

# Nahordnung von Mg-Cd-Legierungen beim Übergang fest flüssig

A. Boos \* und S. Steeb

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart, BRD

(Z. Naturforsch. 32a, 1229–1237 [1977]; eingegangen am 10. August 1977)

*Short Range Order of Mg-Cd-alloys during the Transition from the Solid to the Molten State*

Recently<sup>1</sup> a method was published for the determination of short range order parameters in binary melts and also a method for the determination of the concentration of different structures which form such a melt.

These methods are used in the present work to evaluate the atomic structure of Mg-Cd-melts and to reveal the changes in short range order during the melting process.

## Experimentelle Grundlagen

### 1. Röntgen-Beugungsuntersuchungen an binären Mischkristallen

Es wurden Mg-Cd-Legierungen der Zusammensetzung 25, 50 und 75 At.-Proz. hergestellt. Als Ausgangsmaterial diente Magnesium der Reinheit 99,84%, das vor dem Einwägen von oberflächlich vorhandenen Verunreinigungen gesäubert wurde, und Cadmium der Reinheit 99,9998% (Fa. Stern und Müller, Fellbach). Die Proben wurden in einem Induktionsofen unter Argonatmosphäre aufgeschmolzen und dann in eine Eisenkokille abgegossen. Durch Fräsen und Schleifen wurden die Proben auf die endgültige Form mit den Maßen (45 × 45 × 3) mm<sup>3</sup> gebracht. Anschließend wurde die als Reflexionsebene verwendete Oberfläche mechanisch poliert.

Die von einem Drehanodengenerator (Rota Unit 200 PL, Fa. Rigaku Denki, Tokyo) mit optisch wirksamem Fokus von 0,05 × 10 mm<sup>2</sup> erzeugte Ag-K $\alpha$ -Strahlung wurde in Bragg-Brentano-Anordnung an der in einem Heizofen auf einem Zählrohrgoniometer (Fa. Siemens) befindlichen Probe gebeugt und nach Monochromatisierung mittels Szintillationszählers registriert. Der Meßbereich lag zwischen 0,39 Å<sup>-1</sup> und 10,5 Å<sup>-1</sup> für  $\chi = (4\pi/\lambda) \sin \Theta$ . Gearbeitet wurde mit einer Impuls vorwahl von 10<sup>4</sup> Impulsen, wobei die Schrittweite  $\Delta(2\Theta) = 0,1^\circ$  betrug ( $\lambda$  = Wellenlänge;  $2\Theta$  = Streuwinkel).

Nach Erreichen der Meßtemperatur wurden die Proben mindestens eine Stunde auf dieser Temperatur gehalten, ehe mit der Messung begonnen wurde, die etwa fünf Stunden dauerte. Die Messungen wurden durchgeführt zum einen bei Temperaturen, die nur wenig oberhalb der Phasengrenzlinie zwischen Fern- und Nahordnung lagen, zum anderen bei jeweils 300 °C für Mg<sub>3</sub>Cd und MgCd sowie bei 280 °C für MgCd<sub>3</sub>. Nach einer derartigen Wärmebehandlung

\* Teil der Dissertation von A. Boos, Universität Stuttgart, 20. 1. 1977.

lung wurden die Proben sehr langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, so daß die Umwandlung von der Nah- zur Fernordnung vollständig erfolgen konnte. Zur Nachprüfung dieser Vollständigkeit und außerdem zur besseren Berücksichtigung einiger diffuser Intensitätsanteile der Untergrundstreuung wurde bei jeder Probe nach dem Erkalten eine Messung bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die diffuse Streuintensität setzt sich, wie in<sup>1</sup> dargestellt wurde, aus verschiedenen Beiträgen zusammen. Der von der Nahordnung herrührende Anteil wurde dadurch ermittelt, daß von der gemessenen diffusen Streuintensität einer nahgeordneten Probe zunächst diejenige subtrahiert wurde, die unter gleichen Bedingungen bei Raumtemperatur auftrat, wo die Proben des Mg-Cd-Systems vollständig ferngeordnet sind. Nach diesem Vorgehen bleibt somit ein Intensitätsbeitrag übrig, der die Nahordnungstreuung und die Differenz der Temperaturstreuungen enthält. Die Compton-Streuung, die unabhängig vom Ordnungszustand ist, wird dadurch ebenso eliminiert wie die eigentliche Untergrundstreuung, welche von Luftstreuung, Sekundärstrahlung usw. herröhrt.

Zur Normierung wurde die in willkürlichen Einheiten gemessene Intensität auf absolute Einheiten (e. u.) über eine Vergleichsmessung mit amorphem Kohlenstoff (Fa. Carbone AG, Frankfurt) überführt, wobei vor allem auch die Polarisations-Korrektur zu berücksichtigen war. Die Bestimmung der Normierungskonstante erfolgte bei großen Beugungswinkeln, wobei nicht nur ein Punkt, sondern in Analogie zum Verfahren nach Krogh Moe<sup>2</sup> ein gewisser Winkelbereich herangezogen wurde<sup>3</sup>.

Die Atomformfaktoren wurden nach Cromer<sup>4</sup> berechnet und die inkohärente Intensität den Tabellen von Sagel<sup>5</sup> entnommen.

Um schließlich die gewünschte, von der Nahordnung herrührende Intensität zu erhalten, wurde die näherungsweise berechnete Differenz der Temperaturstreuungen subtrahiert.



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.

## 2. Röntgen-Beugungsuntersuchungen an binären Schmelzen

Die Strukturuntersuchung an den geschmolzenen Legierungen im System Magnesium-Kadmium wurde mittels Röntgen-Beugung in Durchstrahlung durchgeführt, da die Anwendung der Reflexionsmethode bei diesen Schmelzen vor allem wegen der geringen Korrosionsbeständigkeit von Magnesium nicht möglich ist. Die genaue Beschreibung des Gerätes und des experimentellen Vorgehens ist den Arbeiten<sup>6,7</sup> zu entnehmen.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Binäre Mischkristalle

#### 1.1. Bestimmung der unmodulierten bzw. modulierten Laue-Streuung

In Abb. 1 ist das bei Raumtemperatur aufgenommene Beugungsdiagramm einer  $Mg_3Cd$ -Probe wiedergegeben. Der von der Untergrundstreuung herrührende Intensitätsbeitrag ist gestrichelt eingezeichnet. In Abb. 2 ist das Beugungsbild der gleichen Probe zu sehen, jedoch befand sich diese bei dieser Aufnahme bei einer Temperatur  $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$  und damit oberhalb der kritischen Temperatur  $T_C$ . Im Vergleich zu Abb. 1 fällt einmal auf, daß die sogenannten Überstrukturreflexe nicht mehr vorkommen und zum anderen, daß an Stelle der drei ersten Überstrukturreflexe nunmehr ein diffuses Maximum tritt, dessen relative Höhe bei weiterer Temperatursteigerung kleiner wird.

