoziate verursacht ist, ergibt sich gemäß der Einsteinschen Beziehung (5) ein Clustergehalt von 10%. Er liegt in einer ähnlichen Größenordnung wie der aus thermischen Untersuchungen erhaltene Wert. Der Unterschied um den Faktor 3 könnte auf eine Abweichung der Cluster von der

Kugelgestalt und eine Wechselwirkung mit der Restschmelze in der Clusteroberfläche zurückzuführen sein.

Ein Vergleich mit in der Literatur vorliegenden Viskositätsmessungen ist kaum möglich, da bisher praktisch keine ähnlichen Untersuchungen in der Nähe des Schmelzpunktes vorgenommen wurden. Wenigstens in gewisser Hinsicht sind die Untersuchungen von CAVALIER <sup>11</sup> und YAO und KONDIĆ <sup>14</sup> mit unseren Ergebnissen vergleichbar.

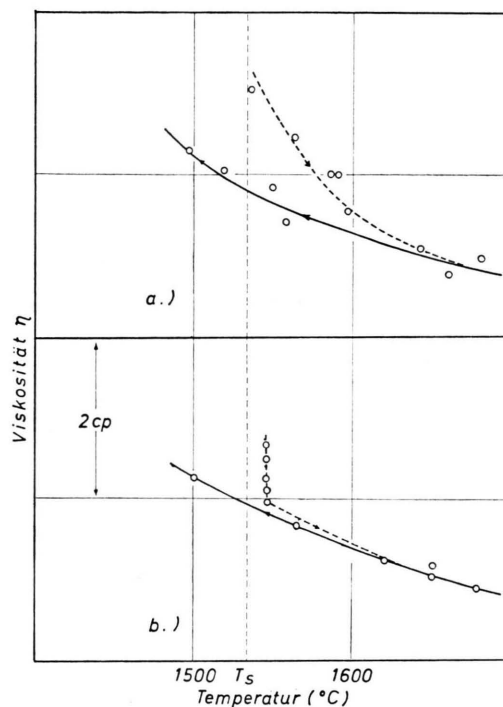


Abb. 9. Hysteresis der Viskosität des Eisens am Schmelzpunkt (nach CAVALIER <sup>11</sup>). a) Bei rascher Erhitzung nach dem Schmelzen; b) Bei isothermem Verweilen der Schmelze für 3 bis 4 h knapp oberhalb des Schmelzpunktes und anschließendem Erhitzen.

CAVALIER <sup>11</sup> hat u. a. Viskositätsmessungen an Eisen und Kobalt oberhalb der jeweiligen Schmelzpunkte durchgeführt. Für den Fall des Eisens gibt Abb. 9 die gefundenen Resultate wieder. Nach dem Schmelzen sinkt die Viskosität beim weiteren Erhitzen der frisch entstandenen Schmelze in einem sehr großen Temperaturbereich auf einen Gleichgewichtswert des flüssigen Eisens ab. Erst dann folgt die Viskosität bei noch weiterer Temperatursteigerung und schließlich auch beim Abkühlen bis weit

<sup>14</sup> T. P. YAO u. V. KONDIĆ, J. Inst. Met. **81**, 17 [1952].

unter den Eisenschmelzpunkt in seiner Temperaturabhängigkeit der Andrade-Gleichung. Der Viskositätsunterschied beträgt am Schmelzpunkt etwa  $\Delta\eta = 1$  cp. Er liegt in der Größenordnung der analogen, von uns gefundenen Differenz beim Gallium. In einem isothermen Versuch wenig oberhalb des Schmelzpunktes konnte CAVALIER<sup>11</sup> zeigen (vgl. Abb. 9 b), daß die Schmelze erst nach etwa 3 bis 4 Stunden den Gleichgewichtswert annimmt. Bei Betrachtung der im flüssigen Eisen stattfindenden Transportphänomene erscheint diese Zeit viel zu lang zu sein, um sie einer Dissoziation kleiner Atomaggregate zuzuordnen zu können. Möglicherweise handelt es sich hier um die Auflösung von Spuren von Karbiden, die bei den sehr schwierigen experimentellen Bedingungen leicht eingeschleppt werden können.

YAO und KONDIĆ<sup>14</sup> haben beim Abkühlen der geschmolzenen Metalle Zinn und Zink in Annäherung an den Schmelzpunkt eine zunehmende Abweichung der Viskosität von der Andrade-Gleichung gefunden. Dies würde also den Fall eines sog. Vorerstarrungseffekts darstellen. Spätere eingehende Untersuchungen von CAVALIER<sup>11</sup> am Zinn haben eine strenge Befolgung des Gesetzes von Andrade bis in den Bereich der unterkühlten Schmelze hinein erwiesen. Desgleichen hat CAVALIER<sup>11</sup> am Beispiel des Kupfers zeigen können, daß ein Vorerstarrungseffekt nicht vorhanden ist. Es sei bemerkt, daß auch unsere früheren thermischen Untersuchungen am Zinn keine Hinweise für einen solchen Effekt vor dem Erstarren geliefert haben<sup>2</sup>. Das gleiche gilt auch für alle anderen von uns früher untersuchten Metalle und ebenso für die intermetallische Verbindung  $\text{Hg}_5\text{Ti}_2$ . Ferner zeigen auch unsere viskosimetrischen Untersuchungen, daß in den bisher betrachteten Fällen ein Vorerstarrungseffekt nicht vorhanden ist.

