

# Röntgenbeugungsuntersuchungen an Eisen, Kobalt und Nickel im flüssigen Zustand

NORBERT SCHMITZ-PRANGHE und RUDOLF KOHLHAAS

Abteilung für Metallphysik

im II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln

(Z. Naturforsch. 25 a, 1752—1754 [1970]; eingeg. am 10. September 1970)

Im Rahmen von Untersuchungen der spezifischen Wärme<sup>1</sup>, der magnetischen Suszeptibilität<sup>2</sup> und der thermischen Ausdehnung<sup>3</sup> der Übergangselemente Eisen, Kobalt und Nickel im festen und flüssigen Zustand ist zur Deutung der Eigenschaftsänderungen beim Übergang fest-flüssig die Kenntnis der Atomanordnung im flüssigen Zustand von grundlegender Bedeutung.

In diesem Zusammenhang soll über röntgenographische Untersuchungen der Atomverteilung von geschmolzenem Eisen, Kobalt und Nickel berichtet werden.

Die Versuchsanordnung, welche an anderer Stelle<sup>4</sup> noch ausführlicher vorgestellt wird, besteht aus einer Hochtemperatur-Vakuumkammer mit einer neuartigen Ofenkonstruktion als Zusatz zu einem Philips-Vertikalgoniometer, welche Temperaturen von 1600 °C zu erreichen erlaubt. Die Messungen erfolgten nach dem Reflexionsverfahren unter verschiedenen Einfallswinkeln von MoK $\alpha$ -Strahlung auf die Probe. Die gebeugte Strahlung wurde schrittweise in einem Winkelbereich von

$$s = \frac{4\pi \sin \Theta}{\lambda} = 1,8 \text{ bis } s_{\max} = 12,5$$

unter Zwischenschaltung eines Kristallmonochromators mit einem Szintillationszählrohr gemessen.

Die Proben konnten unter Reinsthelium als Schutzgas in Tiegeln aus reinstem Aluminiumoxyd mit den Abmessungen 40 × 30 × 5 mm<sup>3</sup> aufgeschmolzen werden. Durch diese Probengröße ließ sich im bestrahlten Bereich eine ausreichend ebene Oberfläche, die optisch justiert wurde, erzielen. Die Probentemperatur wurde mit PtRh-El 18 und WRe-Thermoelementen bestimmt. Die untersuchten Proben hatten folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozent:

**Fe:** 99,98; 0,003 Si; 0,004 C; 0,003 S; 0,001 P; 0,003 O; < 0,001 Al; < 0,001 Mn; 0,001 N.

**Co:** 99,92; 0,003 C; 0,003 O; 0,012 Ni; 0,05 Fe; < 0,010 Si; 0,003 Cu; < 0,001 Mn; 0,001 S; < 0,001 Pb; < 0,0005 N.

**Ni:** 99,9; 0,01 Fe; 0,001 Si, Mg und CaO (Carbonylnickel C).

Die Auswertung der gemessenen winkelabhängigen Intensität der gebeugten Röntgen-Strahlung zur Bestimmung der Atomverteilungskurve (AVK) führt nach Ansätzen von ZERNICKE und PRINS<sup>5</sup>, DEBYE und MENCKE<sup>6</sup> sowie WARREN und GINGRICH<sup>7</sup> auf die Beziehung:

$$4\pi r^2 \varrho(r) = 4\pi r^2 \varrho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s \cdot i(s) \sin(sr) ds. \quad (1)$$

Dabei ist die AVK  $4\pi r^2 \varrho(r)$  so definiert, daß  $4\pi r^2 \varrho(r) dr$  mit  $\varrho(r)$  als Atomdichtefunktion die Zahl der Atome, die sich im Mittel im Abstand zwischen  $r$  und  $r+dr$  von einem Bezugsatom aufhalten, angibt. Weiter bedeuten  $\varrho_0$  die mittlere Atomdichte (aus der makroskopischen Dichte bestimmbar),  $s = (4\pi \sin \Theta)/\lambda$  mit dem Beugungswinkel  $\Theta$  und der Wellenlänge  $\lambda$  der Primärstrahlung und

$$i(s) = \frac{I_{\text{e.e.}}^{\text{koh.}}(s)}{f^2(s)} - 1 = \frac{I_N}{N f^2(s)} - 1. \quad (2)$$

$I_N$  ist die von  $N$  Atomen kohärent gestreute und auf das Streuvermögen eines Elektrons normierte Intensität und  $f(s)$  der Atomformfaktor des untersuchten Elements.