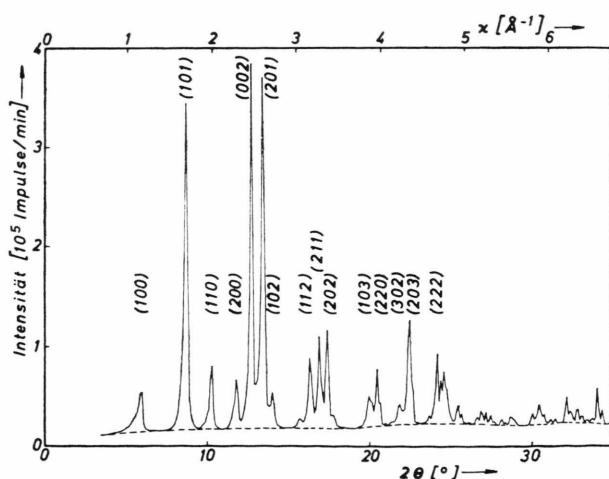


Abb. 1. System Mg-Cd: Beugungsdiagramm von  $Mg_3Cd$  bei Raumtemperatur; (—) Intensität der Untergrundstreuung.

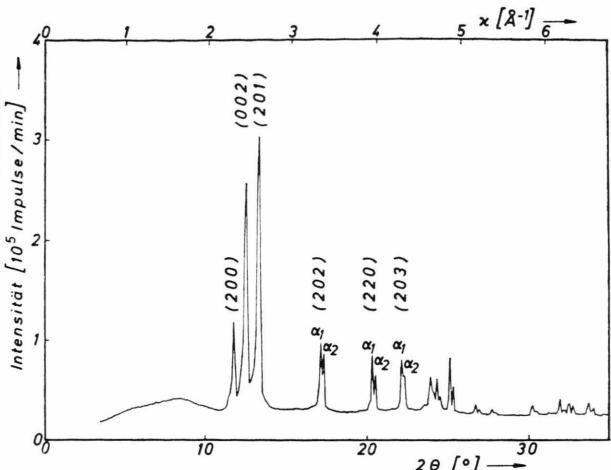


Abb. 2. System Mg-Cd: Beugungsdiagramm von  $Mg_3Cd$  bei  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

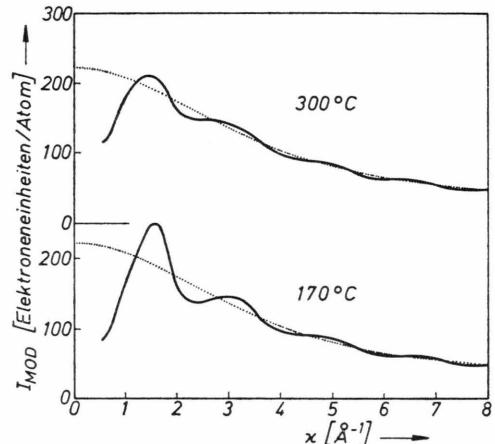


Abb. 3. System Mg-Cd: Modulierte Laue-Streuung von  $Mg_3Cd$  bei  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (....) Monotone Laue-Streuung.

In Abb. 3 ist für die bei  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeföhrten Experimente die Nahordnungsstreuung abgebildet, wie sie nach der weiter oben angegebenen Methode ermittelt wurde. Diese Nahordnungsstreuung ist nach<sup>8</sup> als modulierte Laue-Streuung zu bezeichnen, welche um die punktiert eingezeichnete monotone Laue-Streuung oszilliert, wobei die Amplituden mit wachsenden  $\kappa = 4\pi(\sin\Theta/\lambda)$ -Werten abnehmen, so daß beide Kurven schließlich ineinander übergehen. Aus dem speziellen Verlauf der modulierten Laue-Streuung in Abb. 3 folgt, daß es sich hier um den Fall einer Nahordnung mit negativem Nahordnungskoeffizienten  $\alpha_1$ , d. h. also um

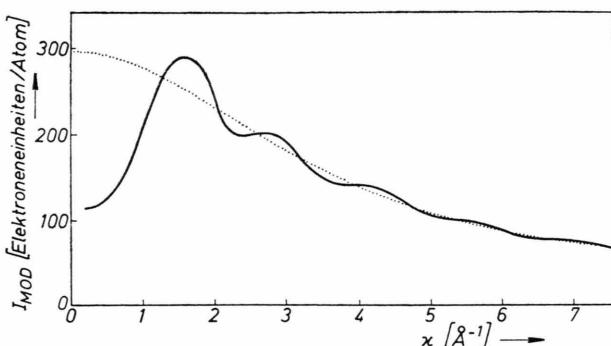


Abb. 4. System Mg-Cd: Modulierte Laue-Streuung von MgCd bei 260 °C; (....) Monotone Laue-Streuung.

Verbindungstendenz, handelt (vgl. <sup>1</sup>). Ein Vergleich beider Kurven ergibt, daß die Oszillationen bei 170 °C stärker als bei 300 °C hervortreten und demzufolge die Nahordnung mit steigender Temperatur abnimmt. Das erste Maximum liegt für die untere Kurve bei  $\kappa = 1,6 \text{ Å}^{-1}$  und verschiebt sich zu  $\kappa = 1,5 \text{ Å}^{-1}$  (obere Kurve) nach einer Temperaturerhöhung um 130 °C. Die Beugungsdiagramme oberhalb der kritischen Temperatur und die Überstrukturdiagramme unterhalb der kritischen Temperatur wurden für die beiden anderen Phasen MgCd und MgCd<sub>3</sub> in entsprechender Weise erhalten. Die kritische Temperatur liegt für MgCd bei  $T_c = 252 \text{ °C}$ . Abbildung 4 zeigt den Verlauf der modulierten Laue-Streuung, welcher sich aus der diffusen Streustrahlung einer MgCd-Probe bei 260 °C ergibt. Bei der geringen Temperaturerhöhung auf 300 °C ändert sich dieses Ergebnis nur sehr wenig. Im Vergleich zu den entsprechenden Kurven der Mg<sub>3</sub>Cd-Phase in Abb. 3 ist hier kein grundsätzlicher Unterschied festzustellen.

Im Gegensatz zu den beiden Phasen Mg<sub>3</sub>Cd und MgCd tritt bei der Phase MgCd<sub>3</sub> bei 2  $\Theta$ -Werten von etwa 8,5° kein diffuses Maximum auf. Es bleibt also im Falle von MgCd<sub>3</sub> im wesentlichen nur die monotone Laue-Streuung übrig, und das bedeutet, daß Magnesium- und Kadmium-Atome im MgCd<sub>3</sub>-Mischkristall in statistischer Verteilung vorliegen.

