

Struktur geschmolzener Magnesium—Cadmium-Legierungen

ALFRED BOOS, SIEGFRIED STEEB und DIETER GODEL

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

(Z. Naturforsch. 27 a, 271—276 [1972]; eingegangen am 13. November 1971)

Structure of Molten Magnesium-Cadmium Alloys

Alloys from the system Mg—Cd were investigated in transmission by X-ray diffraction. From the intensity curves radial atomic distribution functions were obtained which allow to find the compound formation in the molten alloys of this system. The discussion of an additional intensity maximum yields the existence of the distance of 5.14 Å between two Cd-atoms in the melts with 10 to 60 at.-% Cd. This distance is in agreement with a Cd—Cd-distance in the elementary cell of solid Mg₃Cd. Thus the existence of agglomerates of the composition Mg₃Cd₂ in these melts is demonstrated.

It is pointed out that in this system (75 at.-% Mg—25 at.-% Cd) agglomerates exist in the melt which have the same atomic arrangement as the corresponding solid state although a temperature gap of more than 300 °C separates the existence region of the solid state and the solidus. The results are confirmed by mass-spectrometric investigations which show that also the vapour phase of Mg₃Cd contains molecules of the composition Mg₃Cd₂. The importance of mass-spectrometric information for the confirmation of structural investigations of melts and amorphous solids is shown.

1. Einleitung

Um Aufschluß über die Atomanordnung in geschmolzenen Magnesium—Cadmium-Legierungen zu erhalten, wurden mittels eines Drehanoden-Hochleistungs-Röntgen-Generators Beugungsuntersuchungen nach der früher¹ beschriebenen Durchstrahlungsmethode durchgeführt. Die Untersuchung dieses Systems erfolgte in Fortsetzung einer ganzen Reihe von Experimenten an geschmolzenen Legierungen der Systeme Mg—Al², Mg—Ag³, Mg—Sn⁴ und Mg—Pb^{1,5}, bei denen jeweils eine Komponente aus Magnesium besteht. Das System Mg—Cd ist außerdem deswegen interessant, weil in seinem Zustandsschaubild^{6—8} die intermetallischen Verbindungen Mg₃Cd, Mg₅Cd₃, MgCd und MgCd₃ auftreten, die beim Erwärmen schon 330, 260, 170 bzw. 280 °C vor Erreichen der Solidus-Linie in den Mischkristall entsprechender Zusammensetzung zerfallen. Dadurch entsteht oberhalb der höchsten Zerfallstemperatur von 253 °C (für MgCd) ein durchgehender Mischkristallbereich im festen Zustand.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Präparation

Als Ausgangsmaterial zur Probenherstellung diente Magnesiumpulver (99,9%, Teilchengröße < 200 μ)

und Cadmiumpulver (99,9999%, Teilchengröße < 45 μ) der Fa. Koch-Light. Diese Pulver wurden direkt nach dem Durchmischen zu dünnen Platten verpreßt und die Preßlinge auf die gewünschte Dicke gewalzt. Die Probendicken betrugen zwischen 3,17 mm (reines Mg) und 0,24 mm (Cd-reiche Legierung). Wegen präparativer Einzelheiten sei verwiesen auf⁹.

2.2. Beugungsexperimente

Die Beugungsexperimente erfolgten in einer Meßanordnung, die in Abb. 1 schematisch wiedergegeben ist. Als Röntgen-Quelle diente ein Drehanoden-Generator¹⁰ mit einer Leistung von 6 kW (60 kV, 100 mA). Verwendet wurde zur Durchstrahlung die relativ kurzwellige Ag-K α -Strahlung, wobei sich der Meßbereich von $s = 4 \pi / (\sin \Theta / \lambda) = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ bis $9,5 \text{ \AA}^{-1}$ erstreckte. Die Probe befand sich in einer Eisenküvette mit Berylliumfenstern, die ihrerseits in einem Ofen gehalten wurde, der in einer Meßkammer stand, welche evakuiert werden konnte und während der Messung von Argon durchflutet wurde. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, wurde der Monochromator (Quarz, Johansson-Prinzip) zwischen Probe und Szintillationszähler angebracht. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß eventuell in der Probe erzeugte Fluoreszenzstrahlung vom Zähler ferngehalten wird. Der Einfluß dieser Anordnung auf die Compton-Streustrahlung und den Polarisationsfaktor wird später besprochen.

