

# Schallgeschwindigkeitsmessung in Al-In-Schmelzen zur Bestimmung der Kompressibilität und der partiellen Strukturfaktoren ( $s=0$ )

Jochen Hoehler \* und Siegfried Steeb

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

(Z. Naturforsch. 30 a, 784–788 [1975]; eingegangen am 19. April 1975)

*Sound Velocity, Compressibility, and Partial Structure Factors ( $s=0$ ) in Molten Al-In-Alloys*

The adiabatic velocity of ultrasound  $u$  in molten Al, In, and Al-In alloys was measured at various concentrations and temperatures. For the alloys the  $u(T)$  curves consist of two linear regions with a transition region. The function  $\Delta u/\Delta T$  and the compressibility versus concentration show positive deviation from linearity. In the latter case the deviation at 1000 °C is smaller than that at 880 °C. The partial structure factors  $a_{ij}(0)$  were obtained,  $a_{Al,Al}(0)$  and  $a_{In,In}(0)$  showing rather high positive, and  $a_{Al,In}(0)$  rather high negative values. Thus the segregation tendency becomes obvious. This also can be deduced from the plot of  $N_n'$  [which is a linear combination of the  $a_{ij}(0)$ ] versus concentration.

## 1. Einleitung

Wie in einer früheren Arbeit<sup>1</sup> gezeigt wurde, liefert die Messung der Schallgeschwindigkeit in Schmelzen nicht nur die Werte der Kompressibilität, sondern zusammen mit weiteren thermodynamischen Daten die partiellen Strukturfaktoren für  $s=0$  und damit auch noch wertvolle Hinweise über das strukturelle Verhalten der betreffenden Schmelzen. In vorliegender Arbeit sollen derartige Messungen im monotektischen System Al-In beschrieben werden.

## 2. Versuchsdurchführung

Der experimentelle Aufbau wurde ausführlich bei<sup>1–3</sup> beschrieben. Die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit erfolgte nach dem Impuls-Echo-Verfahren. Mit dieser Methode kann aus der Laufzeit des Schalls und der in dieser Zeit zurückgelegten Strecke in der Probe die Schallgeschwindigkeit berechnet werden. Die schmelzflüssige Probe befindet sich während der Messung in einem Behälter aus Keramikmaterial und kann mit einem Heizrohr mit Molybdändrahtwicklung bis zu Temperaturen von ca. 1400 °C aufgeheizt werden. Dieser Teil der Apparatur befindet sich in einem evakuierbaren wasser gekühlten Rezipienten aus Stahl. Bei der Durchführung der Experimente ergaben sich Schwierigkeiten mit der akustischen Ankopplung zwischen dem Keramikmaterial und der Schmelze. Mit Hilfe

eines geeigneten Flüssmittels (Essal w der Fa. Magnesium-Gesellschaft m.b.H., Essen-Katernberg), von dem vor dem Aufheizen einige mg auf den Boden des Keramikbehälters gestreut wurden, konnte schließlich eine zufriedenstellende Ankopplung erreicht werden. Die Probe wurde in der Apparatur auf etwa 1100 °C erhitzt und die Schallgeschwindigkeit anschließend bei fallender Temperatur bis zur Phasengrenzlinie der Mischungslücke in Schritten von  $\Delta T = 20^\circ$  bestimmt. Zur Kontrolle wurde bei einigen Proben die Messung zusätzlich auch bei steigender Temperatur durchgeführt.

## 3. Ergebnisse der Schallgeschwindigkeitsmessungen

In Abb. 1 sind die Schallgeschwindigkeiten von acht untersuchten Proben als Funktion der Temperatur aufgetragen. Es ist aus diesen Kurven deutlich die lineare Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Temperatur zu erkennen. Auffallend ist jedoch, daß sich bei den Legierungen jeweils für zwei Temperaturbereiche eine unterschiedliche lineare Abhängigkeit ergibt. Bei niedrigen Temperaturen nimmt die Schallgeschwindigkeit in den Legierungen zunächst langsamer ab, um dann nach Durchlaufen eines gewissen Übergangsbereichs bei höheren Temperaturen deutlich stärker abzufallen. Dieses Verhalten ist in Abb. 2 besonders deutlich zu erkennen, wo der Temperaturkoeffizient der Schallgeschwindigkeit für den untersuchten Temperaturbereich über der Konzentration aufgetragen wurde, und zwar einmal für die Temperatur oberhalb des Übergangsbereiches ( $T_{\text{oberhalb}}$ ) und zum anderen für den Temperaturbereich unterhalb des Übergangsbereiches

\* Teil der Dissertation von J. Hoehler.

