

Quantitative Zerlegung binärer Legierungsschmelzen in verschiedene Strukturanteile *

S. STEEB und H. F. BÜHNER

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

(Z. Naturforsch. 25 a, 1737—1742 [1970] ; eingegangen am 28. Juli 1970)

A Method for Quantitative Subdivision of a Two-Component Melt or a Two-Component Amorphous Substance Into Their Structural Constituents by Diffraction Experiments

Based on the experimental fact that the average coordination number in a binary liquid alloy is not constant, a refined model for the structure of such melts consists of two structural fractions:

- a) one which shows the same partial coordination number as the relevant solid intermetallic compound and
- b) the other, in which the atoms of both kinds are distributed at random.

The application of this model to previous X-ray diffraction measurements on Mg—Sn, Mg—Pb, Mg—Ag, and Au—Al alloys permits to subdivide the respective melts into the structural fractions mentioned above.

The partial concentrations are plotted vs. the total concentrations. Finally, it is pointed out that the same method may be employed to determine the crystalline fraction in amorphous solids and in liquid semi-conductors quantitatively.

Mit modernen Methoden in den letzten Jahren durchgeführte Beugungsexperimente an binären Schmelzen der Systeme Magnesium – Blei¹, Magnesium – Zinn², Magnesium – Silber³ und Gold – Aluminium⁴ ergaben Hinweise darauf, daß diese Schmelzen aus mehreren Strukturbestandteilen aufgebaut sind. Ähnliches mag gelegentlich auch für feste amorphe Stoffe zutreffen.

In vorliegender Arbeit wird eine Methode angegeben, mit der es ermöglicht wird, die Aufteilung der Schmelze bzw. des festen amorphen Stoffes in seine verschiedenen Strukturanteile quantitativ vorzunehmen. Im folgenden wird nur von Schmelzen die Rede sein und dieser Ausdruck kann sinngemäß durch „fester amorpher Stoff“ ersetzt werden. Dabei wird die Existenz von zwei Strukturanteilen angenommen, wobei im einen Anteil die Atome der beiden Sorten statistisch umeinander verteilt seien, im anderen dagegen in verbindungsartiger Form vorliegen sollen. Für diese Verbindung werden dieselben Koordinationszahlen angenommen wie in der zugehörigen festen kristallinen Phase.

Das vorliegende Verfahren stellt einen Ersatz für die mit großer Wahrscheinlichkeit nicht immer zu-

treffende KEATINGSche⁵ Annahme dar, daß nämlich in einer Schmelze durchweg dieselbe mittlere Koordinationszahl bestehen soll. Diese Annahme wird hier ersetzt durch ein Modell, bei dem man sich die Schmelze aufgebaut denkt aus zweierlei Bezirken, einem mit statistischer Verteilung der Atome und einem mit verbindungsartiger Anordnung derselben⁶.

Grundlagen der Methode

Einführung der benötigten Konzentrationsbezeichnungen. Die gesuchten Konzentrationen (in Atombrüchen) der beiden Strukturanteile werden als Teilkonzentrationen $a_{AB\beta}$ für den Anteil mit Verbindungsähnlichkeit und $a_{(A+B)}$ für den Anteil mit statistischer Atomverteilung bezeichnet. Dabei ist $AB\beta$ die Bruttoformel der Verbindung und β das Verhältnis von B- zu A-Atomen in derselben.

Die Konzentrationen (in Atombrüchen) a_{AV} und a_{BV} der A- bzw. B-Atome erhält man als Verhältnis der Anzahl der A- bzw. B-Atome im Verbindungsanteil zur Gesamtzahl der Atome der Schmelze.

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

* Teil der Dissertationsschrift von H. F. BÜHNER, Stuttgart 1970.

¹ S. STEEB, H. DILGER u. J. HÖHLER, J. Phys. Chem. Liquids **1**, 235 [1969]. — S. STEEB u. J. HÖHLER, Naturwiss. **55**, 388 [1968].

² S. STEEB u. H. ENTRESS, Z. Metallkde. **57**, 803 [1966].