2.3. Korrekturverfahren

Die gemessenen Intensitätskurven müssen auf Nulleffekt, Absorption, Polarisation und inkohärente Streuung korrigiert werden. Diese Korrekturen sind im folgenden zu besprechen.



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 digitized 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.

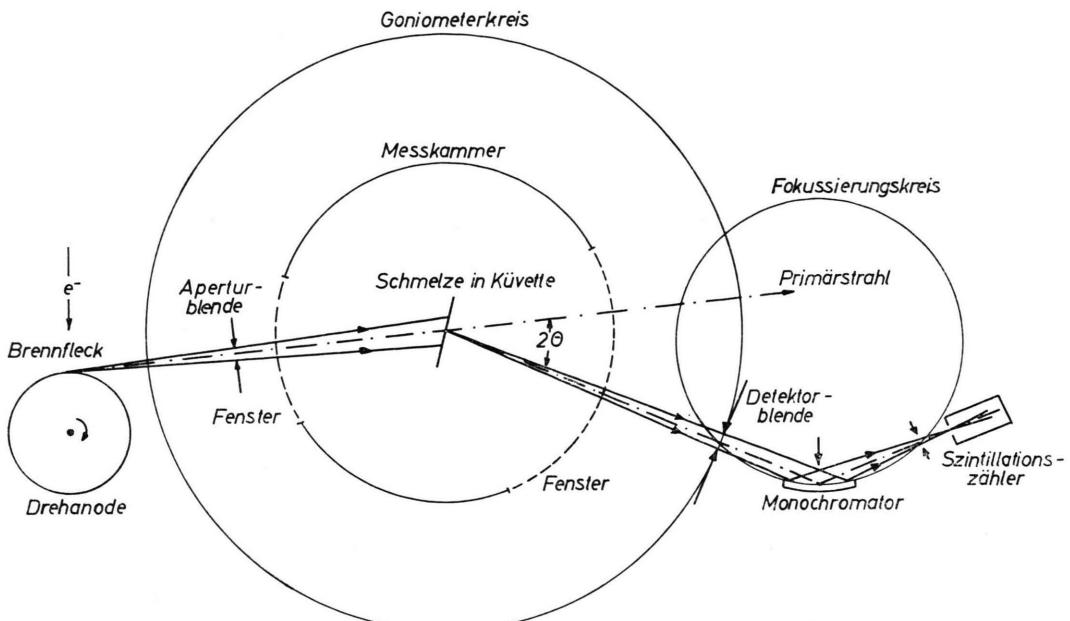


Abb. 1. Strahlengang der Meßanordnung in schematischer Darstellung.

Der Nulleffekt wurde als winkelunabhängiger Beitrag in das Normierungerverfahren einbezogen. Dazu wurde der von HALDER et al.¹¹ angegebene Weg beschritten, die Normierungskonstante einmal aus der „Weitwinkelmethode“¹² und zum zweiten nach der „Krogh-Moe-Methode“¹³ zu ermitteln. Dabei erfolgte diese Berechnung jeweils für verschiedene Nulleffekte. Derjenige Nulleffekt, der für beide Verfahren zu derselben Normierungskonstante führte, wurde schließlich benutzt.

Bezüglich der Absorption und der Polarisation sei auf die Arbeit¹ verwiesen. Die für die Durchführung der Absorptionskorrektur benötigten Dichtewerte der verschiedenen Legierungsschmelzen wurden aus den Dichten der geschmolzenen Elemente Magnesium¹⁴ und Cadmium¹⁵ durch Mittelung über die Volumprozente berechnet.

