

Methode zur quantitativen Auswertung der Röntgen-Kleinwinkelstreukurven von geschmolzenen binären Legierungen*

SIEGFRIED STEEB **

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Sondermetalle,
Stuttgart, Westdeutschland

(Z. Naturforsch. 25 a, 740—748 [1970]; eingegangen am 30. Januar 1970)

A method is given for calculating from the absolute intensities of the X-Ray small angle scattering the concentration and atomic composition of clusters in binary molten alloys. For the alloy with 30 a/o Sn and 70 a/o Al it is shown that at least two models exist. A decision between these two models cannot be given at the moment.

First model: Particles consist of tin atoms only. Mean particle distance 28 to 36 Å. Diameter of particles 10 Å. Density 6.5 g/cm³. Particle concentration in the melt 2.42 a/o. Mean atomic weight of the matrix atoms 52.89. Density of matrix 3.97 g/cm³. 28.27 a/o of the matrix consist of Sn, 71.73 a/o of Al. 27.58 a/o of the Sn is contained in the matrix.

This model is in agreement with the measured increase of cluster diameter with increasing tin concentration.

Second model: Particles consist of Al atoms only. Mean particle distance 18 to 23 Å. Diameter of particles 10 Å. Particle density 2.37 g/cm³. Particle concentration in the melt 7.56 a/o. Mean atomic weight of the matrix atoms 56.74. Density of matrix 4.17 g/cm³. 32.45 a/o of the matrix consist of Sn, 67.55 a/o of Al. 62.44 a/o of the Al is contained in the matrix.

This model is in agreement with the phase diagram. In this case, the Al-clusters would be pre-formed nuclei in the melt which lead to primary precipitation of pure aluminum during the solidification process.

I. Einleitung

In einer früheren Arbeit¹ wurde der apparative Aufbau und die Durchführung von Röntgen-Beugungsuntersuchungen im Kleinwinkelstrebereich dargelegt. Die dort durchgeführte qualitative Auswertung der Meßresultate nach Art der sogenannten Guinierschen Auftragung lieferte die wichtige Aussage, daß z. B. in den Schmelzen des Systems Al – Sn bei Konzentrationen zwischen 0 und 30 a/o Sn Partikel in der Schmelze existieren, deren Durchmesser mit steigender Zinnkonzentration von 5 bis 10 Å zunimmt und ab etwa 20 a/o Zinn konstant bleibt.

Ungeklärt blieben seinerzeit die Fragen, wie viele derartiger Teilchen sich in einem bestimmten Schmelzvolumen befinden und wie die Konzentrationsverteilung der Atome beider Sorten in den einzelnen Teilchen ist. Es zeigt sich bei diesen Betrachtungen ein entscheidender Unterschied zu dem sonst bei Kleinwinkeluntersuchungen hauptsächlich organischer Substanzen üblichen Vorgehen: Dort wird

meist eine verdünnte Lösung von Teilchen in einem Lösungsmittel hergestellt, wobei die Konzentration der Teilchen in der Lösung bekannt und nur die Form sowie chemische Zusammensetzung dieser Teilchen gesucht ist.

Bei Metallschmelzen müssen dagegen, wie oben erwähnt, stets zwei Konzentrationen bestimmt werden, da beide von vorneherein nicht bekannt sind.

In vorliegender Arbeit wird gezeigt, daß mit der Bestimmung von Teilchenform und Teilchendurchmesser der Aussagegehalt der Guinierschen Näherung noch nicht erschöpft ist und wie die o. a. gewünschten zusätzlichen Informationen erhalten werden können.

II. Quantitative Behandlung der Kleinwinkelstreuintensität

Wir knüpfen an die von GUINIER² gegebene Beziehung an, nach der für sogen. verdünnte Systeme die Winkelabhängigkeit der Kleinwinkelstreuung

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. S. STEEB, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Sondermetalle, D-7000 Stuttgart 1, Seestraße 92.

* Herrn Professor Dr. phil. Dr. med. h. c. RICHARD GLOCKER zu seinem 80. Geburtstag gewidmet.

** In gekürzter Form vorgetragen auf dem 8. Kongreß der Internationalen Kristallographischen Union an der New York State University, Stony Brook, L. I., USA.

¹ R. HEZEL u. S. STEEB, Z. Naturforsch. 25 a [1970], erscheint voraussichtlich in Heft 7 (Juli).

² A. GUINIER u. G. FOURNET, Small Angle Scattering of X-Rays. J. Wiley & Sons, Inc., London, Chapman & Hall, Ltd. 1955.



näherungsweise nach Art einer Gaußschen Verteilungsfunktion beschrieben werden kann:

$$I_{\text{KW}}^{(s)} = I(0) \cdot \exp \left(-\frac{R_s^2 \cdot s^2}{3} \right). \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

- $I_{\text{KW}}^{(s)}$ = Streuintensität der Kleinwinkelstreuung,
 R_s = Streumassenradius
 $= \frac{1}{v} \int r^2 dv = \sqrt{3/5} \cdot R_{\text{Kugel}}$,
 v = Volumen eines Teilchens,
 R_{Kugel} = Radius eines kugelförmigen Teilchens = R_T ,
 r = Abstand des Volumenelements dv vom Elektronenmassenschwerpunkt des Teilchens.

Für die nach $s=0$ extrapolierte Streuintensität $I(0)$ gilt bei Aufnahme mit länglichem Primärstrahl nach GEROLD³ mit unserer Bezeichnungsweise

$$I(0) = \frac{I_e E_0 e^{-\mu D}}{d^2} D w_T (1 - w_T) v (\varrho_T^{\text{EL}} - \varrho_M^{\text{EL}})^2 \frac{\sqrt{5} \pi}{4 \pi R_T \tau_0}. \quad (2)$$

- I_e = Thomsonscher Streufaktor = $7,9 \cdot 10^{-26}$ cm²,
 d = Abstand Streuer-Zählrohr in cm,
 $E_0 e^{-\mu D} = E'_0$ = Durch das Präparat geschwächte Primärenergie, die insgesamt in der Zählrohrebene auftrifft,
 μ = Absorptionskoeffizient des Streuers,
 D = Probendicke,
 w_T = Volumenanteil der Teilchen in der Schmelze,
 v = Volumen eines Teilchens,
 ϱ_T^{EL} = Elektronendichte in einem Teilchen,
 ϱ_M^{EL} = Elektronendichte in der Restschmelze („Matrix“),
 R_T = Radius eines Teilchens,
 $\tau_0 = l/d \lambda$,
 $2l$ = Höhe des Primärstrahles am Ort der Zählrohreblende,
 λ = benutzte Wellenlänge.