### 1.2. Bestimmung der Nahordnungskoeffizienten $\alpha_i$

Für den Fall der Legierung Mg<sub>3</sub>Cd wurden nach der in <sup>1</sup> beschriebenen Methode der Variation der Parameter  $\alpha_i$  (VAR) aus der in Abb. 3 dargestellten modulierten Laue-Streuung die Nahordnungskoeffizienten  $\alpha_i$  bestimmt, und zwar bis zur dritten Schale. Die erhaltenen  $\alpha_i$ -Werte sind zusammen mit den benutzten  $z_i$ - und  $r_i$ -Werten für die beiden Temperaturen von 170 °C und 300 °C in Tab. 1 festgehalten.

Tab. 1. Nahordnungskoeffizient  $\alpha_i$  sowie  $z_i$ - und  $r_i$ -Werte für die MgCd-Phase.

$i$			
	1	2	3
$z_i$	12	6	2
$r_i(170 \text{ °C}) \text{ Å}$	3,16	4,47	5,14
$r_i(300 \text{ °C}) \text{ Å}$	3,17	4,48	5,16
nach VAR-Methode	$\begin{cases} \alpha_i(170 \text{ °C}) & -0,1 \\ \alpha_i(300 \text{ °C}) & -0,06 \end{cases}$	0,054	0,204
nach FT-Methode	$\begin{cases} \alpha_i(170 \text{ °C}) & -0,106 \\ \alpha_i(300 \text{ °C}) & -0,061 \end{cases}$	-0,009	0,146

Weiterhin wurde das in <sup>1</sup> beschriebene Verfahren der Fourier-Transformation (FT) zur Bestimmung der  $\alpha_i$ -Werte angewendet. Für die bei 170 °C untersuchte Mg<sub>3</sub>Cd-Probe ist in Abb. 5 die Funktion  $G'(r) = (2/\pi)rG(r)$  in Abhängigkeit von der Ortsvariablen  $r$  aufgetragen.  $G(r)$  ergibt sich nach <sup>1</sup> durch Fourier-Transformation der Funktion

$$F(\kappa) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{z_i \alpha_i}{r_i} \sin \kappa r_i, \quad (1)$$

wobei die obere Integrationslänge zu  $\kappa_0 = 5,4 \text{ Å}^{-1}$  gewählt wurde.  $F(\kappa)$  folgt aus der in Abb. 3 gezeigten Funktion  $I_{\text{MOD}}(\kappa)$  nach <sup>1</sup>.

Die Verwendung eines größeren  $\kappa_0$ -Wertes als obere Integrationsgrenze ist nicht zu empfehlen, da

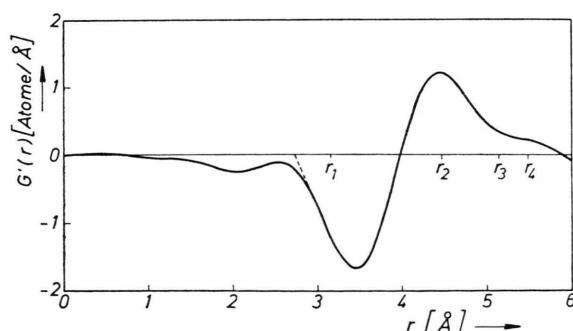


Abb. 5. System Mg-Cd: Funktion  $G'(r)$  für Mg<sub>3</sub>Cd bei 170 °C.

bei der Fourier-Transformation die bei großen  $\kappa$ -Werten liegenden, relativ ungenauen Meßdaten ein stärkeres Gewicht erhalten, als die bei kleineren  $\kappa$ -Werten liegenden.

Durch Integration über die Funktion  $G'(r)$  in der Nachbarschaft einer Schale  $i$  wird das Produkt  $z_i \alpha_i$  erhalten. Wie aus dem Kurvenverlauf und der Lage der in Abb. 5 eingezeichneten Radien der vier ersten Schalen ersichtlich, ist nur für die erste Schale diese Berechnung mit ausreichender Genauigkeit durchzuführen, da die Beiträge der übrigen Schalen sich überlappen. Qualitativ ist unmittelbar aus Abb. 5 abzulesen, daß in diesem Fall der zweite Nahordnungsparameter im Gegensatz zum ersten positiv sein muß. Die nach der FT-Methode erhaltenen  $\alpha_1$ -Werte sind ebenfalls in Tab. 1 aufgenommen und es ist eine außerordentlich gute Übereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen  $\alpha_1$ -Werte festzustellen. Die von Frantz et al. in <sup>9</sup> veröffentlichten  $\alpha_1$ -Werte des Mg<sub>3</sub>Cd-Mischkristalls sind für die entsprechenden Temperaturen um etwa 15% kleiner als die hier angegebenen.

Tab. 2. Nahordnungskoeffizienten  $\alpha_i$  sowie  $z_i$ - und  $r_i$ -Werte für die MgCd-Phase.

i		
	1	2
$z_i$	12	6
$r_i$ (260 °C) Å	3,16	4,47
nach VAR-Methode	$\begin{cases} \alpha_i(260 \text{ °C}) & -0,079 \ 0,044 \\ \alpha_i(300 \text{ °C}) & -0,063 \ 0,057 \end{cases}$	

Für die MgCd-Phase beträgt die kritische Temperatur 252 °C. Die  $\alpha_i$ -Werte wurden bei den Temperaturen von 260 °C und 300 °C nach der VAR-Methode ermittelt und sind in Tab. 2 angegeben.

Für die MgCd<sub>3</sub>-Phase ist  $\alpha_i = 0$ .

Es ist darauf hinzuweisen, daß die Existenz eines Atomgrößeneffektes anhand von Abb. 5 zu erkennen ist, wo eine Verschiebung der Funktion  $G'(r)$  auftritt, so daß die größte Atomdichte nicht exakt an der Stelle  $r_1$  zu liegen kommt. Dieser Umstand ist für die Bestimmung von  $\alpha_1$  von geringer Bedeutung, da die hierfür benötigte Fläche durch diese Verschiebung im allgemeinen nicht verändert wird. Der Atomgrößeneffekt blieb deshalb für vorliegende Arbeit unberücksichtigt. Aus Tab. 1 und 2 ist zu ent-

nehmen, daß die Nahordnung bei einer Temperatur knapp oberhalb der kritischen Temperatur am größten ist und mit zunehmender Temperatur abnimmt. Die größte vorkommende Nahordnung tritt für den bei 170 °C untersuchten Mg<sub>3</sub>Cd-Mischkristall auf. Der für diesen Fall ermittelte erste Nahordnungskoeffizient  $\alpha_1 = -0,10$  bedeutet, daß ein herausgegriffenes Kadmium-Atom im Mittel 9,9 Magnesium-Atome und 2,1 Kadmium-Atome als nächste Nachbarn aufweist.