Bezüglich des Beitrages der inkohärenten Streuung auf die gemessenen Intensitätswerte ist festzustellen, daß dieser bei reinem Magnesium am größten und bei reinem Cadmium am kleinsten ist. Bei der Magnesium-reichsten Legierung mit 90 a/o Magnesium erreicht die inkohärente Streuung beim größten experimentell erreichten s -Wert von $9,5 \text{ \AA}^{-1}$ etwa 30% der kohärent gestreuten Intensität. Die Durchführung des halbempirischen Verfahrens nach WAGNER et al.¹⁶ ergab, daß die inkohärente Streu-Intensität bei s -Werten von 0 bis 5 \AA^{-1} trotz Monochromators vollständig in das Zählrohr gelangt und daß bei größeren s -Werten der Einfluß der inkohärenten Streuung auf die Messung stetig abnimmt, um bei $s_{\max} = 9,5 \text{ \AA}^{-1}$ noch 80% der dort ursprünglich vorhandenen inkohärenten Strahlung zu betragen. Insgesamt kann die dadurch auftretende geringe Winkel-abhängigkeit der inkohärenten Streustrahlung vernachlässigt werden.

3. Versuchsergebnisse

3.1. Intensitätskurven

In den Abb. 2 und 3 sind die experimentell gewonnenen, korrigierten und angeglichenen Intensitätskurven der gemessenen Mg–Cd-Legierungen aufgezeichnet. Die Meßtemperaturen lagen zwischen 14°C und 40°C über der Liquiduslinie. Die Kurven auf der Mg-reichen Seite besitzen ein kleines Vormaximum, welches bei ca. 25 a/o Cd am deutlichsten ausgeprägt und bei 70 a/o Cd wieder völlig verschwunden ist. Bei den Kurven mit Vormaximum ist das Hauptmaximum in bezug auf die $\langle f^2 \rangle$ -Kurve wesentlich kleiner als bei den Kurven ohne Vormaximum. Dabei gilt $\langle f^2 \rangle = a_1 f_1^2 + a_2 f_2^2$ mit $a_i = \text{Atombrüche}$ und $a_1 + a_2 = 1$ sowie $f_i = \text{Atomformfaktoren}$. Im übrigen sind an den Intensitätskurven keine weiteren Besonderheiten festzustellen.

3.2. Atomverteilungskurven

Die Abb. 4 und 5 zeigen die aus den Intensitätskurven nach den in¹ beschriebenen Beziehungen gewonnenen Atomverteilungskurven $4\pi r^2 \varrho(r)$. Man erkennt hier deutlich, wie die Fläche unter dem ersten Maximum für Mg-reiche Legierungen im Bereich von 25 a/o Cd kleiner ist, was eine geringere Zahl nächster Nachbarn bedeutet (vgl. Abschnitt 4.4).

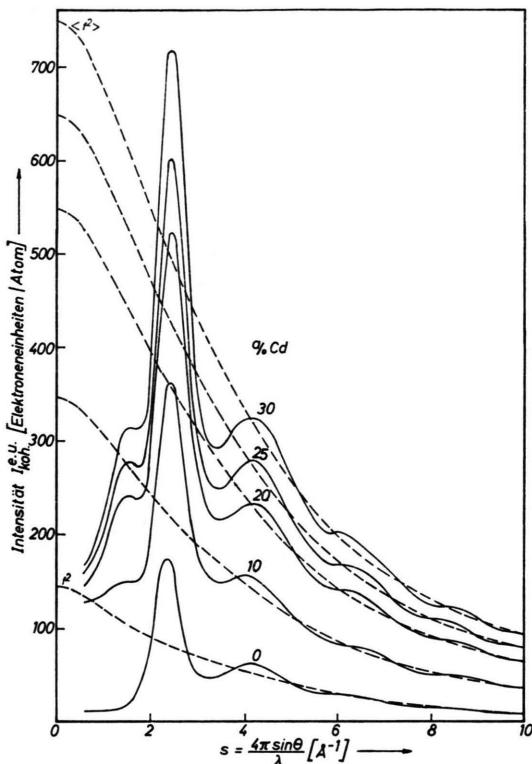


Abb. 2. System Mg—Cd: Korrigierte und angeglichene Intensitätskurven für 0, 10, 20, 25 und 30 a/o Cd.