Zur Bestimmung der Funktion  $I_{\text{e.e.}}^{\text{koh.}}(s)$  müssen die gemessenen Intensitätswerte  $I_{\text{gem.}}(s)$  zunächst bezüglich Absorption und Polarisation korrigiert ( $I_{\text{kor.}}$ ) und dann mittels der Beziehung

$$I_{\text{e.e.}}^{\text{koh.}}(s) = \beta I_{\text{kor.}}(s) - I_{\text{e.e.}}^{\text{ink.}}(s) \quad (3)$$

mit einem aus den gebräuchlichen Verfahren<sup>8-10</sup> gemittelten Normierungsfaktor  $\beta$  und der aus Tabellen<sup>11</sup> entnommenen inkohärenten Compton-Streuintensität  $I_{\text{e.e.}}^{\text{ink.}}$  in elektronischen Einheiten normiert werden.

Mit Hilfe der Atomformfaktorwerte  $f(s)$ , die einer Arbeit von CROMER und MANN<sup>12</sup> entnommen und bezüglich anomaler Dispersion nach Angaben von CROMER<sup>13</sup> korrigiert wurden, konnte die Funktion  $i(s)$  nach Gl. (2) bestimmt werden. Damit wurden die Atomverteilungskurven nach Gl. (1) berechnet.

Abb. 1 zeigt die erhaltenen Ergebnisse der AVK von Eisen, Kobalt und Nickel. Die Meßtemperaturen betrugen im einzelnen 1550 °C bei Eisen, 1505 °C bei Kobalt und 1490 °C bei Nickel (jeweils  $\pm 5$  °C). Als Werte der makroskopischen Dichte wurden für Eisen

Sonderdruckanforderungen an Dipl.-Phys. N. SCHMITZ-PRANGHE, Abteilung für Metallphysik im II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln, D-5000 Köln 41, Universitätsstraße 14.

<sup>1</sup> O. VOLLMER, R. KOHLHAAS u. M. BRAUN, Z. Naturforsch. 21 a, 181 [1966].

<sup>2</sup> R. KOHLHAAS, Arch. Eisenhüttenwesen 36, 437 [1965].

<sup>3</sup> R. KOHLHAAS, Ph. DÜNNER u. N. SCHMITZ-PRANGHE, Z. Angew. Phys. 23, 245 [1967].

<sup>4</sup> N. SCHMITZ-PRANGHE, Dissertation, Universität Köln, demnächst.

<sup>5</sup> F. ZERNICKE u. J. PRINS, Z. Phys. 41, 184 [1927].

<sup>6</sup> P. DEBYE u. H. MENCKE, Phys. Z. 31, 797 [1930].

<sup>7</sup> B. E. WARREN u. N. S. GINGRICH, Phys. Rev. 46, 368 [1934]; — B. E. WARREN, J. Appl. Phys. 8, 645 [1937].

<sup>8</sup> N. S. GINGRICH, Rev. Mod. Phys. 15, 90 [1943].

<sup>9</sup> J. KROGH-MOE, Acta Cryst. 9, 951 [1956].

<sup>10</sup> N. NORMAN, Acta Cryst. 10, 370 [1957].

<sup>11</sup> K. SAGEL, Tabellen zur Röntgen-Strukturanalyse, Springer-Verlag, Berlin 1958.

<sup>12</sup> D. T. CROMER u. B. MANN, Report LA-3816, USAEC.

<sup>13</sup> D. T. CROMER, Acta Cryst. 18, 17 [1965].

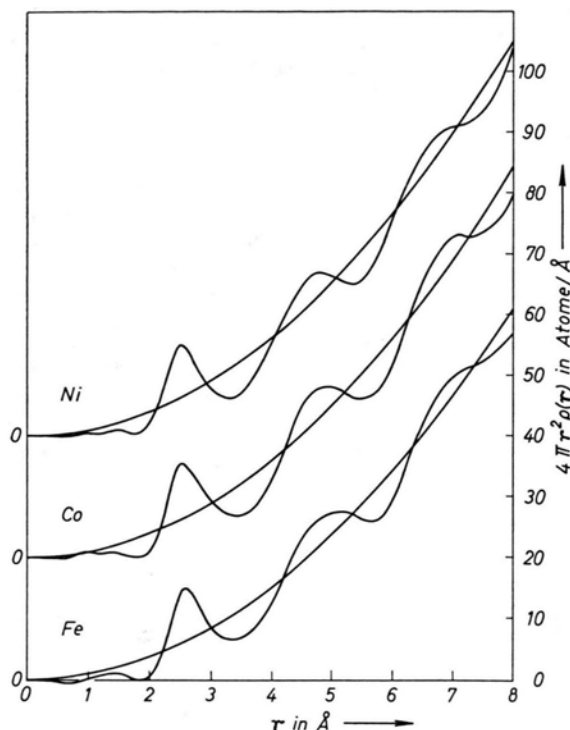


Abb. 1. Atomverteilungskurven von Eisen, Kobalt und Nickel im flüssigen Zustand.

nach <sup>14</sup> 7,01 g/cm<sup>3</sup>, für Kobalt 7,75 g/cm<sup>3</sup> nach <sup>15</sup> und für Nickel 7,82 g/cm<sup>3</sup> nach <sup>16</sup> verwendet.