In bezug auf die Konzentrationsabhängigkeit des Nahordnungskoeffizienten in diesem System ist festzustellen, daß letzterer für Mg<sub>3</sub>Cd und MgCd nahezu konstant bleibt, um schließlich für MgCd<sub>3</sub> auf den statistischen Wert anzusteigen.

## 2. Binäre Schmelzen

In den Abb. 6 und 7 sind die experimentell gewonnenen, korrigierten und angeglichenen Intensitätskurven geschmolzener Mg-Cd-Legierungen für

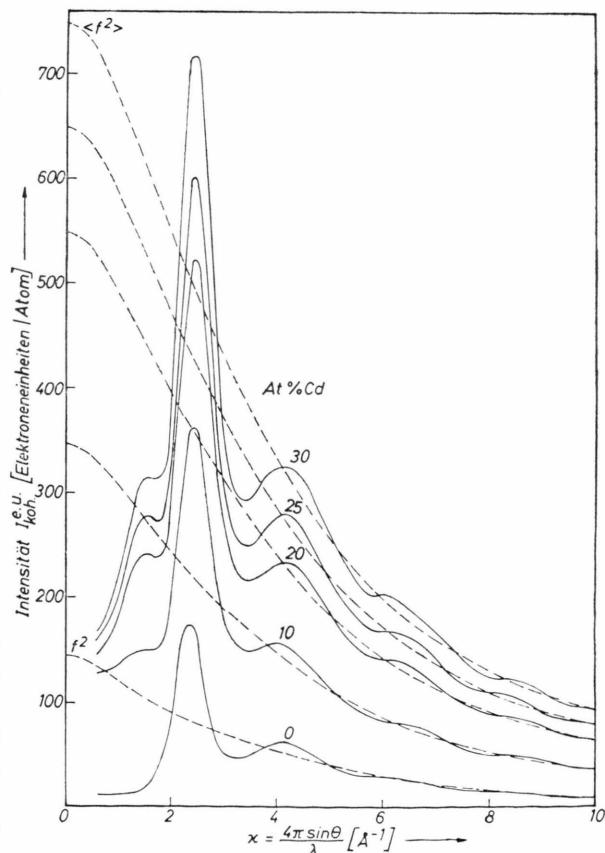


Abb. 6. System Mg-Cd: Korrigierte und angeglichene Intensitätskurven für 0, 10, 20, 25, und 30 At.-Proz. Cd nach <sup>6</sup>. Ordinaten-Ursprung und -Beschriftung für alle Kurven gleich.

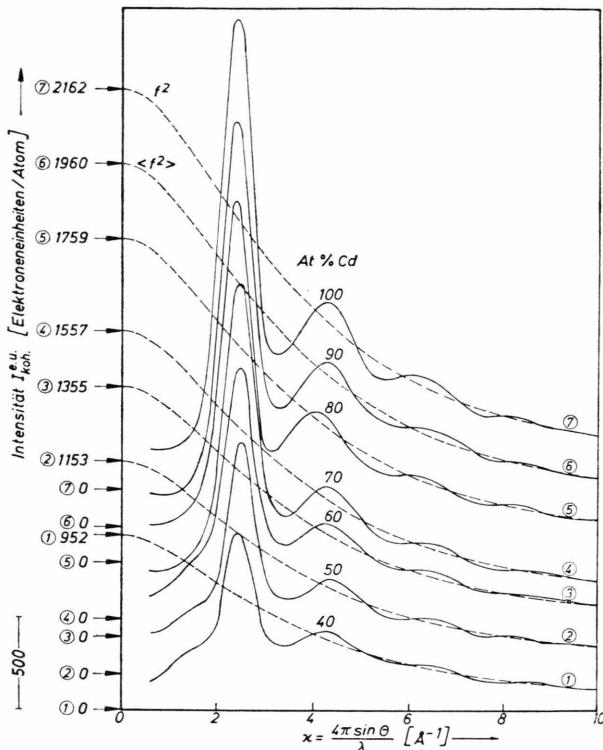


Abb. 7. System Mg-Cd: Korrigierte und angeglichene Intensitätskurven für 40, 50, 60, 70, 80, 90 und 100 At.-% Cd nach <sup>6</sup>.

$\alpha$ -Werte bis zu  $10 \text{ Å}^{-1}$  aufgetragen, wie sie der Arbeit <sup>6</sup> zu entnehmen sind. Die Intensitätskurven der Mg-reichen Legierungen besitzen bei  $\alpha$ -Werten von etwa  $1,5 \text{ Å}^{-1}$  eine Besonderheit in Form eines Vormaximums, welches bei 25 At.-Proz. Cd am deutlichsten ausgeprägt und bei 70 At.-Proz. Cd wieder völlig verschwunden ist. Ein Vergleich mit den Beugungsdiagrammen der untersuchten Mischkristalle ergibt, daß die dort auftretende Modulation der Laue-Streuung mit dem Vormaximum in den Intensitätskurven der Schmelzen in Beziehung gebracht werden kann. Mit Hilfe der Methode der Fourier-Transformation lassen sich aus den Intensitätskurven die Atomverteilungskurven  $4\pi r^2 \rho(r)$  erhalten. Abbildung 8 zeigt die aus diesen Kurven erhaltenen experimentellen Koordinationszahlen  $N_1$  der ersten Sphäre in Abhängigkeit von der Cd-Konzentration. Die Koordinationszahlen der reinen Elemente Magnesium und Kadmium nehmen dabei die Werte  $z(\text{Mg}) = 10,4$  und  $z(\text{Cd}) = 8,2$  an. Die gestrichelt eingezeichnete Verbindungsgerade der beiden Randwerte gibt den Verlauf der Koordinationszahl für

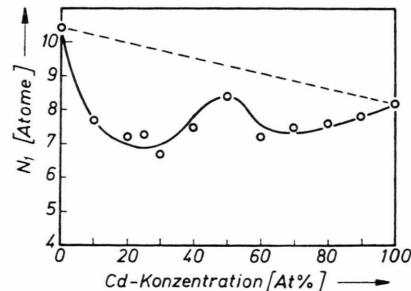


Abb. 8. System Mg-Cd: Gemessene Koordinationszahl  $N_1$  der Schmelzen in Abhängigkeit von der Cd-Konzentration. (0) Meßpunkte; (---) Statistische Verteilung.

die statistische Anordnung wieder. Aus dem negativen Abweichen der gemessenen  $N_1$ -Werte von der statistischen Geraden kann nach <sup>10</sup> geschlossen werden, daß es sich hier um ein verbindungs bildendes System handelt.