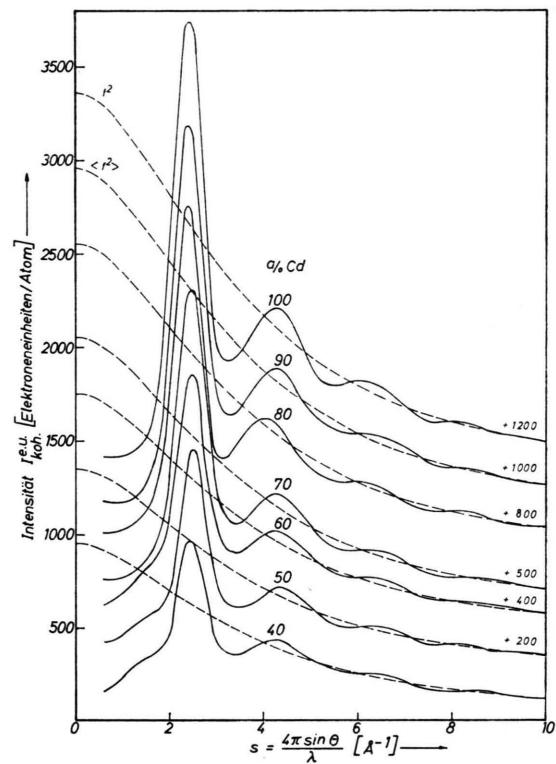


Abb. 3. System Mg—Cd: Korrigierte und angeglichene Intensitätskurven für 40, 50, 60, 70, 80, 90 und 100 a/o Cd.

4. Diskussion der Ergebnisse

4.1. Vormaximum in den Intensitätskurven

Die Intensitätskurven besitzen für die Konzentrationen zwischen 10 und 60 a/o Cd ein Vormaximum, welches bei $s_V \approx 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ liegt. Mit der in 17 angegebenen Näherungsformel

$$1,23 \lambda = 2 d \cdot \sin \theta, \text{ entsprechend } d = 7,70/\text{s},$$

ergibt sich der dieser Lage des Vormaximums zukommende Atomabstand zu $r_V \approx 5 \text{ \AA}$.

Zur genaueren Bestimmung des Wertes von r_V wird die sogenannte Differenzmethode nach 3 herangezogen, die einen Wert von $r_V = 5,14 \text{ \AA}$ liefert. Nachdem dieser Abstand bei 25 a/o Cd, also bei der Konzentration der intermetallischen Verbindung Mg_3Cd am deutlichsten in Erscheinung tritt, liegt es nahe, das Auftreten des Vormaximums mit dieser Phase in Verbindung zu bringen. Die Abstände zwischen zwei Cadmiumatomen innerhalb einer Elementarzelle dieser Phase betragen im festen Zustand

4,44 \text{ \AA} \text{ mit 6 Nachbarn},
5,07 \text{ \AA} \text{ mit 2 Nachbarn und}
6,31 \text{ \AA} \text{ mit 6 Nachbarn.}

Es sei erwähnt, daß auf Grund des geringen Streuvermögens von Magnesium eine Beeinflussung der Vormaxima durch Mg—Cd- oder gar Mg—Mg-Paare auszuschließen ist ($f_{\text{Cd}}^2 : f_{\text{Mg}}^2 = 15$). Wir stellen also fest, daß in den betreffenden Schmelzen aus dem System Mg—Cd eine gewisse Anzahl von Cd-Atompaaren existiert, wobei der Atomabstand in diesen Paaren unter Berücksichtigung des Wärmeausdehnungskoeffizienten in etwa derselbe ist, wie der in den Elementarzellen der festen Verbindung Mg_3Cd und wir schließen daraus, daß in diesen Schmelzen Agglomerate existieren.