³ S. STEEB u. R. HEZEL, Z. Metallkde. **57**, 374 [1966].

⁴ H. F. BÜHNER u. S. STEEB, Z. Metallkde. **62**, Heft 1 [1971].

⁵ D. T. KEATING, J. Appl. Phys. **34**, 923 [1963].

⁶ Durch vorliegende Arbeit wird das von S. STEEB in Z. Metallkde. **61**, 187 [1970] angegebene Verfahren vereinfacht bzw. richtiggestellt.



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

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

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

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

Entsprechend erhält man die Konzentrationen a_A und a_B der A- bzw. B-Atome im Strukturanteil mit statistischer Verteilung.

Das Verhältnis der Gesamtzahl der B-Atome zur Gesamtzahl der Atome in einer Legierungsschmelze soll mit w bezeichnet werden. Zwischen den Größen a_B , a_{BV} und w besteht nun folgender Zusammenhang:

$$a_B + a_{BV} = w. \quad (1)$$

Ebenfalls gilt zwischen den Größen a_A , a_{AV} und w :

$$a_A + a_{AV} = 1 - w. \quad (2)$$

Gesucht ist der Anteil an Atomen, die in „Verbindungsform“ vorliegen. Dazu führen wir einen Parameter u ein:

$$a_{AV} = u. \quad (3)$$

Wie die folgenden Ausführungen zeigen werden, läuft das Verfahren darauf hinaus, diesen Parameter u zu bestimmen.

Die Verbindung habe die Bruttoformel AB_β . Dann ist

$$a_{AB} = a_{AV} + a_{BV}. \quad (4)$$

Außerdem gilt

$$a_{BV} = \beta a_{AV}. \quad (5)$$

Aus Gln. (1) bis (5) ergeben sich die Ausdrücke für die verschiedenen Konzentrationen wie folgt:

$$a_{AV} = u, \quad a_{BV} = \beta u, \quad (3), (6)$$

$$a_A = (1 - w) - u, \quad a_B = w - \beta u. \quad (7), (8)$$

Außerdem muß noch die Beziehung gelten:

$$a_{AV} + a_{BV} + a_A + a_B = 1. \quad (9)$$

Ableitung der Daten aus den Beugungsexperimenten

Wie an anderer Stelle¹ gezeigt wurde, erhält man aus dem Beugungsdiagramm einer Legierungsschmelze entweder nach⁷ Elektronenverteilungskurven oder nach⁸ Atomverteilungskurven. Dabei ist jeweils die Normierung so gewählt, daß die Fläche unter dem ersten Maximum einer derartigen Kurve die Zahl an streuenden Elektronen⁷ bzw. Atomen⁸ in der Umgebung, d. h. in der ersten Koordinationsschale eines beliebig herausgegriffenen Bezugsatoms liefert. Erwähnt sei, daß für die Umrechnung der beiden Flächen folgende Beziehung

gilt:

$$F_{EL}^I = F_A^I \cdot \left(\sum_i a_i Z_i \right)^2 \quad (10)$$

mit a_i = Atombrüche der beiden Sorten $i = A$ bzw. B ; Z_i = Ordnungszahl der Atome der beiden Sorten $i = A$ bzw. B .

Diese erlaubt es, die aus einer Atomverteilungskurve ermittelte Fläche F_A^I unter dem ersten Maximum, welche der Zahl der Atome in der ersten Koordinationssphäre entspricht, in die Fläche F_{EL}^I der entsprechenden Elektronenverteilungskurven umzurechnen.