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



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.

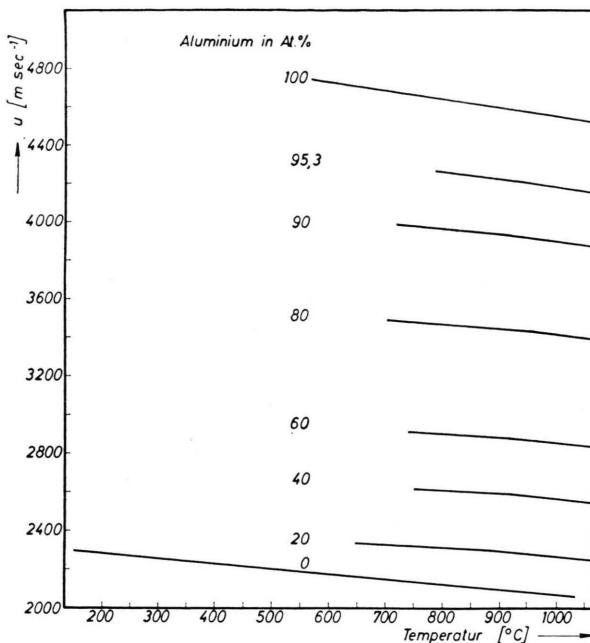


Abb. 1. System Al-In: Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur.

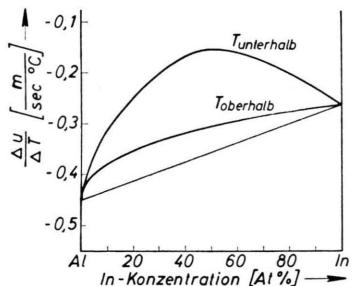


Abb. 2. System Al-In: Temperaturkoeffizient der Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration.

( $T_{\text{unterhalb}}$ ). Dabei ist der stark geschwungene Verlauf der dem niedrigen Temperaturbereich entsprechenden Kurve besonders auffällig. Dieser deutet darauf hin, daß in diesem Temperaturbereich die Schallgeschwindigkeit in der Schmelze außer von der Konzentration noch von strukturellen Besonderheiten beeinflußt wird, die mit der starken Entmischungstendenz dieses Systems zusammenhängen. Offenbar sind in dem Temperaturintervall zwischen der Phasengrenzlinie und ungefähr 100 °C darüber noch Entmischungsbezirke vorhanden, die sich bei den höheren Temperaturen nicht mehr bilden. Durch diese strukturelle Verschiedenheit der Schmelzen ergibt sich dann der unterschiedliche Temperaturkoeffizient. Dabei bleibt die Frage noch offen, ob

von den beiden wahrscheinlichen Arten der Entmischungsbereiche, nämlich daß diese entweder aus Al oder aus In bestehen, nur eine Art von beiden oder beide bei der höheren Temperatur nicht mehr auftreten.

#### 4. Diskussion der Ergebnisse

##### 4.1. Kompressibilität

Aus den experimentell bestimmten adiabatischen Schallgeschwindigkeiten kann nach folgender Gleichung die isotherme Kompressibilität  $\kappa_T$  bestimmt werden:

$$\kappa_T = \frac{1}{u_{\text{ad}}^2 \varrho} + \frac{T \alpha^2}{c_p \varrho} \quad (1)$$

mit  $u_{\text{ad}}$  adiabatische Schallgeschwindigkeit,  $\varrho$  Dichte der Legierung,  $T$  absolute Temperatur,  $\alpha$  Volumen-Ausdehnungskoeffizient,  $c_p$  spezifische Wärme.

In Abb. 3 sind die 880 °C- und die 1000 °C-Isothermen der isothermen Kompressibilität über der Indiumkonzentration aufgetragen. Die Isotherme für 880 °C weist im Gebiet zwischen 0 und 60 At.-Proz. In eine Überhöhung auf, die bei der Isothermen für 1000 °C wesentlich schwächer ist. Damit kann auch

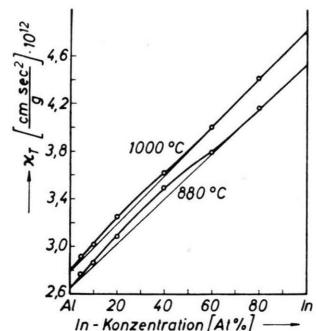


Abb. 3. System Al-In: Isothermen der Kompressibilität.