4.2. Struktur von Agglomeraten in der Schmelze

Um den atomaren Aufbau dieser Agglomerate zu ergründen, wird von der Elementarzelle des festen Mg_3Cd ausgegangen, deren xy -Projektion in Abb. 6 wiedergegeben ist.

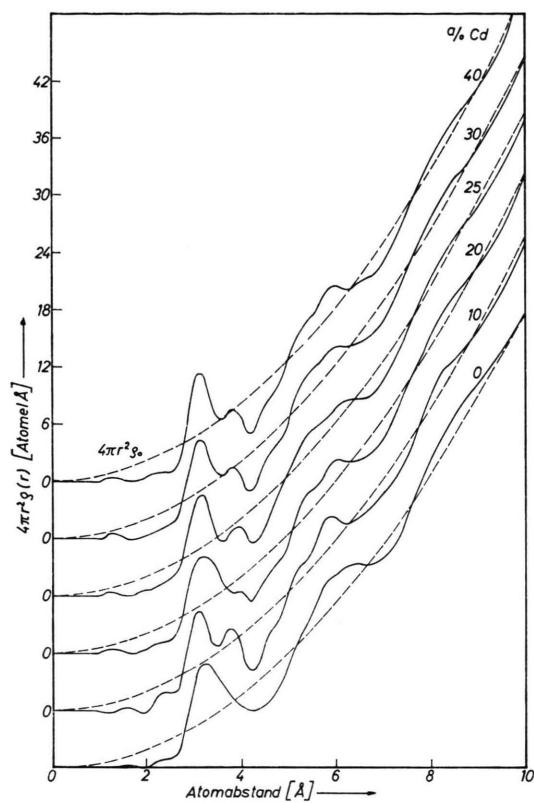


Abb. 4. System Mg—Cd: Atomverteilungskurven $4\pi r^2 \varrho(r)$ für 0, 10, 20, 25, 30 und 40 a/o Cd.

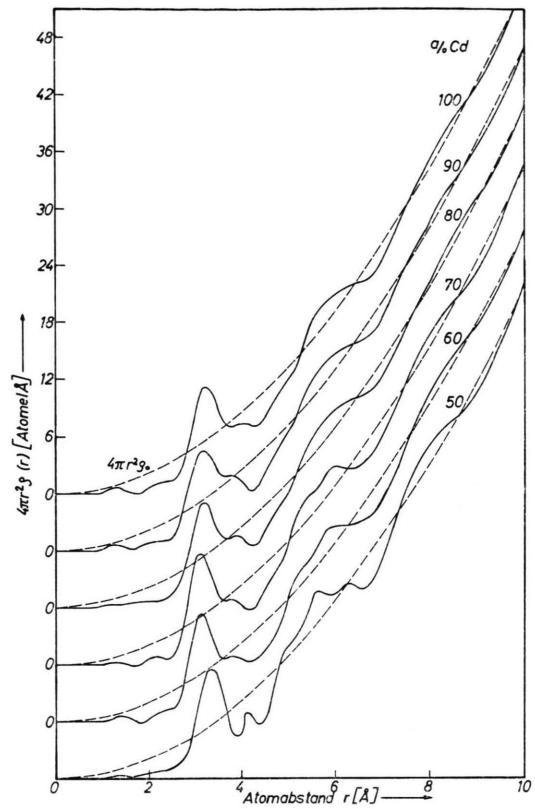


Abb. 5. System Mg—Cd: Atomverteilungskurven $4\pi r^2 \varrho(r)$ für 50, 60, 70, 80, 90 und 100 a/o Cd.

Der Abstand zwischen den mit A und B bezeichneten Cd-Atomen beträgt 4,44 Å. Der oben angegebene Abstand von 5,074 Å besteht z. B. zwischen dem mit A bezeichneten Cd-Atom und einem im Abstand c senkrecht zur Zeichenebene darüber befindlichen. Die dem Abstand zwischen A und B von 4,44 Å entsprechende Position ist in den Intensitätskurven nicht besonders hervorgehoben. Deshalb ist anzunehmen, daß im geschmolzenen Zustand die Elementarzelle von Mg_3Cd längs der in Abb. 6 gestrichelt eingezeichneten Linie „aufgebrochen“ ist und daß sich in der Schmelze Agglomerate der in Abb. 7 skizzierten Art befinden, wobei auch Vielfache dieser Anordnung, d. h. also, kettenartige Gebilde, denkbar sind.