Zur Bestimmung der Elektronendichte der Matrix kann Gl. (2) folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\varrho_M^{\text{EL}} = \varrho_T^{\text{EL}} \pm \sqrt{\frac{I(0) d^2 4 \pi R_T \tau_0}{I_e E'_0 D v \sqrt{5} \pi w_T (1 - w_T)}}. \quad (3)$$

Durch Logarithmieren von Gl. (1) folgt:

$$\log I_{\text{KW}} = \log I(0) - 0,14 R_s^2 s^2. \quad (4)$$

Wird also die Kleinwinkelstreuintensität logarithmisch über s^2 aufgezeichnet, dann ergibt der Ordinatenabschnitt die Größe $I(0)$, aus der nach Gl. (3) die Elektronendichte der Matrix folgt. Die Steigung der Geraden liefert nach Gl. (4) den Streumassenradius R_s , aus dem seinerseits wiederum die Abmessung der Teilchen bestimmt werden kann. (Letzteres wurde in¹ für Schmelzen aus dem System AlSn durchgeführt.)

Wie aus Gl. (3) ersichtlich, wird zur Bestimmung von ϱ_M^{EL} das Verhältnis $I(0)/E'_0$ benötigt. Die Bestimmung dieser sogen. absoluten Intensität soll jetzt behandelt werden.

III. Bestimmung der absoluten Intensität

Bei Verwendung monochromatischer Strahlung wird zur Bestimmung von E'_0 mittels Absorptionsfolien der Primärstrahl soweit abgeschwächt, daß dessen Impulsrate nach Durchgang durch das Präparat, also gerade die Größe E'_0 , mit dem Zählrohr erfaßt werden kann. Dabei muß sich also das Präparat im Strahlengang befinden, außerdem wird in der Registrierebene des Zählrohres gemessen.

$I(0)$ wird in der Guinier-Auftragung erhalten als gegen $s=0$ extrapoliert Wert der Kleinwinkelstreuintensität. Es sei erwähnt, daß zur Bestimmung des Verhältnisses $[I(0)/E'_0]$ von KRATKY noch zwei weitere Methoden angegeben werden. Einmal ebenfalls eine absolute, bei der jedoch die Schwächung des Primärstrahles mittels einer rotierenden Lochblende erfolgt⁴ und zum anderen eine indirekte Methode^{5,6}. Die letztgenannte Methode zeichnet sich durch ihre einfache Anwendbarkeit aus: Eine einmal bei einem bestimmten Streuwinkel absolut geeichte Kunststoff-Folie wird an Stelle des Präparates in den Strahlengang eingebracht und so die Zählrohranzeige in „absolutem“ Maß geeicht.

IV. Bestimmung der Volumenkonzentration w_T der Teilchen in der Schmelze

Mit Hilfe der Röntgen-Kleinwinkelstreuung gelingt es, auch die sogen. spezifische Oberfläche der Probe zu bestimmen. Darunter versteht man das

³ V. GEROLD, Application of Small-Angle X-Ray Scattering to Problems in Physical Metallurgy and Metal Physics, in "Small Angle X-Ray Scattering", Proc. Conf. Syracuse, 1965; Edited by H. BRUMBERGER, Gordon and Breach, Science Publishers, New York, London, Paris 1967.

⁴ O. KRATKY, Adaption of the Technique of Diffuse Small Angle X-Ray Scattering to Extreme Demands, in "Small Angle X-Ray Scattering", Proc. Conf. Syracuse, 1965; Edited by H. BRUMBERGER, Gordon and Breach, Science Publishers, New York, London, Paris 1967.

⁵ O. KRATKY, I. PILZ u. P. J. SCHMITZ, J. Colloid and Interface Science **21**, 24 [1966].

⁶ I. PILZ u. O. KRATKY, J. Colloid and Interface Science **24**, 211 [1967].

Verhältnis der Summe S aller Teilchenoberflächen zum bestrahlten Volumen V , also S/V .

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wird üblicherweise eine von POROD eingeführte Größe, die sogen. Invariante⁷, benutzt. Jedoch ist zu deren Berechnung die genaue Kenntnis der Streuintensität bei großen Streuwinkeln erforderlich. Wie aus Abb. 1 hervorgeht, sind die Messungen im Kleinwinkelbereich (S) an Metallschmelzen in diesem Gebiet durch den Übergang in die Weitwinkelstreuung (W) gestört, so daß das Verfahren in dieser Arbeit nicht angewendet werden kann.

Ein weiteres Verfahren zur Bestimmung von S/V wurde von DEBYE et al.⁸ angegeben. Jedoch kann auch dieses nur in dem bei Metallschmelzen-Untersuchungen schlecht erfaßbaren Bereich größerer Winkel angewendet werden, d. h. im Übergangsgebiet zwischen S und W der Abb. 1.

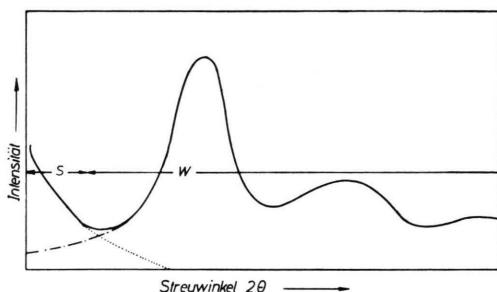


Abb. 1. Schematische Darstellung der Klein- (s) und Weitwinkel (w)-Streuintensität geschmolzener Legierungen.

Es ist also festzuhalten, daß die spezifische Oberfläche in Metallschmelzen mittels der Kleinwinkelstremethode nicht bestimmt werden kann, solange noch keine Möglichkeit besteht, die Weitwinkel- von der Kleinwinkelstreuung zu trennen. Wird dies einmal möglich sein, dann läßt sich durch Gleichsetzen von experimentel bestimmar spezifischer Oberfläche S/V mit der berechneten spezifischen Oberfläche leicht die Volumenkonzentration der Teilchen festlegen. Es gilt ja für das von den Teilchen insgesamt eingenommene Volumen $w_T V$, die Oberfläche eines als kugelförmig angenommenen Teilchens beträgt $4 \pi R_T^2$, sein Volumen $\frac{4}{3} \pi R_T^3$; somit ergibt sich:

$$\frac{S}{V} \Big|_{\text{exp}} = \frac{S}{V} \Big|_{\text{calc}} = \frac{3 w_T}{R_T} \quad \text{oder} \quad w_T = \frac{R_T}{3} \cdot \frac{S}{V} \Big|_{\text{exp}} \quad (5)$$

⁷ G. POROD, Kolloid-Z. 124, 83 [1951].