Berechnung des Parameters u

Um den Parameter u zu berechnen, mit dessen Hilfe aus den Gln. (3), (6), (7) und (8) die gewünschten Konzentrationen erhalten werden können, geht man von der Tatsache aus, daß sich die Atomkoordinationszahl z_{exp} aus zwei Teilbeiträgen zusammensetzt:

$$z_{exp} = a_{(A+B)} z_{(A+B)} + a_{AB_\beta} z_{AB_\beta}. \quad (11)$$

Nach Einführung obiger Beziehungen ergibt sich:

$$z_{exp} = z_{(A+B)} [1 - u(1 + \beta)] + z_{AB_\beta} u(1 + \beta). \quad (12)$$

Die Koordinationszahl $z_{(A+B)}$ des statistischen Anteils läßt sich leicht aus den Koordinationszahlen der beiden Randkomponenten berechnen:

$$z_{(A+B)} = c_A z_A + c_B z_B \quad (13)$$

für $c_A + c_B = 1$ und c_A, c_B = Atombrüche.

Die Konzentrationen c_A und c_B betragen

$$n_A / (n_A + n_B) \quad \text{und} \quad n_B / (n_A + n_B),$$

wobei die n_i die Zahl statistisch verteilter A- bzw. B-Atome in der Schmelze bedeuten. Man kann sich nach obigem leicht davon überzeugen, daß deshalb auch gilt:

$$c_A = \frac{a_A}{a_A + a_B} = \frac{1 - w - u}{1 - u(1 + \beta)}$$

und

$$c_B = \frac{a_B}{a_A + a_B} = \frac{w - \beta u}{1 - u(1 + \beta)}. \quad (14)$$

Damit ergibt sich für die Koordinationszahl $z_{(A+B)}$ des statistischen Anteiles:

$$z_{(A+B)} = \frac{1 - w - u}{1 - u(1 + \beta)} z_A + \frac{w - \beta u}{1 - u(1 + \beta)} z_B. \quad (15)$$

⁷ B. E. WARREN, H. KRUTTER u. O. MORNINGSTAR, J. Amer. Ceram. Soc. **19**, 202 [1936].

⁸ R. KAPLOW, S. L. STRONG u. B. L. AVERBACH, in: Local Atomic Arrangements Studied by X-Ray Diffraction, Gordon and Breach Science Publishers, New York 1966.

Für das folgende müssen noch die sogenannten Teilkoordinationszahlen x_A , x_B , y_A und y_B eingeführt werden.

Dabei bedeutet:

- x_A = Zahl der A-Atome um ein A-Atom,
- y_A = Zahl der A-Atome um ein B-Atom,
- x_B = Zahl der B-Atome um ein B-Atom,
- y_B = Zahl der B-Atome um ein A-Atom.

Im „Verbindungsanteil“ wird, wie schon erwähnt, vorausgesetzt, daß in diesem die Atome dieselben Teilkoordinationszahlen in der ersten Koordinationssphäre aufweisen, wie in der zugehörigen festen intermetallischen Verbindung. Für die später angegebenen Anwendungsbeispiele ist jeweils die Eigenkoordinationszahl x_A und x_B gleich Null. Zur Berechnung von z_{AB} geht man aus von der schon in ⁹ gegebenen Gleichung für die Fläche unter dem ersten Maximum einer Elektronenverteilungskurve:

$$F_{\text{El.}}^{\text{I}} = a'_A K_A^2 x_A + a'_B K_B^2 x_B + a'_A K_A K_B y_B + a'_B K_B K_A y_A. \quad (16)$$

Jedoch ist zu beachten, daß diese Beziehung angeschrieben worden war unter der Bedingung

$$a'_A + a'_B = 1.$$

Dort waren nach der Keatingschen Annahme nur diese beiden Teilkonzentrationen von Atomen in statistischer Verteilung im Spiel gewesen, jetzt sind es nach Gl. (9) vier. Dadurch ist nunmehr zu setzen:

$$F_{\text{El.}}^{\text{I}} = \frac{a_1 (K_A^2 x_A + K_A K_B y_B)}{(a_A + a_B)} + \frac{a_2 (K_B^2 x_B + K_A K_B y_A)}{(a_A + a_B)} \quad (17)$$

Zu erwähnen sind noch folgende Definitionen:

K_A , K_B = Effektive Elektronenzahl der A- bzw. B-Atome.