Würde der dem Vormaximum zukommende Abstand von der Phase $MgCd$ herrühren, dann müßte die Konzentrationsabhängigkeit der Höhe des Vormaximums eine andere sein.

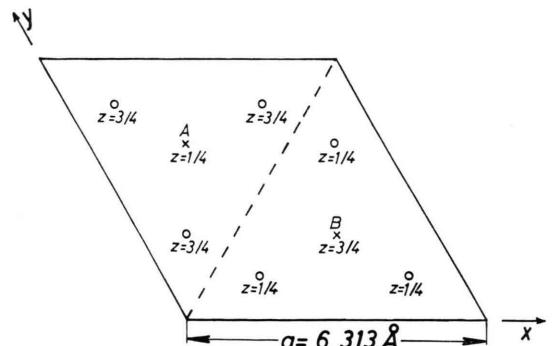


Abb. 6. Phase Mg_3Cd : Projektion der Atome in die x - y -Ebene.
x = Cadmium; o = Magnesium.

4.3. Radius r^I der ersten Koordinationssphäre

In Abb. 8 ist die Konzentrationsabhängigkeit von r^I dargestellt, wie sie aus der Lage der ersten Maxima in den Abb. 4 und 5 folgt. Deutlich ist zu erkennen, daß r^I für die Legierungen durchweg klei-

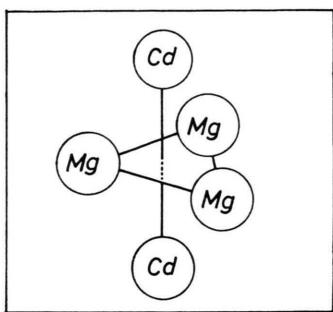


Abb. 7. Phase Mg_3Cd : Agglomerat der Zusammensetzung Mg_3Cd_2 .

ner ist als für die Randkomponenten, wobei sich sowohl auf der Cd-reichen als auch auf der Mg-reichen Seite des Systems ein Minimum ergibt.

Wenn, wie im vorliegenden Falle, der Unterschied zwischen den Atomformfaktoren der beiden Legierungspartner groß ist, dann ist der Verlauf von r^I gegen die Konzentration im allgemeinen verfälscht. Der vorliegende Fall bildet jedoch insofern

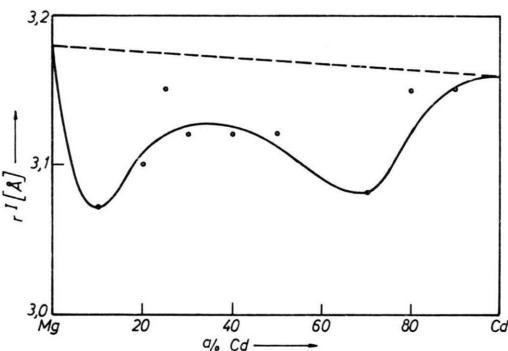


Abb. 8. System Mg—Cd: Abstand nächster Nachbarn r^I in Abhängigkeit von der Cadmiumkonzentration.

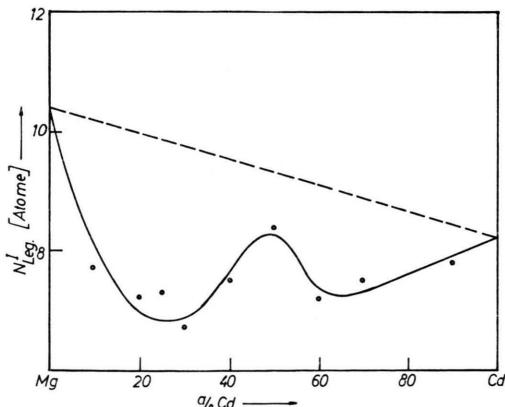


Abb. 9. System Mg—Cd: Zahl nächster Nachbarn $N^I_{Leg.}$ in Abhängigkeit von der Cadmiumkonzentration.

eine Ausnahme, als die Werte r^I der beiden reinen Stoffe Mg und Cd nahezu übereinstimmen. Aus der Existenz von Minima in Abb. 8 kann für die Mg—Cd-Legierungen auf eine Tendenz zur Nahordnung geschlossen werden⁴.