Mit diesem Wert von w_T wäre es möglich, nach Gl. (3) die Elektronendifferenz zwischen Teilchen und Matrix vollständig zu bestimmen.

V. Geometrie des Strahlenganges

Zur Bestimmung der absoluten Intensität $I(0)/E_0'$ ist es nach Abschn. III notwendig, die Größe E_0' experimentell zu bestimmen. Dazu muß der gesamte Energiefluß E_0' der Primärstrahlung nach Durchgang durch das Präparat gemessen werden. Dieses wiederum erfordert die Kenntnis der Geometrie des Primärstrahlquerschnittes, welche aus Abb. 2 hervorgeht. In Teilbild a) ist der Strahlengang der An-

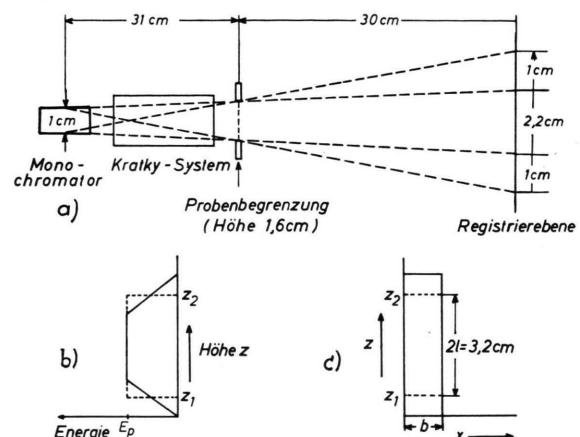


Abb. 2. Zur Bestimmung des Energieflusses E_0' . a) Strahlengang in x -Richtung gesehen. b) Energieverteilung in der Registrierebene längs der Ordinate z . c) Registrierebene $x z$: Primärstrahlquerschnitt.

ordnung eingezeichnet und es ist zu erkennen, daß in der Registrierebene ein voll ausgeleuchtetes mittleres Gebiet oben und unten begrenzt wird durch ein Halbschattengebiet. Der idealisierte Energieverlauf längs der Höhe z des Primärstrahlquerschnittes geht aus Teilbild b) (durchgezogene Linie) hervor. Bei unserer experimentellen Anordnung messen wir die Energie E_p und es wird nun die trapezförmige Energieverteilung durch eine gestrichelt eingezeichnete, rechteckige, ersetzt. Damit erhalten wir die im Teilbild c) der Abb. 2 gezeichnete Querschnittsfläche des Primärstrahles. Dieser ist also jetzt so umgeformt, daß er aus der Fläche $2l b$ besteht, auf der eine konstante Energie einfällt, die wir als Intensität $I_0 = E_p/q$ [Imp/sec cm²] messen, wobei q die Fläche der Zählrohrblende bedeutet.

⁸ P. DEBYE, H. R. ANDERSON u. H. BRUMBERGER, J. Appl. Phys. 28, 679 [1957].

Die benötigte Gesamtenergie E'_0 erhalten wir durch Integration von E_p über die gesamte Querschnittsfläche $2lb$ zu

$$E'_0 = E_p \frac{2lb}{q} = I_0 2lb. \quad (6)$$

Diese Beziehung ist in Gl. (3) einzusetzen.

Die zur Berechnung des dort auftretenden Wurzelausdruckes notwendigen experimentellen Daten betragen für die hier zu berechnenden Ergebnisse an der Legierung mit 30 At.-Proz. Sn und 70 At.-Proz. Al: $I(0) q = 77,6$ Imp/sec,

$$\begin{aligned} d &= 30 \text{ cm}, & E'_0 &= I_0 2lb, \\ R_T &= 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm (nach 1)}, & I_0 q &= 29,1875 \cdot 10^6 \text{ Imp/s}, \\ \tau_0 &= l/d \cdot \lambda, & b &= 0,116 \text{ cm}, \\ 2l &= 3,2 \text{ cm (vgl. Abb. 2 c)}, & D &= 0,017 \text{ cm}, \\ \lambda &= 0,707 \cdot 10^{-8} \text{ cm}, & q &= 2 \cdot 0,1 \text{ cm}^2 = 0,2 \text{ cm}^2, \\ I_e &= 7,9 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2, & v &= \frac{4}{3} \pi \cdot R_T^3. \end{aligned}$$

Damit geht Gl. (3) über in Gl. (7):

$$\varrho_T^{El} = \varrho_M^{El} + \frac{1,0469}{\sqrt{w_T(1-w_T)}} \cdot 10^{23}. \quad (7)$$

Wie schon in Kapitel IV erläutert, kann bei Metallschmelzen zur Zeit noch nicht der Weitwinkelanteil vom Kleinwinkelanteil getrennt und somit auch nicht die spezifische Oberfläche bestimmt werden, welche die Größe w_T liefern würde.

Nun ist die Größe w_T weitaus schwieriger abzuschätzen als die Zusammensetzung der Teilchen, die ja unmittelbar die Elektronendichte in diesen Teilchen liefert. Wir gehen deshalb im Abschnitt VII so vor, daß wir Annahmen machen über die Zusammensetzung der Teilchen und dann unter dieser jeweiligen Annahme die betreffende Teilchenkonzentration w_T berechnen. Zuvor ist es in einem Ab-

schnitt VI notwendig, die entsprechenden Konzentrationen und deren gegenseitigen Beziehungen zusammenzustellen.

VI. Konzentrationsbezeichnungen

Um aus Gl. (3) bzw. im vorliegenden Falle Gl. (7) die Teilchenkonzentration w_T berechnen zu können, wird zunächst die Größe ϱ_M^{El} , also die Elektronendichte der Matrix, benötigt. Zu deren Berechnung gehen wir nach Gl. (8) vor:

$$\varrho_{M_{calc}}^{El} = \frac{6,06 \cdot 10^{23} \varrho_M (a_{Al M} Z_{Al} + a_{Sn M} Z_{Sn})}{(a_{Al M} A_{Al} + a_{Sn M} A_{Sn})} \quad (8)$$

Dabei soll die Elektronendichte der Matrix $\varrho_{M_{calc}}^{El}$ in [Zahl der Elektronen/cm³] angegeben werden. Außerdem handelt es sich um eine berechnete Elektronendichte, deshalb der Zusatz „calc“.