Dabei bedeutet

$$K_i = f_i^x / f_{\text{El.}} = \frac{f_i^x \sum_i a_i Z_i}{\sum_i a_i f_i^x}$$

mit f_i^x = Atomformfaktor der Sorte i für Röntgenstrahlen; Z_i = Ordnungszahl der Atome der Sorte i . Für den „Verbindungsanteil“ ergibt sich aus Gl. (17) die folgende Beziehung:

$$F_{AB\beta} = \frac{(a_{AV} y_B + a_{BV} y_A) K_A K_B}{(a_{AV} + a_{BV})} = K_A K_B z_{AB\beta}. \quad (18)$$

Die Koordinationszahlen z_{exp} , $z_{(A+B)}$ bzw. $z_{AB\beta}$ aus dem Experiment für den Mischkristall- bzw. den

Verbindungsanteil ergeben sich aus den folgenden Beziehungen:

$$z_{\text{exp}} = \frac{F_{\text{El.}}^{\text{I}}}{[K_A (1-w) + K_B w]^2}. \quad (19)$$

Aus (18) folgt:

$$z_{AB\beta} = \frac{a_{AV} y_B + a_{BV} y_A}{a_{AV} + a_{BV}} = \frac{y_B + \beta y_A}{(1 + \beta)}. \quad (20)$$

Setzt man die Gl. (15) und (20) in (12) ein, dann folgt:

$$z_{\text{exp}} = (1-w-u) z_A + (w-\beta u) z_B + u(1+\beta) z_{AB\beta}. \quad (21)$$

Gl. (21) kann bei gemessenem z_{exp} und bekannten $z_{AB\beta}$, z_A und z_B nach u aufgelöst werden:

$$u = \frac{z_A - w(z_A - z_B) - z_{\text{exp}}}{(1 + \beta)(z_A - z_{AB\beta})}. \quad (22)$$

Für die Berechnung von u nach Gl. (22) ist noch zu bemerken, daß z_{exp} sich im Falle der Auswertung nach ⁷ aus Gl. (19) und im Falle der Auswertung nach ⁸ direkt aus der Fläche unter dem ersten Maximum der Atomverteilungskurve ergibt.

Anwendungsbeispiele der Methode mit Diskussion der Ergebnisse

Im folgenden wird die dargelegte Methode nacheinander auf die Systeme Magnesium–Zinn, Magnesium–Blei, Silber–Magnesium und Aluminium–Gold angewendet.

System Magnesium–Zinn. Um Schwankungen in den rechnerisch bzw. experimentell ermittelten Daten weitgehend zu eliminieren, werden die K_i - und $F_{\text{El.}}^{\text{I}}$ -Werte graphisch gegen die Konzentration der

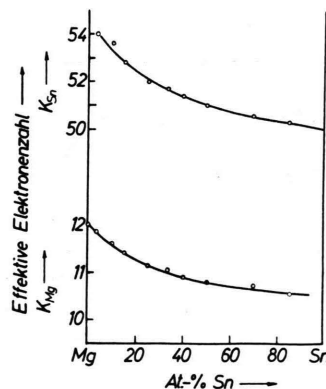


Abb. 1. System Magnesium–Zinn: Abhängigkeit der Größen K_{Mg} und K_{Sn} von der Zinnkonzentration.

⁹ S. STEEB u. R. HEZEL, Z. Phys. **191**, 398 [1966].

betreffenden Legierung aufgetragen und durch einen glatten Kurvenzug verbunden. Die Koordinaten dieser Kurvenzüge werden sodann in die Rechnungen eingeführt. In Abb. 1 wird als Beispiel für ein derartiges Vorgehen der Verlauf der K_{Mg} - und K_{Sn} -Werte über der Konzentration angegeben². Abb. 2 zeigt entsprechend den Konzentrationsverlauf der $F_{\text{El.}}^{\text{I}}$ -Werte².