4.4. Zahl $N^I_{Leg.}$ nächster Nachbarn

Die Konzentrationsabhängigkeit der Zahl nächster Nachbarn ist in Abb. 9 aufgetragen.

Die Zahl der nächsten Nachbarn ist im gesamten Konzentrationsbereich kleiner als im statistischen Fall. Die Kurve hat zwei Minima, wobei das bei etwa 25 a/o Cd gelegene ausgeprägter ist als dasjenige auf der Cd-reichen Seite. Die untersuchten Legierungsschmelzen sind somit nach¹⁸ der Verbindungsklasse zuzuordnen.

5. Weitere Experimente an geschmolzenen Mg—Cd-Legierungen

Aus 4.3 und 4.4 folgte das Überwiegen von Nahordnung in den Schmelzen des Systems Mg—Cd. In 4.2 wurde gezeigt, daß in diesen Schmelzen Agglomerate sich befinden, deren Zusammensetzung und atomarer Aufbau dort abgeleitet wurden. Im folgenden soll versucht werden, diese Befunde durch weitere Experimente zu erhärten.

5.1. Elektrische Widerstandsmessungen und thermodynamische Daten

Aus elektrischen Widerstandsmessungen in geschmolzenen Legierungen des Systems Mg—Cd geht hervor¹⁹, daß im gesamten Konzentrationsbereich kleine Effekte auftreten, die auf das Vorliegen von Verbindungsbildung in diesen Schmelzen hindeuten. Die auf Verbindungsbildung hinweisenden Effekte sind jedoch bei der Röntgen-Beugung besser zu erkennen als bei den Widerstandsmessungen. Dies gilt im übrigen auch für die in²⁰ mitgeteilten thermodynamischen Daten, wo allerdings die Entropiewerte bei der Konzentration von 25 a/o Cd eine gewisse Überhöhung zeigen.

5.2. Massenspektrometrische Untersuchungen

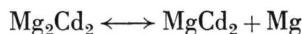
Um nun weitere Anhaltspunkte für die Existenz bevorzugter Atomgruppierungen in den Schmelzen zu erhalten, wurde mit Hilfe eines Massenspektrometers²¹ die Zusammensetzung der Dampfphase über zwei Legierungen verschiedener Zusam-

Tab. 1. Zusammensetzung der Dampfphase über zwei Legierungen des Systems Mg—Cd.

Zusammensetzung: 75 Mg 25 Cd Temperatur 425 °C	Anteil des be- treffenden Moleküls	Zusammensetzung: 50 Mg 50 Cd Temperatur 700 °C	Anteil des be- treffenden Moleküls
Dampfzusammensetzung			
Mg	sst	Mg	sst
Mg ₂	sst	—	
Mg ₃	sst	—	
Cd	sst	Cd	sst
Cd ₂	st	Cd ₂	sst
Cd ₃	s	—	
MgCd	ss	MgCd	ss
MgCd ₂	st	MgCd ₂	st
Mg ₂ Cd ₂	m	Mg ₂ Cd ₂	s
Mg ₃ Cd ₂	m	—	
MgCd ₃	s	—	
—		Mg ₃ Cd ₃	s

setzung gemessen. Dabei wurden die betreffenden Substanzen in einer Knudsen-Zelle erwärmt und die in Tab. 1 zusammengestellten Moleküle, Molekülbruchstücke und Atome gefunden.