aus dem Verhalten der Kompressibilität bei diesen beiden verschiedenen Temperaturen geschlossen werden, daß sich Schmelzen gleicher Konzentration strukturell unterscheiden müssen. Dieser strukturelle Unterschied kann bei dem Legierungssystem Al-In mit seiner starken Entmischungstendenz wiederum nur bedeuten, daß bei der niedrigen Temperatur Entmischungsbereiche vorliegen, die wegen ihrer von der Matrix abweichenden Schallgeschwindigkeit bzw. Kompressibilität Anlaß zu diesem unterschiedlichen Verhalten der Schmelzen geben. Ein derarti-

ges Verhalten der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit wurde, wie in<sup>4</sup> ausgeführt, schon von verschiedenen Autoren festgestellt und diskutiert. Ein ähnliches Verhalten wie die Schallgeschwindigkeit der Legierungen im Bereich der Kompressibilitätsüberhöhung zeigt auch diejenige der Elemente Wismut und Antimon<sup>5</sup> und weiterhin auch in stark ausgeprägter Form das Wasser<sup>6</sup>. Von Hall<sup>7</sup> wurde die Anomalie beim Wasser mit zwei durch Röntgenuntersuchungen nachgewiesenen Strukturen mit verschiedener Packungsdichte befriedigend erklärt. Analog wird auch von<sup>5</sup> die verschiedene Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in flüssigem Antimon mit dem gleichzeitigen Vorkommen von zwei verschiedenen Strukturen gedeutet.

#### 4.2. Partielle Strukturfaktoren für den Wellenvektor $s = 0$

Nach<sup>8, 9</sup> können die partiellen Strukturfaktoren für  $s = 0$  aus thermodynamischen Daten folgendermaßen berechnet werden:

$$a_{11}(0) = \Phi - c_2/c_1 + A(\delta - 1/c_1)^2, \quad (2)$$

$$a_{22}(0) = \Phi - c_1/c_2 + A(\delta + 1/c_2)^2, \quad (3)$$

$$a_{12}(0) = \Phi + 1 + A(\delta - 1/c_1)(\delta + 1/c_2), \quad (4)$$

wobei gilt:

$$\Phi = N k_B T \chi_T/V_M, \quad \delta = 1/V_M (\partial V_M / \partial c_1)_N \quad (5), \quad (6)$$

und

$$A = \frac{RT}{(\partial^2 G / \partial c_1^2)_{T, p}} = c_2 \left[ \frac{1}{a_1} \left( \frac{\partial a_1}{\partial c_1} \right)_{T, p} \right]^{-1} = c_1 \left[ \frac{1}{a_2} \left( \frac{\partial a_2}{\partial c_2} \right)_{T, p} \right]^{-1}. \quad (7)$$

$N$  ist die Loschmidt'sche Zahl,  $V_M$  das molare Volumen,  $G$  ist die Gibb'sche freie Energie der Legierung,  $c_1$  und  $c_2$  sind die Molenbrüche von Al bzw. In und  $a_1$  und  $a_2$  ihre thermodynamischen Aktivitäten.

Um die Werte der partiellen Funktionen berechnen zu können, werden sowohl das molare Volumen als auch die Aktivitäten als Funktion der Konzentration benötigt. Genaue Dichtemessungen sind bisher nur für wenige Systeme im schmelzflüssigen Zustand bekanntgeworden. So findet sich in der Literatur<sup>10</sup> für das System Al-In nur der Dichtewert für die Legierung mit 80,15 At.-Proz. In. Die Berechnung der partiellen Faktoren wurde deshalb einmal mit der nach Volumprozenten gemittelten Dichte und zum anderen mit einem an diesen gemessenen

Wert angepaßten Dichteverlauf, der zumindest in der Umgebung des gemessenen Dichtewertes die tatsächlichen Verhältnisse wiedergibt, durchgeführt. Es sei erwähnt, daß die Abweichung des gemessenen Dichtewertes von dem linear gemittelten für diese Konzentration rund 3% beträgt.

Die thermodynamischen Aktivitäten wurden der Zusammenstellung von Hultgren et al.<sup>11</sup> entnommen. Sie sind dort für die Temperatur von 1173 °K wiedergegeben, weshalb sich die weiteren Berechnungen alle auf diese Temperatur beziehen.