Aus Abb. 1 und 2 wurden nun die in Tab. 1 angeführten Werte $F_{\text{El.}}^{\text{I}}$, K_{Mg} und K_{Sn} für bestimmte Gesamtkonzentrationen w_{Mg} entnommen und nach dem oben eingeführten Verfahren die u -Werte der

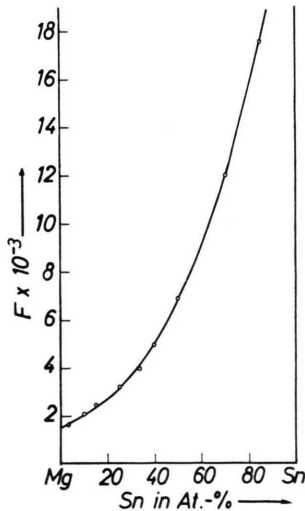


Abb. 2. System Magnesium-Zinn: Abhängigkeit der $F_{\text{El.}}^{\text{I}}$ -Werte von der Zinnkonzentration.

Tab. 1 berechnet, welche zu Teilkonzentrationen führen, die in Abb. 3 über der Magnesiumkonzentration graphisch dargestellt sind. Zur Berechnung sind noch folgende Angaben wichtig: $z_{\text{Sn}} = 10$; $z_{\text{Mg}} = 10,4$; $z_{\text{Mg}_2\text{Sn}} = 5,33$.

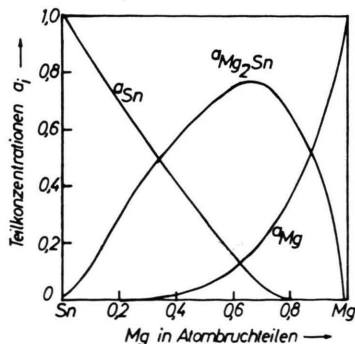


Abb. 3. System Magnesium-Zinn: Teilkonzentrationen a_{Mg} , a_{Sn} und $a_{\text{Mg}_2\text{Sn}}$ über der Magnesiumkonzentration.

w_{Mg}	$F_{\text{El.}}^{\text{I}}$	K_{Mg}	K_{Sn}	z_{exp}	u
0,1	20350	10,5	50,2	9,52	0,0371
0,2	15600	10,6	50,35	8,67	0,1006
0,3	11950	10,7	50,55	8,02	0,1498
0,4	9080	10,77	50,8	7,50	0,1898
0,5	6750	10,85	51,1	7,03	0,2262
0,6	4960	10,90	51,4	6,75	0,2491
0,66	3940	11,05	51,7	6,64	0,2586
0,75	3180	11,15	52,0	6,96	0,2384
0,85	2410	11,40	52,8	7,77	0,1834
0,90	2050	11,60	53,6	8,21	0,1534

Tab. 1. Zahlenwerte zur Berechnung der Teilkonzentrationen im System Magnesium-Zinn².

Zu Tab. 1 ist zu bemerken, daß mittels der Zahlenwerte für $F_{\text{El.}}^{\text{I}}$, K_{Mg} und K_{Sn} nach Gl. (19) die Werte von z_{exp} in Spalte 5 erhalten wurden, die für die Auswertung von Gl. (22) notwendig sind.

Außerdem wurden vom festen Zustand der intermetallischen Verbindung SnMg_2 die Teilkonzentrationszahlen $y_{\text{Mg}} = 8$ und $y_{\text{Sn}} = 4$ übernommen und $A = \text{Sn}$, $B = \text{Mg}$ sowie $\beta = 2$ gesetzt.

In Abb. 3 sind die Teilkonzentrationen $a_{\text{Mg}_2\text{Sn}}$, a_{Mg} und a_{Sn} aufgetragen über der Gesamtkonzentration w_{Mg} des Magnesiums. Wie ersichtlich, erstreckt sich der Anteil mit derselben Nahordnung wie diejenige im festen Mg_2Sn über praktisch den gesamten Konzentrationsbereich und erreicht seinen maximalen Wert von 77 Mol-% bei $w = 0,66$, d. h. genau an der Stelle der intermetallischen Verbindung. Neben diesem verbindungsartigen Strukturbestandteil bestehen die Schmelzen zwischen 0 und etwa 30 At.-% Mg aus einer reinen Zinnschmelze, über etwa 80 At.-% Mg aus einer reinen Magnesiumschmelze, während im Zwischenbereich nach dem vorgegebenen Modell statistische Verteilung von Zinn- und Magnesiumatomen neben dem verbindungsartigen Anteil besteht.