Wie ersichtlich, treten bei der Probe mit 25 a/o Cd neben den Massen des Mg, des Cd und des MgCd sowie deren Vielfachen noch MgCd₂ auf, dessen Auftreten durch die Reaktion



- ¹ S. STEEB, H. DILGER u. J. HÖHLER, *Phys. Chem. Liquids* **1**, 235 [1969].
- ² S. STEEB, R. HEZEL u. S. WOERNER, *Z. Metallkunde* **56**, 771 [1965].
- ³ S. STEEB u. R. HEZEL, *Z. Metallkunde* **57**, 374 [1966].
- ⁴ S. STEEB u. H. ENTRESS, *Z. Metallkunde* **57**, 803 [1966].
- ⁵ S. STEEB u. J. HÖHLER, *Naturwiss.* **55**, 388 [1968].
- ⁶ M. HANSEN u. K. ANDERKO, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York 1958.
- ⁷ R. P. ELLIOTT, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York 1965.
- ⁸ F. A. SHUNK, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York 1969.
- ⁹ A. Boos, Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1970.
- ¹⁰ „Rota Unit RU-3 L“ der Fa. Rigaku Denki & Co., Ltd., Tokio, Japan.
- ¹¹ N. C. HALDER, R. J. METZGER u. C. N. J. WAGNER, *J. Chem. Phys.* **45**, 1259 [1966].
- ¹² N. S. GINGRICH, *Rev. Mod. Phys.* **15**, 90 [1943].
- ¹³ J. KROGH MOE, *Acta Cryst.* **9**, 951 [1956].
- ¹⁴ E. PELZEL, *Z. Metallkunde* **32**, 7 [1940].
- ¹⁵ A. F. CRAWLEY, *Trans. Met. Soc. AIME* **242**, 2237 [1968].
- ¹⁶ C. N. J. WAGNER, H. OCKEN u. M. L. JOSHI, *Z. Naturforsch. 20a*, 325 [1965].
- ¹⁷ H. RICHTER, *Fortschr. Phys.* **8**, 493 [1960].
- ¹⁸ S. STEEB u. R. HEZEL, *Z. Phys.* **191**, 398 [1966].
- ¹⁹ S. STEEB, H. H. GÜNTHER u. D. GODEL, *Z. Metallkunde* **61**, 637 [1970].
- ²⁰ R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON u. K. K. KELLEY, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, John Wiley, New York 1963.
- ²¹ MS 702 der Fa. AEI, Manchester, England.

erklärt werden kann. Weiterhin finden sich noch Moleküle der Zusammensetzung MgCd₃ und dann noch solche der Zusammensetzung Mg₃Cd₂. Das Auftreten dieser Agglomeration bei 425 °C kann als Hinweis dafür angesehen werden, daß diese Gruppierung sich offenbar durch eine relativ große Stabilität auszeichnet. Aus Tab. 1 ist weiterhin zu entnehmen, daß diese Agglomeration über einer Legierung mit 50 a/o Mg nicht auftritt.

Aus diesen Resultaten können folgende Schlüsse gezogen werden: Sie bilden einmal einen wichtigen Hinweis darauf, daß bei der Konzentration von 75 a/o Mg sowohl im Festkörper als auch in der Schmelze wie auch im Dampf dieselbe Agglomeration, nämlich das „Molekül“ Mg₃Cd₂ auftritt.

Das Fehlen von Mg₃Cd₂-Agglomeren in der Dampfphase über der Legierung mit 50 a/o Mg gibt einen Hinweis darauf, daß diese Agglomerate bei den Legierungen mit 75 a/o Mg nicht erst in der Dampfphase gebildet wurden, sondern dort als Moleküle aus dem Bodenkörper abdampfen. (Eine Bildung von Mg₃Cd₂ aus Mg und Cd wäre ja auch über dem MgCd-Bodenkörper möglich.)

Schließlich ist zu bemerken, daß die aufgezeigte massenspektrometrische Methode dazu geeignet ist, experimentelle Argumente für die Lösung struktureller Fragen zu liefern, und zwar besonders bei Schmelzen und amorphen Festkörpern.