## 2.1. Bestimmung des Nahordnungskoeffizienten $\alpha_1$ für das einfache Schmelzenmodell

Für das in Analogie zum Mischkristall aufgestellte einfache Schmelzenmodell, bei dem die gesamte Schmelze in bezug auf die Nahordnung einheitlich aufgebaut sein soll, wurde nach der in <sup>1</sup> angegebenen Methode der Nahordnungskoeffizient  $\alpha_1$  berechnet, wobei die experimentell ermittelten Koordinationszahlen  $N_1$  nach Abb. 8 verwendet wurden. Dabei ergab sich, daß die ermittelten  $\alpha_1$ -Werte für die Mg-reichen und in noch stärkerem Maße für die Cd-reichen Schmelzen außerhalb ihres Definitionsbereiches liegen. Dieses einfache Schmelzenmodell vermag also die Verhältnisse in bezug auf die gemessenen Koordinationszahlen nicht richtig wiederzugeben und soll im folgenden durch das verfeinerte Modell ersetzt werden (vgl. <sup>1</sup>).

## 2.2. Verfeinertes Modell für binäre Schmelzen

Bei diesem Modell wird von zwei Strukturanteilen ausgegangen, von denen der eine aus einer statistischen Anordnung und der andere aus einer verbindungs bildenden Anordnung besteht. Wie in <sup>1</sup> ausgeführt, berechnet sich dann die experimentell erhaltene Koordinationszahl der ersten Sphäre zu

$$N_1 = \sum_{i=1}^2 (a_A^{(i)} f_A^2 x_{AA}^{(i)} + a_B^{(i)} f_B^2 x_{BB}^{(i)} + 2 a_A^{(i)} f_A f_B x_{AB}^{(i)}) / \langle f \rangle^2 \quad (2)$$

- $x_{AA}^{(1)}$  = Zahl der A-Atome in der ersten Koordinationsschale um ein A-Atom im Anteil (1) (statistischer Anteil),
- $x_{AA}^{(2)}$  = Zahl der A-Atome in der ersten Koordinationsschale um ein A-Atom im Anteil (2) (Verbindungsanteil),
- $x_{BB}^{(1)}$  und  $x_{BB}^{(2)}$  entsprechend für die B-Atome,
- $x_{AB}^{(1)}$  = Zahl der B-Atome in der ersten Koordinationsschale um ein A-Atom im Anteil (1),
- $x_{AB}^{(2)}$  = Zahl der B-Atome in der ersten Koordinationsschale um ein A-Atom im Anteil (2),
- $a_A^{(1)}$  = Atomkonzentration der im Anteil (1) enthaltenen A-Atome bezogen auf alle A- und B-Atome in der Gesamtschmelze ( $a_A = a_A^{(1)} + a_A^{(2)}$ ),

$f_A, f_B$  = Atomformfaktor der Komponente A bzw. B,

$$\langle f \rangle = a_A f_A + a_B f_B.$$

Sowohl aus den in Abb. 6 und 7 dargestellten Intensitätskurven, als auch aus dem in Abb. 8 gezeigten Verlauf der gemessenen Koordinationszahlen in Abhängigkeit von der Konzentration ist zu entnehmen, daß die Verbindungsbildung für 25 At.-Proz. Cd am stärksten ist. Es kann somit die naheliegende Annahme gemacht werden, daß der verbindungsgebildende Anteil aus Agglomerationen besteht, die jeweils ein Bruchstück der Elementarzelle des festen  $Mg_3Cd$  enthalten. Der einfachste Baustein dieser Elementarzelle umfaßt drei Magnesium-Atome und ein Kadmium-Atom, die sich an den Ecken eines primitiven Tetraeders befinden. Eine derartige Anordnung ergibt die folgenden Teilkoordinationszahlen:

$$\begin{aligned} x_{AA}^{(2)} &= x_{CdCd}^{(2)} = 0, & x_{BB}^{(2)} &= x_{MgMg}^{(2)} = 2, \\ x_{BA}^{(2)} &= x_{MgCd}^{(2)} = 1, & x_{AB}^{(2)} &= x_{CdMg}^{(2)} = 3. \end{aligned}$$

Mit diesen Zahlen berechnet sich nach Gl. (2) die experimentell zu erwartende Koordinationszahl für eine Schmelze, die nur aus diesem Anteil bestehen soll, zu  $N_1(Mg_3Cd) = 2,45$ .

### 2.2.1. Bestimmung der Konzentration der beiden Strukturanteile

Nach der in <sup>1</sup> angegebenen Methode wurde die Konzentration  $a_{Cd}^{(2)}$  der Kadmium-Atome im  $Mg_3Cd$ -Verbindungsanteil berechnet, wobei sich jedoch nur für die Cd-armen Legierungen bis zu 50 At.-Proz. Cd ein vernünftiges Ergebnis ergab.

Aus dem in Abb. 8 gezeigten Verlauf der gemessenen Koordinationszahlen in Abhängigkeit von der Konzentration ist zu schließen, daß in der Umgebung der Zusammensetzung  $MgCd_3$  ebenfalls verstärkt Verbindungsbildung anzutreffen ist. Es liegt deshalb nahe, für die Cd-reichen Schmelzen einen  $MgCd_3$ -Verbindungsanteil anzunehmen, der sich vom  $Mg_3Cd$ -Anteil nur dadurch unterscheidet, daß die beiden Atomsorten vertauscht sind. Für eine Schmelze, die nur aus  $MgCd_3$ -Anteilen bestehen soll, ergibt sich die experimentell zu erwartende Koordinationszahl zu  $N_1(MgCd_3) = 2,84$ .

Im Konzentrationsbereich von 50 bis 100 At.-Proz. Cd bestimmt sich der  $MgCd_3$ -Strukturanteil entsprechend wie derjenige von  $Mg_3Cd$  im Bereich von 0 bis 50 At.-Proz. Cd nach der in <sup>1</sup> angegebenen Methode. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abb. 9 mit durchgezogenen Linien eingetragen. Zwischen 40 und 60 At.-Proz. Cd ergibt sich offenbar ein Übergangsgebiet. Der gestrichelt eingetragene Kurvenverlauf wurde so erhalten, daß bei der Cd-Konzentration von 50 At.-Proz. von jedem der beiden Anteile die Hälfte des berechneten Wertes angenommen wurde. Für die Schmelzen aus dem System Magnesium-Kadmium lassen sich also offenbar zwei Konzentrationsbereiche angeben, in denen im wesentlichen jeweils nur zwei Strukturanteile auftreten. Die beiden Bereiche erstrecken sich symmetrisch um die Konzentrationen 25 At.-Proz. Cd und 75 At.-Proz. Cd herum und demzufolge liegt außer dem statistischen Anteil in dem einen nur noch der  $Mg_3Cd$ - und in dem anderen nur noch der