Die AVK-Kurven zeigen deutlich ein durch die Koordination nächster Nachbarn bestimmtes ausgeprägtes 1. Maximum, welches von breiteren in der Amplitude abnehmenden Maxima weiterer Nachbarn gefolgt wird. Oberhalb eines Abstandes von etwa 10 Å vom Bezugsatom ist die AVK praktisch durch die mittlere Atomdichte  $\rho_0$  bestimmt.

Die wesentlichen Bestimmungsstücke der Kurven, nämlich der häufigste Abstand benachbarter Atome  $r_1$  und die Zahl nächster Nachbarn  $N_1$ , welche gegeben ist durch die Fläche unter dem 1. Maximum der AVK,

sind in Tab. 1 angegeben. Dabei wurde die Koordinationszahl  $N_1$  nach verschiedenen Methoden bestimmt:

1. Bestimmung der Fläche des symmetrischen Anteils des 1. Maximums der AVK.
2. Bestimmung der Fläche bis zum 1. Minimum der AVK.

Das sind die bezüglich der praktischen Berechnung verlässlichsten Methoden. Es ist allerdings zu beachten, daß Methode 2 wegen auftretender Abbruchfehler, die das erste Minimum der AVK beeinflussen können, mit einem größeren Fehler behaftet ist als Methode 1.

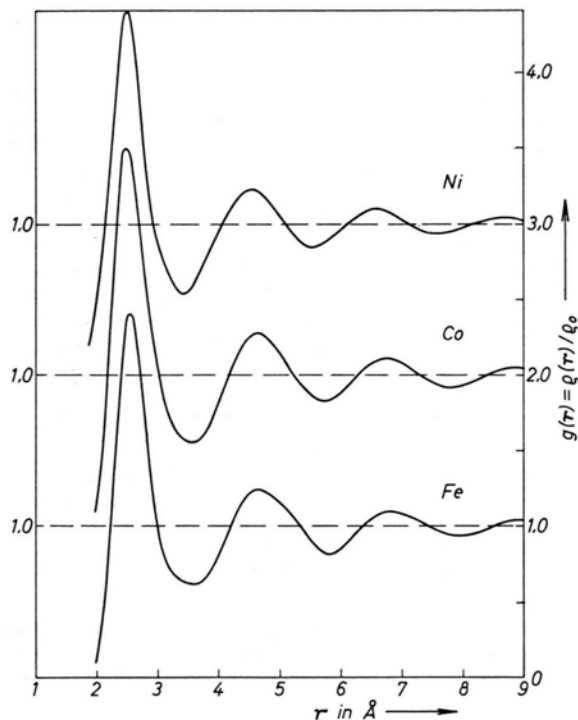


Abb. 2. Paarverteilungsfunktion  $g(r) = \rho(r)/\rho_0$  von Eisen, Kobalt und Nickel im flüssigen Zustand.

In Abb. 2 sind die durch  $g(r) = \rho(r)/\rho_0$  definierten Paarverteilungsfunktionen, die aus der AVK ermittelt

	AVK: $r_1$ in Å	Gitterparameter in Å bei $T_S$ nach <sup>3</sup>	$g(r) : r_1$ in Å	Goldschmidt- Radius für 12er-Koordina- tion nach <sup>17</sup>	$N_1$ in Atomen	
					Methode 1	Methode 2
Eisen	$2,58 \pm 0,02$	$\gamma: 2,61$ (extrapol.) $\delta: 2,55$	2,52	2,55	9,2	11,6
Kobalt	$2,55 \pm 0,02$	2,57	2,48	2,51	9,3	12,7
Nickel	$2,53 \pm 0,02$	2,56	2,47	2,50	9,1	12,6

Tab. 1. Häufigster und wahrscheinlichster Abstand nächster Nachbarn und Koordinationszahl von flüssigem Eisen, Kobalt und Nickel.

<sup>14</sup> L. D. LUCAS, Mem. Sci. Rev. Met. **61**, 97 [1964]; C. R. Acad. Sci. Paris **250**, 1850 [1960].

<sup>15</sup> M. G. FROBERG u. R. WEBER, Arch. Eisenhüttenwesen **35**, 877 [1964].