In Gl. (8) bedeutet ϱ_M die Dichte der Matrix, Z jeweils die Ordnungszahl und A das Atomgewicht. Die Größen $a_{Al M}$ und $a_{Sn M}$ bedeuten Konzentrationsangaben, die nachfolgend zusammen mit den weiter unten zusätzlich noch benötigten Konzentrationen zusammengestellt werden sollen. Die Konzentrationen werden definiert mit Hilfe der Anzahl von Atomen:

$n_{Al M}$ bzw. $n_{Sn M}$ = Anzahl von Al- bzw. Sn-Atomen in der Matrix,

$n_{Al T}$ bzw. $n_{Sn T}$ = Anzahl von Al- bzw. Sn-Atomen in allen Teilchen zusammen,

n_{Al} bzw. n_{Sn} = Anzahl von Al- bzw. Sn-Atomen in der Schmelze.

Es ist sinnvoll, folgende Konzentrationsangaben einzuführen:

$$a_{Al M - M} = \frac{n_{Al M}}{n_{Al M} + n_{Sn M}}, \quad (9)$$

$$a_{Al T - T} = \frac{n_{Al T}}{n_{Al T} + n_{Sn T}}, \quad (11)$$

$$a_{Al} = \frac{n_{Al}}{n_{Al} + n_{Sn}}, \quad (13)$$

$$a_{Al M - Al} = \frac{n_{Al M}}{n_{Al}}, \quad (15)$$

$$a_{Sn M - M} = \frac{n_{Sn M}}{n_{Al M} + n_{Sn M}}, \quad (17)$$

$$a_{Sn T - T} = \frac{n_{Sn T}}{n_{Al T} + n_{Sn T}}, \quad (19)$$

$$a_{Sn} = \frac{n_{Sn}}{n_{Al} + n_{Sn}}, \quad (21)$$

$$a_{Sn M - Sn} = \frac{n_{Sn M}}{n_{Sn}}, \quad (23)$$

$$a_{Al M} = \frac{n_{Al M}}{n_{Al} + n_{Sn}}, \quad (10)$$

$$a_{Al T} = \frac{n_{Al T}}{n_{Al} + n_{Sn}}, \quad (12)$$

$$a_{Al T - Al} = \frac{n_{Al T}}{n_{Al}}, \quad (14)$$

$$a_T = \frac{n_{Al T} + n_{Sn T}}{n_{Al} + n_{Sn}}, \quad (16)$$

$$a_{Sn M} = \frac{n_{Sn M}}{n_{Al} + n_{Sn}}, \quad (18)$$

$$a_{Sn T} = \frac{n_{Sn T}}{n_{Al} + n_{Sn}}, \quad (20)$$

$$a_{Sn T - Sn} = \frac{n_{Sn T}}{n_{Sn}}, \quad (22)$$

$$a_M = \frac{n_{Al M} + n_{Sn M}}{n_{Al} + n_{Sn}}. \quad (24)$$

An Hand der Definitions-Gln. (9) bis (24) kann man folgende Beziehungen zwischen den einzelnen Konzentrationen angeben:

$$a_{Al\ M-M} + a_{Sn\ M-M} = 1, \quad (25)$$

$$a_{Al\ T-T} + a_{Sn\ T-T} = 1, \quad (26, 27)$$

$$a_{Al} + a_{Sn} = 1, \quad (28)$$

$$a_{Al\ T-Al} + a_{Al\ M-Al} = 1, \quad (29)$$

$$a_{Sn\ T-Sn} + a_{Sn\ M-Sn} = 1, \quad (30)$$

$$a_T + a_M = 1, \quad (31)$$

$$a_{Al\ M} + a_{Al\ T} = a_{Al}, \quad (32)$$

$$a_{Sn\ M} + a_{Sn\ T} = a_{Sn}. \quad (33)$$

Auf die etwas umständliche Berechnung der folgenden Beziehungen (34) und (35) wird hier nicht eingegangen. Erwähnt sei lediglich, daß diese durch Berechnung der n -Werte aus den Gln. (9) bis (24) erhalten werden. Die Gültigkeit von (34) und (35) kann durch Einsetzen der aus Gln. (9) bis (33) entsprechend ausgewählten Beziehungen nachgeprüft werden.

$$a_{Al\ T-Al} = a_{Al\ T-T} a_T (1 + a_{Sn}/a_{Al}), \quad (34)$$

$$a_{Sn\ T-Sn} = a_{Sn\ T-T} a_T (1 + a_{Al}/a_{Sn}). \quad (35)$$

Die durch die Gln. (9) bis (24) festgelegten a -Werte stellen atomare Konzentrationen dar. Analog zu diesen können auch Volumenkonzentrationen definiert werden. Dabei wäre dann z. B. in Analogie zu Gl. (16) :

$$w_T = (v_{Al\ T} + v_{Sn\ T}) / (v_{Al} + v_{Sn}), \quad (36)$$

wenn z. B. $v_{Al\ T}$ das von den in einem Teilchen befindlichen Aluminium-Atomen eingenommene Volumen bedeutet.

Für die in Analogie zu Gln. (9) bis (24) festgelegten Volumenkonzentrationen gelten die Gln. (25) bis (33) entsprechend. Außerdem errechnen sich für die in Gln. (25) bis (33) jeweils angeführten beiden Konzentrationen die Volumenkonzentrationen aus den Atomkonzentrationen nach den üblichen Gleichungen:

$$w_A = 1 / \left\{ 1 + \frac{a_B A_B}{a_A A_A} \cdot \frac{\varrho_A}{\varrho_B} \right\}, \quad (37)$$

$$w_B = 1 / \left\{ 1 + \frac{a_A A_A}{a_B A_B} \cdot \frac{\varrho_B}{\varrho_A} \right\}, \quad (38)$$

$$a_A = 1 / \left\{ 1 + \frac{A_A}{\varrho_A w_A} \cdot \frac{\varrho_B w_B}{A_B} \right\}, \quad (39)$$

$$a_B = 1 / \left\{ 1 + \frac{\varrho_A w_A}{A_A} \cdot \frac{A_B}{\varrho_B w_B} \right\}. \quad (40)$$

Dabei sind jeweils die ϱ -Werte makroskopische Dichten und die A -Werte Atomgewichte.