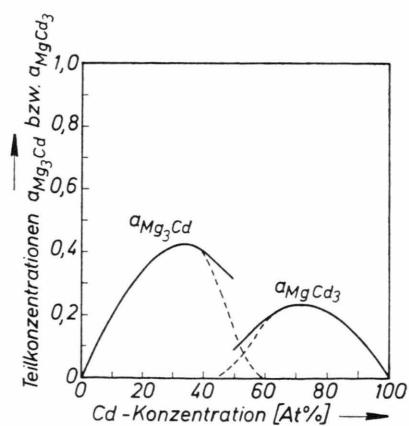


Abb. 9. System Mg-Cd: (—) Teilkonzentration  $a_{Mg_3Cd}$  und  $a_{MgCd_3}$  der beiden Verbindungsanteile in Abhängigkeit von der Cd-Konzentration, (---) Verlauf im Übergangsgebiet (vgl. Text).

$\text{MgCd}_3$ -Strukturanteil vor. Diese Trennung ist möglich, da die Schmelze im Grenzbereich bei ca. 50 At.-Proz. Cd in erster Näherung statistische Verteilung der Atome beider Sorten aufweist, was sich wiederum aus den gemessenen  $N_1$ -Werten ergibt.

Die Betrachtung der Abb. 9 zeigt, daß offenbar der  $\text{Mg}_3\text{Cd}$ -Anteil von größerer Bedeutung ist als derjenige von  $\text{MgCd}_3$ . Die maximalen Teilkonzentrationen bestimmen sich für den  $\text{Mg}_3\text{Cd}$ -Bestandteil zu  $a_{\text{Mg}_3\text{Cd}} = 0,42$  und für den von  $\text{MgCd}_3$  zu  $a_{\text{MgCd}_3} = 0,23$ . Die Maximalwerte sollten an den Zusammensetzungen der entsprechenden Verbindungen auftreten und dies ist, wie aus Abb. 9 ersichtlich, für  $a_{\text{Mg}_3\text{Cd}}$  auch der Fall. Dagegen ist das Maximum für  $a_{\text{Mg}_3\text{Cd}}$  etwas in die Cd-reichere Richtung verschoben, wobei jedoch zu bemerken ist, daß sich für 25 At.-Proz. Cd mit 0,39 ein Wert für  $a_{\text{Mg}_3\text{Cd}}$  ergibt, der nur wenig kleiner als der maximale ist. Es ist leicht einzusehen, daß solche Veränderungen innerhalb der Fehlergrenze der obigen Berechnung liegen.

## 2.2.2. Berechnung der Intensitätskurven für das verfeinerte Schmelzenmodell und Vergleich mit den gemessenen Intensitäten

Im folgenden sollen die im vorhergehenden Abschnitt erhaltenen Ergebnisse in Beziehung zu den Intensitätskurven gebracht werden. Es interessiert vor allem, warum in den Intensitätskurven nur auf der Cd-armen Seite ein Vormaximum auftritt und keines auf der Cd-reichen Seite, wo ebenfalls verstärkt Verbindungsbildung festgestellt wird.

Die Berechnung der für das verfeinerte Schmelzenmodell zu erwartenden Streuintensität erfolgt nach Gl. (3):

$$I_{\text{KOH}}^{\text{Ber.}} = a_A a_B (f_A - f_B)^2 \bar{z}_1 \bar{a}_1 \frac{\sin \kappa r_1}{\kappa r_1} + I_{\text{KOH}}^{\text{H.K.}} \quad (3)$$

Dabei muß für  $\bar{z}_1$  bzw.  $\bar{a}_1$  der über die erhaltenen Teilkonzentrationen gemittelte Wert der Koordinationszahlen bzw. der Nahordnungskoeffizienten beider Strukturanteile eingesetzt werden. Außerdem wird die Näherungsbeziehung  $r_1 \approx r^I$  benutzt, wobei  $r^I$  jeweils den aus den Atomverteilungskurven erhaltenen Radius der ersten Koordinationssphäre bedeutet. Der Anteil der kohärent gestreuten Intensität, welcher von der statistischen Anordnung herührt, wird mit Hilfe des harten Kugelmodells nach Ashcroft und Langreth<sup>11</sup> bestimmt ( $I_{\text{KOH}}^{\text{H.K.}}$ ).

Vor allem ist es wichtig, daß an dieser Stelle nicht die experimentell ermittelte Koordinatenzahl  $N_1$  ins

Spel kommt, sondern die tatsächlich in der Schmelze vorliegende Koordinatenzahl  $\bar{z}_1$ .

Für zwei Beispiele soll nun gezeigt werden, wie gut die Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener Intensität ist.

### 1. Beispiel: Mg-Cd-Schmelze mit $a_{\text{Cd}} = 0,25$

Schmelzen dieser Zusammensetzung bestehen nach Abb. 9 aus einem Anteil von etwa 60% mit statistischer Anordnung ( $z_1^{\text{stat}} = 0,75 \cdot 10,4 + 0,25 \cdot 8,2 = 9,85$ ) und einem Anteil von etwa 40% mit verbindungsbildender Anordnung ( $z_1^{(2)} = 3$ ). Daraus bestimmt sich die mittlere Zahl nächster Nachbarn zu  $\bar{z}_1 = 0,6 \cdot 9,85 + 0,4 \cdot 3 = 7,11$ . Der erste Nahordnungsparameter ist Null für den statistischen Anteil und  $-1/3$  für den  $\text{Mg}_3\text{Cd}$ -Verbindungsanteil. Mit diesen Werten berechnet sich der mittlere Nahordnungsparameter zu  $\bar{a}_1 = 0,6 \cdot 0 + 0,4 \cdot (-1/3) = -0,133$ . Setzt man  $\bar{z}_1 \bar{a}_1 = -0,95$  und außerdem den der Atomverteilungskurve entnommenen Wert von  $r^I = 3,15 \text{ \AA}$  mit der Näherung  $r_1 \approx r^I$  in Gl. (3) ein, dann drückt sich die sogenannte Nahordnungsstreuung für dieses Beispiel folgendermaßen aus:

$$I_{\text{NO}}(\kappa) = 0,25 \cdot 0,75 \cdot (f_{\text{Cd}} - f_{\text{Mg}})^2 \cdot (-0,95) \frac{\sin(3,15 \kappa)}{3,15 \kappa} \quad (4)$$

Die Bestimmungsgrößen des harten Kugelmodells sind Durchmesser  $\sigma$  und Packungsdichte  $\eta$ . Im vorliegenden Fall wird für die Packungsdichte  $\eta = 0,396$  und für den Durchmesser beider Atomsorten jeweils  $\sigma = 2,69 \text{ \AA}$  eingesetzt, um im Bereich des Hauptmaximums Übereinstimmung zu erreichen.