<sup>16</sup> A. A. VERTMAN, A. M. SAMARIN u. E. S. FILIPPOV, Soviet Phys.-Dokl. **9**, 233 [1964].

wurden, dargestellt. Diese auch als Wahrscheinlichkeitsfunktion bezeichnete Funktion  $g(r)$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Atom im Abstand  $r$  von einem Ursprungsatom zu finden, und ist für große  $r$  auf die Wahrscheinlichkeit 1 normiert. Die beobachteten Oszillationen mit abnehmender Amplitude um den Wert 1 sind dadurch bedingt, daß, wie bereits oben erwähnt, ab einem gewissen Abstand vom Bezugspunkt (hier ungefähr 10 Å) der Einfluß der vorhandenen Nahordnung abgeklungen ist und die örtliche Dichte  $\rho(r)$  gleich der mittleren Atomdichte  $\rho_0$  ist.

Durch die Normierung auf  $\rho_0$  lassen sich in der  $g(r)$ -Darstellung die Lagen der Maxima und Minima besser bestimmen. Die Werte des wahrscheinlichsten Abstandes nächster Nachbarn  $r_1$  sind ebenfalls in Tab. 1 angegeben. Wie daraus ersichtlich, nehmen die Werte für den wahrscheinlichsten Abstand nächster Nachbarn  $r_1$  vom Eisen über Kobalt zum Nickel hin ab, wie auch die mit angegebenen Werte des Goldschmidt-Radius für 12er-Koordination. Die Koordinationszahlen  $N_1$ , für die die Werte nach Methode 1 eine untere Schranke und diejenigen nach Methode 2 eine obere Schranke darstellen dürften, liegen nach dieser Vorstellung etwa zwischen 10 und 11. Das ist gleichbedeutend mit einer Abnahme der Packungsdichte beim Schmelzen bei den in kristallinem Zustand dicht gepackten Elementen Kobalt und Nickel und einer Zunahme bei Eisen gegenüber der  $\delta$ -Phase.

Ein Vergleich der  $r_1$ -Werte in flüssigem Zustand mit den Gitterparameterwerten in Schmelzpunktnähe zeigt, daß die Abstände nächster Nachbarn beim Schmelzen abnehmen, sofern man auch beim Eisen die extrapolierte dicht-gepackte  $\gamma$ -Phase zugrunde legt. Dieser die Dichte erhöhende Effekt wird jedoch durch die Abnahme der Koordinationszahl überkompensiert, so daß

effektiv, wie aus makroskopischen Dichtemessungen bekannt, eine Dichteabnahme beim Übergang fest – flüssig auftritt. Alle drei untersuchten Metalle zeigen eine sehr ähnliche Atomverteilung im flüssigen Zustand, die sich nur geringfügig durch die Lage der bevorzugten Atomabstände und kleine Abweichungen der Kurvenform unterscheidet.

Ein Vergleich mit Ergebnissen von RUPPERSBERG und SEEMANN<sup>18</sup> für Eisen [ $r_1=2,52$  Å;  $N_1=8,2$  Atome (Methode 1)] zeigt, daß die eigenen Werte etwas höher liegen. Dagegen zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Neutronenbeugungsuntersuchungen von WASEDA und SUZUKI<sup>19</sup> [ $r_1=2,58$  Å;  $N_1=9,6$  Atome (Mittelwert)]. Bei Nickel liegen neuere Ergebnisse einer Neutronenbeugungsuntersuchung ebenfalls von WASEDA und Mitarbeitern<sup>20</sup> bei 1500 °C vor. Der Wert für  $r_1=2,52$  Å und die Angaben über die Koordinationszahl von 9,4 Atomen (Methode 1) stimmen gut mit den eigenen Daten überein. An Kobalt sind uns bisher keine Untersuchungen bekannt.

Über eine zusammenfassende Interpretation unter Einbezug von Ergebnissen an ausgewählten Eisenlegierungen, insbesondere im Hinblick auf Untersuchungen der Frage, ob ein Strukturzusammenhang fest – flüssig beim Eisen besteht, wird an anderer Stelle<sup>4</sup> berichtet werden.

Herrn Prof. Dr. C. N. J. WAGNER, Yale University, New Haven, danken wir für wertvolle Angaben zur maschinellen Auswertung der Meßdaten. In dankenswerter Weise stellte uns Herr Dr. A. HOFFMANN, Fried. Krupp GmbH, Essen, Eisen- und Kobalt-Probenmaterial zur Verfügung. Dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sei an dieser Stelle für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sach- und Personalmittel gedankt.

<sup>17</sup> W. H. HUME-ROTHERY u. G. V. RAYNOR, *The Structure of Metals and Alloys*, The Institute of Metals, London 1956.

<sup>18</sup> H. RUPPERSBERG u. H. J. SEEMANN, *Z. Naturforsch.* **21 a**, 820 [1966].

<sup>19</sup> Y. WASEDA u. K. SUZUKI, *Phys. Stat. Sol.* **39**, 669 [1970].

<sup>20</sup> Y. WASEDA, K. SUZUKI, S. TAMAKI u. S. TAKEUCHI, *Phys. Stat. Sol.* **39**, 181 [1970].