System Magnesium-Blei. Wie im Falle des vorher behandelten Systems Magnesium-Zinn wird auch im System Magnesium-Blei angenommen, daß ein Mg_2Pb -artiger Strukturbestandteil neben einem solchen mit statistischer Verteilung der Atome vorliegt.

Die Zahlenwerte nach Tab. 2 werden herangezogen. In Tab. 2 sind auch die ermittelten u -Werte eingetragen, welche die in Abb. 4 eingezeichneten Teilkonzentrationen liefern. Zur Berechnung dieser Teilkonzentrationen ist beim System Magnesium-Blei noch folgendes zu bemerken:

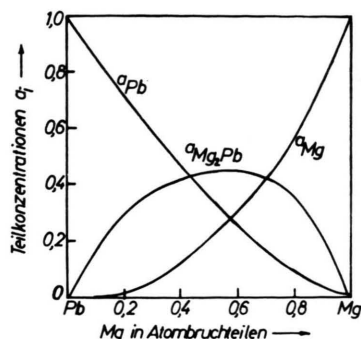


Abb. 4. System Magnesium-Blei: Teilkonzentrationen a_{Mg} , a_{Pb} und a_{Mg_2Pb} über der Magnesiumkonzentration.

Die intermetallische Phase besteht im festen Zustand aus zwei verschiedenen Modifikationen: Die Tieftemperaturmodifikation (bis $+400^\circ\text{C}$) kristallisiert im CaF_2 -(C1-)Typ mit $a = 6,813 \text{ \AA}$, während die Hochtemperaturmodifikation (oberhalb 400°C) nach ELDRIDGE, MILLER und KOMAREK¹⁰ im PbCl_2 -(C23)-Typ auftritt mit $a = 8,82$, $b = 7,5$ und $c = 4,45 \text{ \AA}$. Da in der Elementarzelle dieser letztgenannten Phase zahlreiche ähnlich große Atomabstände bestehen, ist die Einteilung in Koordinationsschalen für diesen Fall schwieriger als bei der Tieftemperaturmodifikation mit ihrem relativ einfach gebauten CaF_2 -Gitter, welche die zu obiger Rechnung verwendeten Teilkoordinationszahlen $y_{Pb} = 4$ und $y_{Mg} = 8$ liefert. Im festen Zustand erhält man $z_{PbMg_2} = 5,33$; aus Schmelzuntersuchungen wird entnommen:

$$z_{Pb} = 11,4 \quad \text{und} \quad z_{Mg} = 10,4.$$

w_{Mg}	$F_{El.}^I$	K_{Mg}	K_{Pb}	z_{exp}	u
0,1	57300	9	82,2	10,21	0,0598
0,15	49800	9,1	82,3	9,79	0,0801
0,2	43500	9,15	82,5	9,45	0,0961
0,3	32700	9,2	82,95	8,83	0,1246
0,4	24450	9,25	83,65	8,41	0,1422
0,5	18300	9,35	84,6	8,29	0,1433
0,55	15450	9,4	85,2	8,16	0,1477
0,60	13050	9,45	85,95	8,13	0,1466
0,65	10800	9,55	86,85	8,06	0,1477
0,70	9000	9,65	87,95	8,19	0,1378
0,80	5700	9,95	90,9	8,34	0,1241
0,90	3300	10,5	95,1	9,17	0,0730

Tab. 2. Zahlenwerte zur Berechnung der Teilkonzentrationen im System Magnesium-Blei¹.

Ähnlich wie im vorhin besprochenen System Mg-Sn wurde auch hier gesetzt:

$$Pb = A, \quad Mg = B \quad \text{und} \quad \beta = 2.$$

¹⁰ J. M. ELDRIDGE, E. MILLER u. K. L. KOMAREK, Trans. AIME **233**, 1303 [1965].