Die nach Gl. (3) berechnete Intensität ist in Abb. 10 mit durchgezogener und die gemessene In-

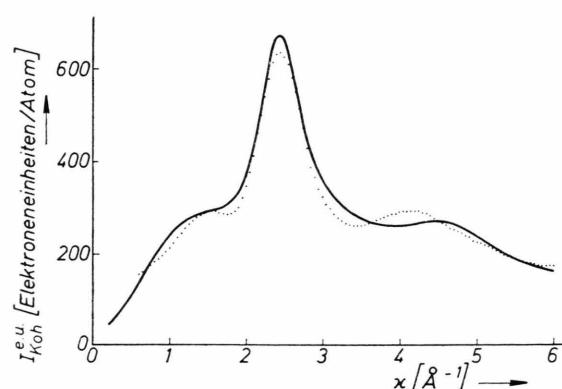


Abb. 10. System Mg-Cd: Kohärent gestreute Intensität für 25 At.-Proz. Cd; (—) berechnet, (....) gemessen.

tensität mit punktierter Kurve bis zu  $\kappa = 6 \text{ \AA}^{-1}$  dargestellt. Die Übereinstimmung beider Kurven ist im Bereich des Vormaximums und des Hauptmaximums überraschend gut. Das zweite Maximum ist für die berechnete Kurve im Vergleich zu der experimentellen Kurve zu etwas größeren  $\kappa$ -Werten verschoben. Ein derartiges Verhalten bei Anwendung des harten Kugelmodells tritt ebenfalls bei Berechnung der Intensität der reinen Randkomponenten Magnesium und Kadmium auf und ist deshalb nicht dem verfeinerten Schmelzenmodell anzulasten.

### 2. Beispiel: Mg-Cd-Schmelze mit $a_{\text{Cd}} = 0,8$

Da für die Zusammensetzung mit  $a_{\text{Cd}} = 0,75$  keine Messung vorliegt, wird zum Vergleich die Kurve mit der benachbarten Konzentration von  $a_{\text{Cd}} = 0,8$  herangezogen.

Für das Beispiel 2 schreibt sich schließlich unter Berücksichtigung von  $r_1 \approx r^l = 3,15 \text{ \AA}$  die Intensität, welche von der Nahordnung herrührt:

$$I_{\text{NO}}(\kappa) = 0,2 \cdot 0,8 \cdot (f_{\text{Cd}} - f_{\text{Mg}})^2 \cdot (-0,52) \frac{\sin(3,15 \kappa)}{3,15 \kappa}. \quad (5)$$

Mit Hilfe von Gl. (3) wird nun unter Verwendung von Gl. (5) die von der Schmelze mit 80 At.-Proz. Cd kohärent gestreute Intensität berechnet. Für das harte Kugelmodell werden als Parameter die Werte  $\eta = 0,352$  und  $\sigma = 2,68 \text{ \AA}$  verwendet. Die sich ergebende Kurve ist in Abb. 11 mit durchgezogener Linie zusammen mit der gemessenen Intensität (punktierter Linie) eingetragen.

Durch geeignete Wahl von  $\eta$  und  $\sigma$  stimmen beide Kurven in Höhe und Lage des Hauptmaximums

überein. Dieses Hauptmaximum ergibt sich bei der berechneten Kurve etwas breiter als beim Experiment. Als wichtige Tatsache jedoch ist festzustellen, daß in beiden Fällen kein Vormaximum beobachtet werden kann. Dies bedeutet, daß die vorhandene Nahordnungsstreuung für diese Zusammensetzung eine untergeordnete Rolle spielt und damit in den Intensitätskurven nicht besonders in Erscheinung tritt. Die Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der Intensitätskurven in bezug auf das Auftreten eines Vormaximums beruht auf der Änderung der Größe  $L = a_A a_B (f_A - f_B)^2 / \langle f \rangle^2$ , die für  $\kappa = 0$  im Beispiel 1 von 0,55 auf 0,125 im Beispiel 2 abnimmt.

Wie an diesen beiden Beispielen aufgezeigt, ist es also offenbar möglich, mit dem hier benutzten verfeinerten Schmelzenmodell den Verlauf der Intensitätskurven befriedigend zu beschreiben.

### 3. Zusammenhang zwischen Mischkristall und Schmelze

In vorliegender Arbeit wurde der mittels Röntgenbeugung gemessene Strukturaufbau der nächsten Nachbarschaft sowohl für den Mischkristall als auch für die Schmelze ermittelt und ausführlich diskutiert. Im folgenden soll der Frage nachgegangen werden, welcher allgemeine Zusammenhang zwischen beiden Anordnungen besteht.

Das Modell des homogenen Mischkristalls ist im vorliegenden Fall des Systems Mg-Cd nicht übertragbar auf die Schmelze, wie aus dem Versagen des einfachen Schmelzenmodells zu schließen ist. Nach dem verfeinerten Schmelzenmodell unterscheidet sich die Koordinationszahl des statistischen Anteils von derjenigen der nahgeordneten Bezirke beträchtlich. Beide zusammen ergeben eine mittlere Koordinationszahl, und es läßt sich, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, die Struktur der untersuchten Mg-Cd-Schmelzen durch derartige mittlere Koordinationszahlen und durch mittlere Nahordnungsparameter charakterisieren. Dadurch wird dann die Beschreibung des Übergangs fest-flüssig, z. B. mit Hilfe des ersten Nahordnungsparameters möglich. Abbildung 12 zeigt den Temperaturverlauf des ersten Nahordnungsparameters für die Legierung mit 25 At.-Proz. Cd in einem Bereich oberhalb der kritischen Temperatur  $T_C$  bis zu etwa  $550^\circ\text{C}$ . Dabei sind die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Meßwerte als Kreise und die in<sup>9</sup> publizierten Meßwerte als Kreuze eingetragen. Das Zweiphasengebiet zwi-

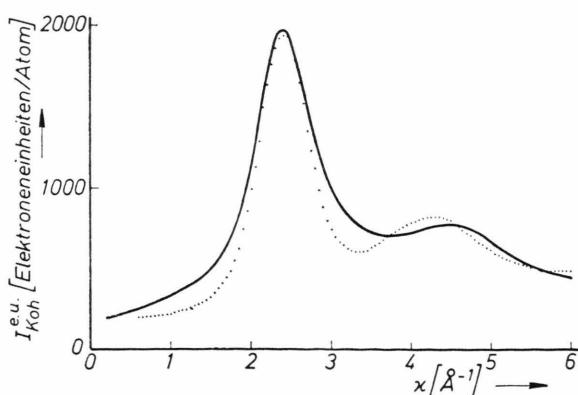


Abb. 11. System Mg-Cd: Kohärent gestreute Intensität für 80 At.-Proz. Cd; (—) Berechnet, (....) gemessen.