Wir werden in Abschnitt VII als Ergebnis der Berechnungen jeweils die Größe w_T erhalten und es wird nachfolgend zusammengestellt, wie hieraus die nach den Gln. (9) bis (24) definierten Konzentrationen sich ergeben. Dabei finden nur die atomaren Konzentrationen Berücksichtigung, da die Volumenkonzentrationen aus diesen jeweils nach Gln. (37) und (38) folgen.

a_T folgt aus w_T nach den in Abschn. VII festgelegten Beziehungen. Aus a_T erhalten wir über Gl. (31) a_M .

a_{Al} und a_{Sn} werden in Abschn. VII jeweils fest vorgegeben, sind also auch bekannt, die übrigen durch Gln. (9) bis (23) definierten Größen ergeben sich in Abschn. VII je nach Wahl des Modells.

Die Elektronendichte für ein Element i errechnet sich nach Gl. (41) :

$$\varrho_i^E = \frac{L \varrho_i Z_i}{A_i}, \quad (41)$$

wobei

$$L = 6,06 \cdot 10^{23} [\text{Mol}^{-1}],$$

ϱ_i = makroskopische Dichte des Elementes i [g/cm^3],

Z_i = Ordnungszahl des Elementes i ,

A_i = Atomgewicht des Elementes i ,

ϱ_i^E = Elektronendichte des Elementes i [in Zahl der Elektronen/ cm^3].

Mit $A_{Sn} = 118,7$; $A_{Al} = 26,97$; $Z_{Sn} = 50$ und $Z_{Al} = 13$ erhalten wir zahlenmäßig

$$\varrho_{Sn}^E = 16,4279 \cdot 10^{23} \text{ Elektronen}/\text{cm}^3 \quad \text{und} \quad (42)$$

$$\varrho_{Al}^E = 6,8542 \cdot 10^{23} \text{ Elektronen}/\text{cm}^3. \quad (43)$$

Dabei wurden die in der Schmelze gültigen Dichtewerte von $\varrho_{Sn} = 6,50 \text{ g/cm}^3$ und $\varrho_{Al} = 2,37 \text{ g/cm}^3$ benutzt.

Für das Folgende wird noch benötigt:

A_T = Mittleres Atomgewicht eines Teilchenatoms,

A_M = Mittleres Atomgewicht eines Matrixatoms.

In die Berechnung von $\varrho_{M_{\text{calc}}}^E$ nach Gl. (8) geht noch die Dichte der Matrix ϱ_M ein. Diese setzt sich aus den Einzeldichten der Matrixatome

$$\varrho_M = m_{Al\ M} / v_{Al\ M} \quad \text{bzw.} \quad \varrho_{Sn} = m_{Sn\ M} / v_{Sn\ M}$$

nach Volumprozent zusammen ($m_{Al\ M}$ bedeutet die Masse der Al-Atome in der Matrix, $v_{Al\ M}$ das von diesen eingenommene Volumen) :

$$\varrho_M = \frac{1}{w_M} (w_{Al\ M} \varrho_{Al} + w_{Sn\ M} \varrho_{Sn}). \quad (44)$$

Sämtlichen im Abschn. VII durchgerechneten Modellen wird eine Legierung mit 30 At.-Proz. Sn und 70 At.-Proz. Al (d. h. $a_{Al} = 0,7$; $a_{Sn} = 0,3$; $w_{Al} =$

0,593; $w_{\text{Sn}} = 0,407$) und die an dieser nach ¹ erhaltenen experimentellen Daten zugrunde gelegt. Die Berechnung anderer Legierungszusammensetzungen kann auf analoge Weise erfolgen.

VII. Modellvorstellungen

Es gibt insgesamt vier Modelle, die mit tragbarem Aufwand durchgerechnet werden können und zwischen denen irgendwo die tatsächlich vorliegende Schmelzenstruktur einzuordnen ist. Diese vier Modelle sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Modell Nr.	Matrix-zusammensetzung	Teilchen-zusammensetzung
1	Al+Sn	Sn
2	Al	Al+Sn
3	Sn	Al+Sn
4	Al+Sn	Al

Tab. 1. Zusammenstellung von vier Modellen.

Von diesen Modellen brauchen nur die beiden ersten durchgerechnet zu werden, was in den folgenden Abschnitten geschehen soll. Die Modelle 3 und 4 ergeben sich dann aus 1 und 2 durch Vertauschen der Symbole T und M.

1. Erstes Modell: Teilchen nur aus Zinn

Bestehen die Teilchen nur aus Zinnatomen, dann gilt:

$$n_{\text{Al T}} = 0 \quad \text{und} \quad n_{\text{Sn T}} = n_T$$

(= „Zahl der Atome in allen Teilchen“)

sowie

$$n_{\text{Al M}} = n_{\text{Al}}.$$

Damit folgt

$$a_{\text{Sn T}} = a_T, \quad w_{\text{Sn T}} = w_T; \quad (45)$$

$$a_{\text{Al M}} = a_{\text{Al}}, \quad w_{\text{Al M}} = w_{\text{Al}}; \quad (46)$$

$$a_{\text{Sn M}} = a_{\text{Sn}} - a_T, \quad w_{\text{Sn M}} = w_{\text{Sn}} - w_T. \quad (33')$$

Nach Einführung von Gln. (45) und (46) in (44) ergibt sich für die Dichte der Matrix

$$\rho_M = \frac{1}{w_M} (4,0526 - 6,5 w_T). \quad (47)$$

Wird dieser Ausdruck in Gl. (8) eingesetzt, dann erhalten wir:

$$\begin{aligned} \rho_{M_{\text{calc}}}^{\text{El}} &= \frac{6,06 \cdot 10^{23} (4,0526 - 6,5 w_T) (a_{\text{Al}} Z_{\text{Al}} + a_{\text{Sn}} Z_{\text{Sn}} - a_T Z_{\text{Sn}})}{(1 - w_T) (a_{\text{Al}} A_{\text{Al}} + a_{\text{Sn}} A_{\text{Sn}} - a_T A_{\text{Sn}})}. \end{aligned} \quad (48)$$

Um $\rho_{M_{\text{calc}}}^{\text{El}}$ in Abhängigkeit von w_T zu erhalten, wird also noch die atomare Konzentration der Teilchen a_T benötigt, die sich aus der Volumenkonzentration w_T der Teilchen nach Gl. (39) berechnen lässt:

$$a_T = 1 / \left\{ 1 + \frac{\rho_M w_M A_T}{\rho_T w_T A_M} \right\}. \quad (39 \text{ a})$$

Dabei kommt eine weitere Unbekannte ins Spiel, nämlich das mittlere Atomgewicht eines Atoms in der Matrix A_M , das sich wie folgt ergibt:

$$A_M = \frac{1}{a_M} (a_{\text{Sn M}} A_{\text{Sn}} + a_{\text{Al M}} A_{\text{Al}}) \quad (49)$$

$$= \frac{1}{(1 - a_T)} (a_{\text{Sn}} A_{\text{Sn}} - a_T A_{\text{Sn}} + a_{\text{Al}} A_{\text{Al}}).$$