In Abb. 4 sind die Teilkonzentrationen a_{Mg_2Pb} , a_{Mg} und a_{Pb} aufgetragen über der Gesamtkonzentration w des Mg. Auch hier erstreckt sich der Anteil mit derselben Nahordnung wie diejenige im festen Mg_2Pb über praktisch den gesamten Konzentrationsbereich und erreicht seinen maximalen Wert von 44 Mol-% bei etwa 60 At.-% Mg. Das Maximum weist eine größere Breite auf als beim System Mg-Sn. Neben diesem verbindungsartigen Anteil bestehen die Schmelzen zwischen 0 und etwa 20 At.-% Mg aus einer reinen Bleischmelze, während im übrigen Konzentrationsbereich nach dem vorgegebenen Modell statistische Verteilung von Blei- und Magnesiumatomen neben dem verbindungsartigen Anteil besteht.

System Magnesium-Silber. Im System Magnesium-Silber tritt im festen Zustand außer der intermetallischen Verbindung MgAg eine solche mit der Zusammensetzung AgMg_3 auf, deren Struktur und Teilkoordinationszahlen jedoch noch nicht bekannt sind. Wir nehmen daher an, daß neben einer statistischen Verteilung von Silber- und Magnesiumatomen in den Schmelzen dieses Systems AgMg -Agglomerate vorliegen. Von der festen intermetallischen Verbindung übernehmen wir die Teilkoordinationszahlen $y_{Ag} = y_{Mg} = 8$, außerdem wird gesetzt $A = \text{Mg}$, $B = \text{Ag}$ und $\beta = 1$. Für die Berechnung werden die Zahlenwerte von Tab. 3 benützt. In dieser Tabelle sind auch die erhaltenen u -Werte aufgeführt. Zur Berechnung wurden folgende Zahlenwerte herangezogen:

$$z_{Ag} = 10,0; \quad z_{Mg} = 10,4 \quad \text{und} \quad z_{MgAg} = 8.$$

w_{Ag}	$F_{El.}^I$	K_{Mg}	K_{Ag}	z_{exp}	u
0,1	2080	11,42	51,3	8,76	0,33
0,2	3080	11,07	50,1	8,64	0,35
0,3	4250	10,83	49,3	8,49	0,373
0,4	5800	10,7	48,7	8,64	0,333
0,5	7400	10,62	48,25	8,54	0,3458
0,6	9500	10,6	47,9	8,73	0,2979
0,7	11850	10,6	47,62	8,88	0,2583
0,8	14600	10,6	47,4	9,10	0,204
0,9	18250	10,6	47,2	9,62	0,0875

Tab. 3. Zahlenwerte zur Berechnung der Teilkonzentrationen im System Magnesium-Silber.

In Abb. 5 sind die Teilkonzentrationen a_{AgMg} , a_{Mg} und a_{Ag} aufgetragen über der Gesamtkonzentration w des Ag. Auch hier erstreckt sich der verbindungsartige Anteil über praktisch den gesamten Konzentrationsbereich und erreicht seinen maxima-

len Wert von 73 Mol-% bei 30 At.-% Ag. Die Lage des Maximums ist somit gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung von AgMg um etwa 20 At.-Proz. in Richtung zur silberreichen Seite des Systems hin verschoben.

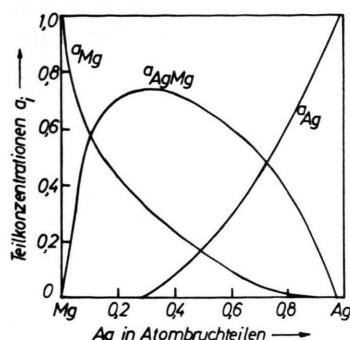


Abb. 5. System Silber-Magnesium: Teilkonzentrationen a_{Mg} , a_{Ag} und a_{AgMg} über der Silberkonzentration.