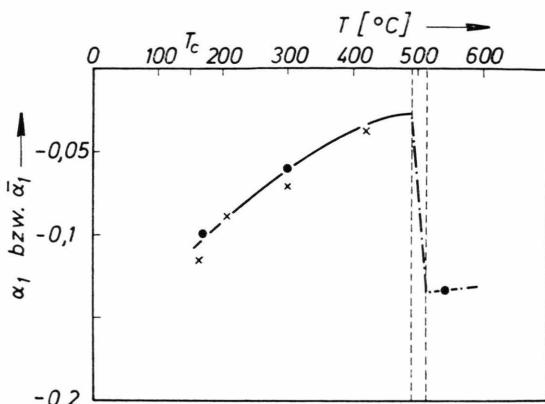


Abb. 12. System Mg-Cd: Temperaturverlauf des ersten Nahordnungsparameters  $\alpha_1$  bzw.  $\bar{\alpha}_1$  für 25 At.-Proz. Cd; (●) Meßpunkte, (×) Meßpunkte nach <sup>9</sup>.

schnen Mischkristall und Schmelze ist in Abb. 12 durch zwei gestrichelte Linien dargestellt. Als wichtiges Ergebnis ist dieser Abbildung zu entnehmen, daß sich der Nahordnungsparameter beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand sprunghaft ändert.

Der diskontinuierliche Verlauf von  $\alpha_1$  wird ganz offensichtlich für die Legierung mit 75 At.-Proz. Cd, wo der Mischkristall völlig ungeordnet, d. h.  $\alpha$  gleich Null ist und die Schmelze einen mittleren Nahordnungsparameter von etwa -0,08 aufweist.

Die relativ große Änderung des ersten Nahordnungsparameters beim Übergang fest-flüssig ist ein Maß für den Unterschied im strukturellen Aufbau der ersten Koordinationssphäre in beiden Aggregatzuständen.

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Röntgen-Beugungsexperimente an festen Legierungen des Systems Magnesium-Kadmium der Zusammensetzungen 25, 50 und 75 At.-Proz. Cd im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu 300 °C durchgeführt.

Aus den gemessenen Streudiagrammen wurde die diffuse Streustrahlung abgetrennt und nach Abzug der Untergrundstreuung mit Hilfe einer an amorphen Kohlenstoff durchgeführten Eichmessung auf absolute Einheiten normiert. Nach Berücksichtigung eines näherungsweise berechneten Temperaturbeitrages zwischen Raum- und Meßtemperatur ergab sich die modulierte Laue-Streuung. Für die Legie-

itung mit 75 At.-Proz. Cd konnte keine Modulation beobachtet werden, dagegen ist sie für die beiden anderen untersuchten Legierungen knapp oberhalb der jeweiligen kritischen Temperaturen  $T_C$  am größten und nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Aus dem Verlauf der modulierten Laue-Streuung ist zu entnehmen, daß es sich hier um eigentliche Nahordnung mit einem negativen ersten Nahordnungsparameter  $\alpha_1$ , d. h. um Verbindungstendenz, handelt. Die Bestimmung der Nahordnungsparameter erfolgte sowohl durch Angleichung mit Hilfe der Methode der Variation als auch nach der Methode der Fourier-Transformation.

Die an geschmolzenen Mg-Cd-Legierungen gemessenen Intensitätskurven weisen ein konzentrationsabhängiges Vormaximum auf, das bei der Legierung mit 25 At.-Proz. Cd am deutlichsten in Erscheinung tritt. Das Vormaximum liegt bei  $\alpha \approx 1,5 \text{ \AA}^{-1}$  und damit etwa an der gleichen Stelle wie das an der erstarrten Probe beobachtete erste Maximum der modulierten Laue-Streuung. Die Konzentrationsabhängigkeit der gemessenen Koordinationszahl läßt sich mit einem verfeinerten Schmelzenmodell deuten, in welchem neben statistisch verteilten Atomen der beiden Sorten die Schmelzen mit einem Cd-Gehalt < 50 At.-Proz.  $\text{Mg}_3\text{Cd}$ -Agglomerate, diejenigen mit > 50 At.-Proz. dagegen  $\text{MgCd}_3$ -Agglomerate enthalten. Aus den gemessenen Koordinationszahlen folgen in jedem Fall die Konzentrationen der jeweils vorhandenen Strukturanteile. Dabei ergibt sich, daß im einen Konzentrationsbereich maximal 42% der insgesamt in der Schmelze vorhandenen Atome im  $\text{Mg}_3\text{Cd}$ -Bestandteil und im anderen maximal 23% im  $\text{MgCd}_3$ -Bestandteil vorliegen.

Mit Hilfe der aus dem verfeinerten Schmelzenmodell erhaltenen Ergebnisse wurden für die Legierungen mit 25 und 80 At.-Proz. Cd die Intensitätskurven berechnet. Durch den Vergleich mit den gemessenen Intensitätskurven konnte festgestellt werden, daß die Übereinstimmung vor allem in bezug auf das Vormaximum recht zufriedenstellend ist. Weiterhin wurde aufgezeigt, daß der Nahordnungsparameter  $\alpha_1$  sich beim Schmelzvorgang sprunghaft verändert.

### Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- <sup>1</sup> A. Boos, P. Lamparter u. S. Steeb, *Z. Naturforsch.* **32a**, 1222 [1977].
- <sup>2</sup> J. Krogh Moe, *Acta Cryst.* **9**, 951 [1956].
- <sup>3</sup> A. Boos, Dissertation, Universität Stuttgart 1977.
- <sup>4</sup> D. T. Cromer u. J. B. Mann, *Acta Cryst. A* **24**, 321 [1968].
- <sup>5</sup> K. Sagel, *Tabellen zur Röntgen-Strukturanalyse*, Springer-Verlag, Berlin 1958.
- <sup>6</sup> A. Boos, Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1970.
- <sup>7</sup> A. Boos, S. Steeb u. D. Godel, *Z. Naturforsch.* **27a**, 271 [1972].
- <sup>8</sup> V. Gerold, *Z. Metallkunde* **54**, 370 [1963].
- <sup>9</sup> C. Frantz, G. Le Caer u. M. Gantois, *J. Appl. Cryst.* **3**, 123 [1970].
- <sup>10</sup> S. Steeb u. R. Hezel, *Z. Phys.* **191**, 398 [1966].
- <sup>11</sup> N. W. Ashcroft u. D. C. Langreth, *Phys. Rev.* **156**, 685 [1967].