Nach Einsetzen der Zahlenwerte erhält man

$$A_M = \frac{1}{(1 - a_T)} (54,489 - 118,7 a_T). \quad (50)$$

Einsetzen von Gl. (49) in Gl. (39 a) ergibt schließlich eine quadratische Gleichung zur Bestimmung von a_T :

$$a_T^2 a + a_T b + c = 0. \quad (51)$$

Dabei gilt für die Koeffizienten a , b und c :

$$a = -118,7 \rho_T w_T - A_{\text{Sn}} \rho_M w_M \\ = -A_{\text{Sn}} \cdot 4,0526 = -481,0436,$$

$$b = 173,189 \rho_T w_T + \rho_M w_M A_{\text{Sn}} \\ = +481,0436 + 354,1785 w_T,$$

$$c = -354,1785 w_T.$$

Eine algebraische Weiterführung der Rechnung wird zu kompliziert, weshalb jetzt eine graphische Lösung zur Anwendung kommt. Dazu wird die Gl. (51) für verschiedene Werte von w_T gelöst und mit den so erhaltenen a_T -Werten nach Gl. (48) $\rho_{M_{\text{calc}}}^{\text{El}}$ bestimmt.

In Abb. 3 ist die so erhaltene Kurve von $\rho_{M_{\text{calc}}}^{\text{El}}$ über w_T eingetragen. Die experimentell erhaltene, zweite Kurve in Abb. 3 wird berechnet aus Gl. (7), wobei für ρ_T^{El} der Wert für $\rho_{\text{Sn}}^{\text{El}}$ einzusetzen ist.

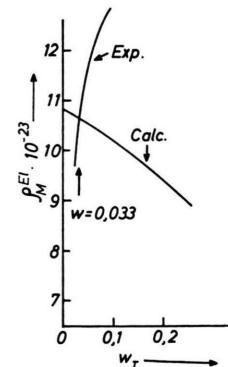


Abb. 3. Zur graphischen Bestimmung von w_T . Schnittpunkt bei $w_T = 0,033$.

Der Schnittpunkt der beiden Kurven in Abb. 3 liegt bei $w_T = 0,033$, womit als Ergebnis festzuhalten ist, daß 3,3% des gesamten Schmelzvolumens aus Teilchen besteht, wenn diese Teilchen nur Sn-Atome enthalten. Damit können alle weiteren gewünschten Größen berechnet werden, z. B.:

Die Dichte der Matrix beträgt

$$\varrho_M = 3,969 \text{ g/cm}^3.$$

Zum Vergleich:

$$a_{Al} = 2,37, \quad \varrho_{Sn} = 6,50 = \varrho_T.$$

Aus Gl. (51) folgt $a_T = 0,0242$ und damit nach Gl. (50)

$$A_M = 52,8965.$$

Zur Berechnung der übrigen für dieses Modell in Tab. 2 (s. u.) angegebenen Konzentrationen sind noch folgende Beziehungen zu beachten:

a_{SnM} folgt aus Gl. (33'), a_M aus Gl. (31); aus Gl. (10) folgt $a_{AlM} = 1/\{1 + a_{Sn}/a_{Al}\}$. Weiterhin errechnet sich für dieses Modell aus Gl. (9) $a_{AlM-M} = a_{AlM}/a_M$, analog aus Gl. (22) $a_{SnT-Sn} = a_T/a_{Sn}$.

2. Zweites Modell: Matrix nur aus Aluminium

Besteht die Matrix nur aus Aluminium, dann gilt:

$$n_{SnM} = 0 \quad \text{und} \quad n_{AlM} = n_M \\ (= „Zahl der Atome in der Matrix“)$$

$$\varrho_{T_{\text{calc}}}^{\text{El}} = \frac{6,06 \cdot 10^{23} (4,0526 - 2,37 \cdot w_M) (a_{Al} Z_{Al} - a_M Z_{Al} + a_{Sn} Z_{Sn})}{(1 - w_M) (a_{Al} A_{Al} - a_M A_{Al} + a_{Sn} A_{Sn})}. \quad (58)$$

Für die Berechnung von a_M setzen wir in Analogie zu Gl. (39 a)

$$a_M = 1 / \left\{ 1 + \frac{\varrho_T w_T A_T}{\varrho_M w_M A_T} \right\}. \quad (59)$$

Dadurch kommt die Größe A_T herein, die sich folgendermaßen darstellt:

$$A_T = \frac{1}{a_T} (a_{SnT} A_{Sn} + a_{AlT} A_{Al}) \quad (60)$$

$$\text{bzw. } A_T = \frac{1}{(1 - a_M)} (54,489 - 26,97 a_M). \quad (61)$$

Nach Einsetzen in Gl. (59) erhalten wir wieder eine quadratische Gleichung für a_M :

$$a_M^2 \cdot a' + a_M b' + c' = 0 \quad (62)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } a' &= -26,97 \varrho_M w_M - A_{Al} \varrho_T w_T \\ &= -A_{Al} \cdot 4,0526 = -109,2986, \\ b' &= 81,459 \varrho_M w_M + \varrho_T w_T A_{Al} \\ &= 109,2986 + 129,1389 w_M, \\ c' &= -129,1389 w_M. \end{aligned}$$

sowie

$$n_{SnT} = n_{Sn},$$

damit folgt

$$a_{SnT} = a_{Sn}; \quad w_{SnT} = w_{Sn}. \quad (52)$$

Weiterhin gilt:

$$w_{AlT} = w_{Al} - w_{AlM} = w_{Al} - w_M, \quad (53)$$

$$a_{AlT} = a_{Al} - a_M,$$

$$w_{SnM} = 0, \quad a_{SnM} = 0. \quad (54)$$

Für diesen Fall ist die Elektronendichte der Matrix bekannt und gleich derjenigen von reinem Aluminium.