Neben dem verbindungsartigen Anteil bestehen die Schmelzen zwischen 0 und etwa 30 At.-% Ag aus einer reinen Magnesiumschmelze und über etwa 80 At.-% aus einer reinen Silberschmelze, während im mittleren Konzentrationsbereich nach dem vorgegebenen Modell statistische Verteilung von Silber- und Magnesiumatomen neben dem verbindungsartigen Anteil besteht.

Es soll noch darauf hingewiesen werden, daß die Berechnungsmethode im Bereich der Silberkonzentrationen kleiner als etwa 30 At.-% Ag für a_{Ag} negative Werte liefert. Dieser Sachverhalt ist darauf zurückzuführen, daß in dem fraglichen Konzentrationsbereich das Ag-Mg-Modell nicht mehr exakt gilt, weil dort, wie schon oben erwähnt, im festen Zustand die Phase $AgMg_3$ an die Stelle von AgMg tritt.

System Gold-Aluminium. Im System Gold-Aluminium tritt die intermetallische Phase $AuAl_2$ (CaF₂-Typ) auf und daneben bei höheren Gold-Konzentrationen (über 60 At.-%) noch eine Reihe weiterer Phasen, die hier jedoch nicht betrachtet werden sollen. Aus dem festen Zustand folgt

$$z_{AuAl_2} = 5,33,$$

außerdem wird $A = Au$, $B = Al$ und $\beta = 2$ gesetzt.

Mit den Zahlen $z_A = 9,12$ für Gold und $z_B = 9,6$ für Aluminium erhält man nach Gl. (22) den Wert für u und daraus die sogen. Teilkonzentrationen a_{AV} , a_{BV} , a_A und a_B .

In Tab. 4 sind die u -Werte zusammen mit den anderen für die Berechnung notwendigen Daten eingetragen⁴. Da die Auswertung der Intensitätskurven in diesem System direkt auf Atomverteilungskurven führte⁴, konnten diesen die Werte z_{exp} entnommen werden, wodurch für dieses System die in Tab. 1 bis 3 erfolgte Angabe von F_{EL}^I - und K_i -Werten hinfällig wird.

w_{Au}	z_{exp}	u
0,1	8,8	0,066
0,2	8,5	0,088
0,33	8,0	0,128
0,4	7,8	0,143
0,5	8,5	0,08
0,595	8,85	0,04
0,66	8,25	0
0,85	9,0	0

Tab. 4. Zahlenwerte zur Berechnung der Teilkonzentrationen im System Gold-Aluminium.

In Abb. 6 sind die berechneten Teilkonzentrationen a_{Al} , a_{Au} und a_{AuAl_2} über der Gesamtkonzentration von Au dargestellt.

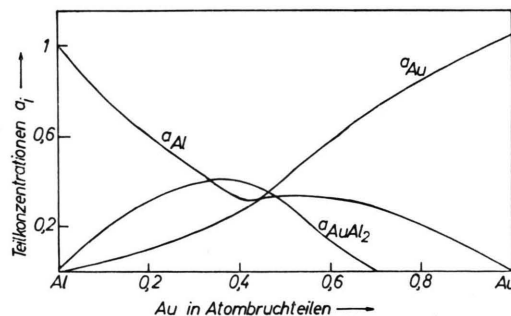


Abb. 6. System Al-Au: Teilkonzentrationen a_{Al} , a_{Au} und a_{AuAl_2} über der Goldkonzentration.

Der verbindungsartige Anteil erstreckt sich auf das Existenzgebiet der intermetallischen Verbindung $AuAl_2$ im festen Zustand zwischen 0 und etwa 60 At.-% Au und erreicht seinen maximalen Wert mit 43 Mol-% bei etwa 40 At.-% Au. Die Lage dieses Maximums ist somit etwas zur aluminiumreichen Seite des Systems verschoben. Neben dem verbindungsartigen Anteil besteht entsprechend dem vorgegebenen Modell über den gesamten Konzentrationsbereich hinweg eine statistische Verteilung von Au- und Al-Atomen.