Bereits bei der thermischen Untersuchung des Schmelzprozesses war die Tendenz zu erkennen, daß ein beträchtlicher Nachschmelzeffekt lediglich bei Halb- und Metametallen auftritt. In welchem Ausmaß sich Bindungs- und Strukturverhältnisse auf den Übergang fest-flüssig auswirken, zeigt auch die Gegenüberstellung der Untersuchungsergebnisse am Gallium und an der intermetallischen Verbindung  $\text{Hg}_5\text{Ti}_2$ . Das Fehlen eines viskosimetrisch nachweisbaren Nachschmelzeffektes im Falle der Quecksilber-Thallium-Verbindung hängt zweifellos damit zusammen, daß hier die feste Substanz eine hochsymmetrische Gitterstruktur (kubisch-flächenzentriert) besitzt und offenbar metallische Bindungen sowohl

im festen als auch im flüssigen Zustand dominieren. Daß keine bemerkenswerte Änderung der Bindungsverhältnisse beim Übergang fest-flüssig eintritt, deutet sich auch in der Volumenzunahme beim Schmelzen an, die zwar kleiner als beispielsweise diejenige der Alkalimetalle ist, aber doch in der gleichen Größenordnung wie diese liegt. Immerhin ist das Vorzeichen der Dichteänderung in Übereinstimmung mit dem entsprechenden Verhalten der echten Metalle. Das Volumen des Galliums nimmt hingegen beim Schmelzen um 2,7% ab – ein Zeichen für den Abbau im Kristallgitter vorhandener kovalenter Bindungsanteile und die dadurch bedingte dichtere Packung der Atome im flüssigen Zustand.

Die Resultate einer theoretischen Behandlung des Schmelzprozesses sind zur Zeit noch wenig befriedigend. Bisher wurden mehrere Modellvorstellungen entwickelt, die sich gegenseitig teilweise widersprechen. Alle Theorien des Schmelzens müssen der Tatsache Rechnung tragen, daß sich die meisten physikalischen Eigenschaften wie die Dichte, der thermische Ausdehnungskoeffizient, die Kompressibilität, die spezifische Wärme, die Entropie, der elektrische Widerstand und die magnetische Suszeptibilität beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustand nicht stark, d. h. nicht um Größenordnungen und sogar meist nur um 10% ändern, ganz im Gegensatz zum Verhalten dieser Größen beim Verdampfen. Nur wenige Eigenschaften ändern sich stark, darunter in erster Linie die Schubfestigkeit bzw. die Viskosität und der Ordnungsgrad. Die große Änderung dieser Eigenschaften oder eng mit ihnen verknüpfter anderer bildet den Ausgangspunkt für die meisten Schmelztheorien.

Die von LINDEMANN<sup>15</sup> entwickelte Schwingungstheorie des Schmelzvorganges, wonach mit steigender Temperatur die Schwingungsamplituden der um ihre Gitterplätze oszillierenden Atome zunehmen, bis sie einen kritischen Wert erreichen und die Gitterordnung zusammenbricht, bereitet nach Einführung des Debyeschen Frequenzspektrums und nach Berücksichtigung nichtharmonischer Schwingungen bei konkreten Berechnungen erhebliche Schwierigkeiten. Nach BORELIUS<sup>16</sup> sind neben Gitterschwingungen auch Strukturänderungen beim Schmelzprozeß zu berücksichtigen, und zwar analog der Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen in Mischkristallen. LEN-

<sup>15</sup> F. A. LINDEMANN, Phys. Z. **11**, 609 [1910].

<sup>16</sup> G. BORELIUS, Ark. Fys. **6**, 191 [1952]; **11**, 217 [1956].

NARD-JONES und DEVONSHIRE<sup>17</sup>, führen den Zusammenbruch der Fernordnung beim Schmelzen auf die Bildung von Leerstellen zurück. SIOL<sup>18</sup> hat ein Versetzungsmodell des Schmelzvorganges entwickelt, wonach der großen Änderung der Viskosität bzw. des Schubmoduls beim Schmelzen Rechnung getragen werden soll. Während die erstgenannten Theorien keine weitgehenden Aussagen über das Schmelzverhalten von Metallen ermöglichen, gestattet es die Theorie von SIOL<sup>18</sup>, Schmelztemperaturen sowie Entropiedifferenzen und Volumendifferenzen am Schmelzpunkt für einige echte Metalle in teilweise ausgezeichnete Übereinstimmung mit experimentell gewonnenen Daten allein aus dem elastischen und plastischen Verhalten des kristallinen Festkörpers zu berechnen. Auch für die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Irgendein Hinweis auf ein von der Andrade-Gleichung abweichendes Viskositätsverhalten in der Nähe des Schmelzpunktes läßt sich aus der Theorie nicht entnehmen.

Für eine weiterreichende, auch die Halbmetalle einschließende Klärung der Verhältnisse in der primär aus dem Kristall entstehenden Schmelze, insbesondere hinsichtlich des Zusammenhanges der Größe des Nachschmelzeffektes mit der Änderung des Bindungscharakters beim Schmelzen sind zweifellos noch erhebliche Verfeinerungen der bisherigen Vorstellungen erforderlich. Eine Ausweitung viskosimetrischer und thermischer Untersuchungen des Schmelzvorganges auf weitere Metalle und Halbmetalle könnte dafür möglicherweise eine nützliche Basis liefern.

Herrn Prof. Dr. TH. HEUMANN danken wir für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit. — Die Untersuchungen wurden durch das Land Nordrhein-Westfalen — Landesamt für Forschung — unterstützt. Für die Bereitstellung der Forschungsmittel möchten wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen. Desgleichen danken wir der Schweizerischen Aluminium AG, Neuhäusen am Rheinfall, für das zur Verfügung gestellte Gallium.

<sup>17</sup> J. E. LENNARD-JONES u. A. F. DEVONSHIRE, Proc. Roy. Soc. London A **169**, 317 [1939]; A **170**, 464 [1939].

<sup>18</sup> M. SIOL, Z. Physik **164**, 93 [1961].