Zu berechnen ist die Elektronendichte der Teilchen:

$$\varrho_{T_{\text{calc}}}^{\text{El}} = \frac{6,06 \cdot 10^{23} \varrho_T (a_{AlT} Z_{Al} + a_{SnT} Z_{Sn})}{(a_{AlT} A_{Al} + a_{SnT} A_{Sn})}. \quad (55)$$

Für die Dichte der Teilchenmaterie ist anzusetzen

$$\varrho_T = \frac{1}{w_T} (w_{AlT} \varrho_{Al} + w_{SnT} \varrho_{Sn}). \quad (56)$$

Daraus ergibt sich schließlich

$$\varrho_T = \frac{1}{(1 - w_M)} (4,0526 - w_M \cdot 2,37) \quad (57)$$

und zusammen mit Gl. (55)

Zur graphischen Lösung wird wieder für verschiedene Werte von w_M die Größe a_M und damit dann nach Gl. (58) $\varrho_{T_{\text{calc}}}^{\text{El}}$ berechnet. In Abb. 4 ist die so erhaltene Kurve von $\varrho_{T_{\text{calc}}}^{\text{El}}$ über w_M aufgetragen.

Die experimentell erhaltene, zweite Kurve in Abb. 4 wird berechnet aus Gl. (7), wobei für ϱ_M^{El} der Wert für ϱ_{Al}^{El} einzusetzen ist.

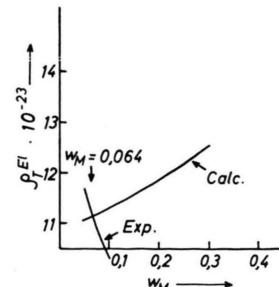


Abb. 4. Zur graphischen Bestimmung von w_M . Schnittpunkt bei $w_M = 0,064$.

Der Schnittpunkt der beiden Kurven in Abb. 4 liegt bei $w_M = 0,064$, womit als Ergebnis festzuhalten ist, daß 6,4% des gesamten Schmelzvolumens aus der Al-Matrix besteht, der „Rest“ von 93,6 Vol.-% aus Teilchen.

Aus Gl. (62) folgt $a_M = 0,0756$, somit $a_T = 0,9244$. Für dieses Modell, das keinesfalls mehr als verdünnt zu bezeichnen ist, beträgt die Dichte der Teilchen $\rho_T = 4,1676 \text{ g/cm}^3$, diejenige der Matrix $2,37 \text{ g/cm}^3$. A_T ergibt sich zu 56,7396.

Aus Gl. (15) folgt $a_{Al\ M-Al} = a_M/a_{Al}$ und Gl. (19) ergibt $a_{Sn\ T-T} = a_{Sn}/a_T$. Die weiteren Konzentrationen sind in Tab. 3 (s. u.) angegeben.

3. Mittlerer Abstand der Cluster in der Schmelze voneinander

Um abschätzen zu können, ob das System, bestehend aus Clustern, die sich in einer Matrix befinden, als „verdünntes System“ anzusehen ist, benötigt man den gegenseitigen Abstand der Cluster von einander.

Bezüglich dieses mittleren Abstandes \bar{l} der Teilchen voneinander in der Matrix sei folgendes ausgeführt. Unter der Annahme, daß die Teilchen in Form eines kubisch flächenzentrierten Gitters mit der Kantenlänge a in die Matrix eingelagert sind, befinden sich im Volumen a^3 4 Teilchen mit dem Gesamtvolume $4V_T$ (V_T = Volumen eines Teilchens).

Für den Volumanteil der Teilchen gilt dann

$$w_T = 4V_T/a^3. \quad (63)$$

Der kürzeste Abstand von Teilchen zu Teilchen in diesem Falle beträgt

$$\bar{l}_{kFZ} = a/\sqrt{2} = \sqrt[3]{4V_T/w_T} \cdot (1/\sqrt{2}). \quad (64)$$

Mit dem Radius von 5 Å für ein kugelförmiges Teilchen ergeben sich so die Abstandswerte der Tab. 2. Nimmt man in analoger Weise eine einfache kubische

[Å]	Modell 1	Modell 2	Modell 3	Modell 4
\bar{l}_{kFZ}	28,2	9,25	9,15	22,6
\bar{l}_k	25,16	8,25	8,15	20,16
$\bar{l}_{Stat.}$	35,8	1,26	1,22	18,5

Tab. 2. Abstandswerte in Å der Teilchen untereinander für die vier Modelle.

Anordnung der Teilchen auf den Eckpunkten von Würfeln mit der Kantenlänge a' an, dann folgt

$$\bar{l}_k = a' = \sqrt[3]{V_T/w_T}. \quad (65)$$

* G. Joos, Lehrbuch der theoretischen Physik, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1954, S. 503.

Schließlich kann noch eine statistische Verteilung der Teilchen in Betracht gezogen werden. Für diesen Fall folgt als mittlerer Teilchenabstand nach⁹

$$\bar{l}_{Stat.} = \frac{1}{\sqrt[3]{2\pi N D^2}} \quad (66)$$

mit D = Teilchendurchmesser = 10 Å, N = Zahl der Teilchen pro Volumeinheit = w_T/V_T , also

$$\bar{l}_{Stat.} = V_T/\sqrt{2\pi D^2 w_T} = 1,18/w_T [\text{\AA}]. \quad (66')$$

Es folgt also für die beiden nach Abschn. 4 (s. u.) hier zur Diskussion stehenden Modelle 1 und 4 (Teilchen aus Sn- bzw. Al-Atomen) ein mittlerer Teilchenabstand, der zwischen 28 und 36 bzw. zwischen 18 und 23 Å liegen dürfte. Bei der Diskussion, ob ein System, bestehend aus Teilchen mit 10 Å Durchmesser und einem mittleren Teilchenabstand von 18 bis 23 Å noch als verdünnt zu bezeichnen ist, muß beachtet werden, daß hier mit der Legierung 70 a/o Al + 30 a/o Sn als Beispiel gerechnet wurde. Bei den übrigen untersuchten Legierungen waren die Teilchendurchmesser etwas kleiner (vgl. ¹), jedoch kann über die Teilchenkonzentration w_T und damit über \bar{l} für diese Legierungen im Augenblick noch keine Aussage gemacht werden.

4. Zusammenstellung und Diskussion aller Modelle

In Tab. 3 sind alle Konzentrationen für die in Tab. 1 angegebenen Modelle zusammengestellt, wie

	Modell 1	Modell 2	Modell 3	Modell 4
a_{Al}	0,7	0,7	0,7	0,7
$a_{Al\ M}$	0,7	0,0756	0	0,6244
$a_{Al\ T}$	0	0,6244	0,7	0,0756
$a_{Al\ M-M}$	0,7173	1	0	0,6755
$a_{Al\ T-T}$	0	0,6755	0,7173	1
$a_{Al\ T-Al}$	0	0,892	1	0,108
$a_{Al\ M-Al}$	1	0,108	0	0,892
a_{Sn}	0,3	0,3	0,3	0,3
$a_{Sn\ M}$	0,2758	0	0,0242	0,3
$a_{Sn\ T}$	0,0242	0,3	0,2758	0
$a_{Sn\ M-M}$	0,2827	0	1	0,3245
$a_{Sn\ T-T}$	1	0,3245	0,2827	0
$a_{Sn\ T-Sn}$	0,0806	1	0,9194	0
$a_{Sn\ M-Sn}$	0,9194	0	0,0806	1
a_T	0,0242	0,9244	0,9758	0,0756
a_M	0,9758	0,0756	0,0242	0,9244
$\rho_T [\text{g cm}^{-3}]$	6,50	4,1676	3,969	2,37
$\rho_M [\text{g cm}^{-3}]$	3,969	2,37	6,50	4,1676
A_T	118,7	56,7396	52,8965	26,97
A_M	52,8965	26,97	118,70	56,7396
w_T	0,033	0,936	0,967	0,064
w_M	0,967	0,064	0,033	0,936

Tab. 3. Die verschiedenen Konzentrationen für die vier verschiedenen Modelle einer Schmelze mit 70 a/o Al und 30 a/o Sn.

sie sich aus den vorliegenden experimentellen Daten für eine Legierung der Zusammensetzung 0,7 Al + 0,3 Sn ergeben.

Da die Teilchenkonzentrationen für das Modell 2 und 3 über 90 a/o betragen, sind diese beiden Modelle zu verwerfen. Zur Diskussion der beiden noch verbleibenden Modelle 1 (Teilchen nur aus Sn) und 4 (Teilchen nur aus Al) ziehen wir die Abb. 5 und Abb. 6 heran.

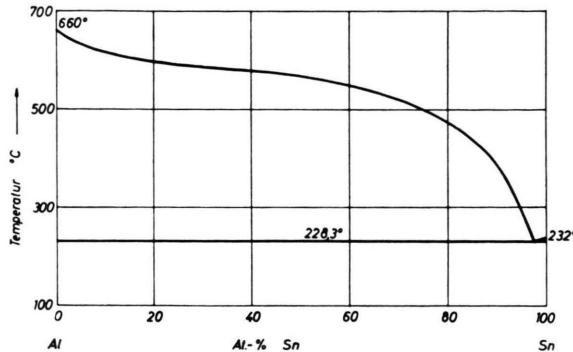


Abb. 5. Zustandsschaubild des Systems Al-Sn.

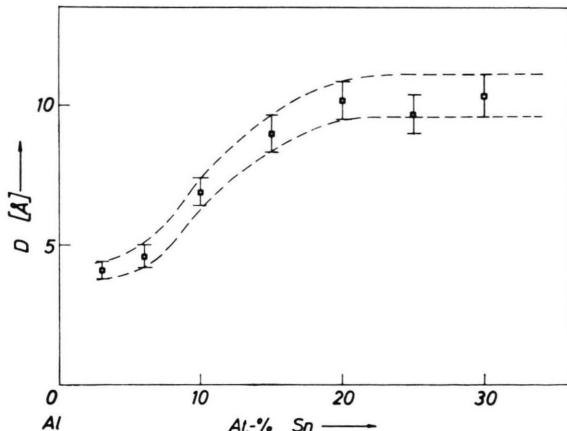


Abb. 6. Mittlerer Teilchendurchmesser in Al-Sn-Schmelzen in Abhängigkeit von der Konzentration (nach ¹).

Dem Zustandsbild Abb. 5 ist zu entnehmen, daß die beiden Metalle Al und Sn ein einfache eutektisches System bilden, wobei der Schmelzpunkt von Al bei 660 °C, der von Sn bei 232 °C und der eutektische Punkt bei 228,3 °C liegen. Auf der

aluminiumreichen Seite des Systems, die hier bis zu 30 a/o Sn untersucht wurde, scheidet sich bei der Erstarrung primär reines Aluminium aus.

Besteht also die Auswahlmöglichkeit zwischen Modell 1 (Sn-Teilchen) und Modell 4 (Al-Teilchen), so ist das letztgenannte vom Zustandsschaubild her zu bevorzugen. Die in der Schmelze befindlichen Teilchen beständen danach aus Al-Atomen und sind die Keime, die zur Ausbildung der Al-Kristalle bei der Erstarrung führen. Dieses Modell soll nun an Hand von Tab. 3 etwas näher betrachtet werden. Die Zahl der Teilchenatome bezogen auf die Gesamtzahl aller Atome beträgt $a_T = 7,56$ a/o.

Die Zahl von Al-Atomen in der Matrix bezogen auf die Gesamtzahl aller Atome ist $a_{Al\text{ M}} = 62,44\%$. Beide Konzentrationen zusammen ergeben die Einwaage von 70 a/o Al. Von allen Matrixatomen bestehen $a_{Al\text{ M-M}} = 67,55\%$ aus Aluminium, bezogen auf die Gesamtzahl aller vorliegenden Al-Atome liegen $a_{Al\text{ M-Al}} = 89,2\%$ in Matrixform und $a_{Al\text{ T-Al}} = 10,8\%$ als Teilchenatome vor. Alle Zinnatome sind in der Matrix; 32,45 a/o derselben ($= a_{Sn\text{ M-M}}$) bestehen aus Sn-Atomen. Die Dichte der Teilchen entspricht der des Aluminiums ($\rho_T = 2,37 \text{ g/cm}^3$), diejenige der Matrix $\rho_M = 4,17 \text{ g/cm}^3$. Zum Vergleich sei erwähnt, daß Zinn in geschmolzenem Zustand die Dichte $\rho_{Sn} = 6,50 \text{ g/cm}^3$ aufweist.

Bei der Diskussion der mittleren Abstände in einer Schmelze mit reinen Al-Teilchen an Hand von Tab. 2 war schon darauf hingewiesen worden, daß dieses Modell vernünftige Abstände liefert.

Betrachten wir nun die Abb. 6, in der die in ¹ gemessenen mittleren Teildurchmesser gegen die Zinnkonzentration aufgetragen sind, dann ist festzustellen, daß mit dieser Abb. das Modell 1, d. h. Zinnteilchen in der Schmelze, verträglich wäre. Danach würden sich zunächst wenige Zinnatome zu kleineren Teilchen zusammenlagern, die dann mit steigender Zinnkonzentration größere Durchmesser annehmen würden. Die entsprechenden Daten für dieses Modell sind Tab. 2 und 3 zu entnehmen.

Abschließend ist festzustellen, daß derzeit kein Kriterium besteht, das eine Entscheidung zwischen diesen beiden Modellen erlauben würde.