Die in den Gln. (2), (3) und (4) eingehenden Kompressibilitäten wurden im Rahmen vorliegender Arbeit ermittelt. Hierzu ist anzufügen, daß der Beitrag des Kompressibilitätsterms zu den partiellen Strukturfaktoren, ausgenommen die Konzentrationsgebiete zu den reinen Elementen hin, nicht sehr groß ist. Vielmehr wird der konzentrationsabhängige Verlauf der partiellen Strukturfaktoren weitgehend durch das stark nicht ideale Verhalten der Aktivitäten geprägt. Der Verlauf der Aktivität weist im Bereich der kritischen Konzentration eine horizontale Wendetangente auf. Dadurch ergeben sich für diese Konzentrationen unendlich große Werte für die partiellen Strukturfaktoren, wie es in Abb. 4 dargestellt ist.

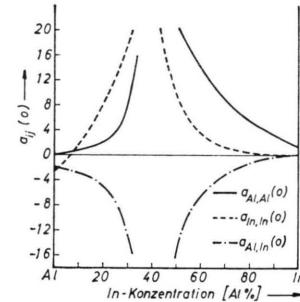


Abb. 4. System Al-In: Partielle Strukturfaktoren für  $s=0$ .

In diesem Bild sind diejenigen Kurven dargestellt, für deren Berechnung die an den realen Wert angepaßten Dichtewerte verwendet wurden. Der Verlauf der  $a_{ij}$ -Werte für die linear gemittelten Dichten unterscheidet sich nur unwesentlich von den hier angegebenen. Der Verlauf der partiellen Funktionen für die gleichnamigen Paare  $a_{Al-Al}$  und  $a_{In-In}$  nimmt für  $c_1 = 1$  bzw.  $c_2 = 1$  den Wert des Kompressibilitätsterms  $\Phi$  an und strebt im Konzentrationsbereich der kritischen Entmischung gegen plus Unendlich. Der gemischt indizierte Strukturfaktor dagegen strebt in diesem Konzentrationsbereich gegen minus Unendlich.

Das Verhalten der gleichindizierten partiellen Interferenzfunktionen bedeutet im Realraum, daß die Eigenkorrelationen in diesem Konzentrationsbereich Werte größer als Eins annehmen und sehr große Korrelationslängen vorliegen, was bedeutet, daß in der Schmelze sehr große Entmischungsbereiche auftreten.

Das Verhalten des gemischt indizierten Strukturfaktors bedeutet im Realraum, daß die entsprechende partielle Korrelationsfunktion  $g_{ij}$  gegen Null strebt und damit keine Fremdkoordination mehr vorliegt. Diese Aussagen gelten für den Grenzfall des kritischen Konzentrationsverhältnisses und eine Temperatur von  $1173^\circ\text{K}$ , d. h. eine Temperatur, die ungefähr der kritischen entspricht, welche von Predel<sup>12</sup> mit  $1100^\circ\text{K}$  und von Campwell und Wagemann<sup>13</sup> mit  $1218^\circ\text{K}$  angegeben wurde. Im übrigen Konzentrationsbereich des Systems nehmen die partiellen Strukturfaktoren und damit die Integrale über die Korrelationsfunktionen wieder endliche Werte an.

#### 4.3. Ordnungsverhalten in den Legierungsschmelzen

Das konzentrationsabhängige Verhalten der thermodynamischen Größen sowie der röntgenographisch ermittelten Daten<sup>14</sup> zeigt, daß bei Konzentrationen von etwa 40 At.-Proz. Indium die größte Abweichung vom idealen Verhalten eines Systems mit statistischer Verteilung der Atome verschiedener Sorten vorliegt. Es läßt sich nun nach<sup>15</sup> mit Hilfe der partiellen Strukturfaktoren eine weitere Aussage über die spezielle Anordnung der Atome innerhalb der entmischten Bereiche machen.

Die Definition des partiellen Strukturfaktors für den Wellenvektor Null berechnet sich nach Gl. (8) :

$$a_{ij}(0) = 1 + \varrho_0 \int_0^\infty [g_{ij}(r) - 1] 4\pi r^2 dr. \quad (8)$$

Die partiellen Korrelationsfunktionen  $g_{ij}(r)$  sind folgendermaßen definiert: Die Zahl der  $j$ -Atome in der Kugelschale mit der Dicke  $dr$  und dem Radius  $r$  ist

$$n_{ij}(r) = c_j \varrho_0 g_{ij}(r) 4\pi r^2. \quad (9)$$

Dabei wurde als Ursprung ein  $i$ -Atom gewählt. Dann ergibt sich die Differenz zwischen der Zahl der  $j$ -Atome, die ein  $i$ -Atom umgeben, und der Zahl der  $j$ -Atome, die ein  $j$ -Atom umgeben, zu

$$\Delta N_j = \int_0^\infty [n_{ij}(r) - n_{jj}(r)] dr. \quad (10)$$

Diese Differenz kann mit Gl. (8) als Funktion der partiellen Strukturfaktoren mit Impulsübertrag Null angegeben werden:

$$\Delta N_j = c_j [a_{ij}(0) - a_{jj}(0)]. \quad (11)$$

Um diese Größe  $\Delta N_j$  einordnen zu können, muß diese in Bezug gesetzt werden zu Größen, die aus Modellschmelzen theoretisch berechnet wurden. Das erste Modell ist dabei eine Legierung mit statistischer Atomverteilung, die aus nicht wechselwirkenden Atomen besteht. Hier ist die Anzahl der Atome um ein Ursprungsatom streng proportional der Konzentration und  $\Delta N_j$  ergibt sich zu

$$\Delta N_j = c_j \varrho_0 (v_2 - v_1). \quad (12)$$

$v_1$  und  $v_2$  sind die molaren Volumina der Randkomponenten.  $\Delta N_j$  wird damit für die „ideale“ Legierung, bei der nämlich  $v_1 = v_2$  ist und vollkommene statistische Verteilung vorliegt, gleich Null.

Will man nun mit der Differenz  $\Delta N_j$  die Ordnungsvorgänge beschreiben, die auf Grund der Wechselwirkungsenergie zwischen den zwei Atomsorten besteht, so muß der Einfluß der unterschiedlichen molaren Volumina isoliert werden. Da sich diese Volumina im System Al-In etwas unterscheiden, muß jetzt ein  $\Delta N_j$  aus partiellen theoretischen Strukturfaktoren bestimmt werden, das den sogenannten Atomgrößeneffekt, der ja ebenfalls schon zu einer besonderen Atomanordnung führt, berücksichtigt. Zur Bestimmung dieser Strukturfaktoren wird nach einem von Flory<sup>16</sup> vorgeschlagenen Modell verfahren und schließlich die Differenzen  $\Delta N'_j = \Delta N_j - \Delta N_j^{\text{Flory}}$  erhalten, mit deren Hilfe es z. B. möglich ist, die betreffende Schmelze einer von drei Klassen zuzuordnen:

Sind diese Differenzen  $\Delta N'_j = \text{Null}$ , so bedeutet dies, daß die Koordinationssphären der verschiedenen Aufatome gleichwertig, d. h. dem statistischen Mittel entsprechend, belegt sind und daß keine besondere Wechselwirkung, weder zwischen den Atomen der gleichen noch zwischen denjenigen der verschiedenen Atomsorten vorliegt. Wird die Differenz positiv, so bedeutet dies, daß um ein  $i$ -Atom mehr  $j$ -Atome angeordnet sind als um ein  $j$ -Atom. Damit würde in diesem Fall Nahordnung vorliegen.

Wird die Differenz dagegen negativ, so sind um ein  $i$ -Atom weniger  $j$ -Atome (und dafür mehr  $i$ -Atome) angeordnet als um ein  $j$ -Atom, dies entspricht dem Fall der Nahentmischung. Diese  $\Delta N'_j$ -Kurven sind für das System Al-In in Abb. 5 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß  $\Delta N'_j$  für alle Konzen-

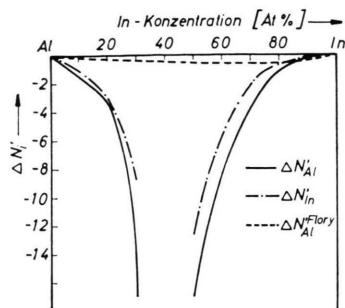


Abb. 5. System Al-In: Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta N'_\text{Al}$ ,  $\Delta N'_\text{In}$  und  $\Delta N'_\text{Al}^\text{Flory}$ .

trationen negativ ist. Im gesamten Konzentrationsbereich besteht somit eine Nahentmischungstendenz. Im Bereich der kritischen Konzentration geht  $\Delta N'_j$  gegen minus Unendlich, da durch die hier vorliegende quasi unendlich werdende Korrelationslänge

in den Entmischungsbereichen die Zahl der gleichindizierten Atome um das entsprechende Ursprungsatom gegen Unendlich geht.

Zum Vergleich ist noch der Verlauf des Wertes von  $\Delta N'_\text{Al}^\text{Flory}$  eingezeichnet, der nach dem Flory-Modell berechnet wurde. Das nach diesem Modell berechnete  $\Delta N'_\text{In}^\text{Flory}$  ist im gesamten Bereich so klein, daß es sich im Maßstab der Abb. 5 nicht von der Abszissenachse unterscheidet. Der Verlauf der Modellkurve macht besonders deutlich, daß der Atomgrößeneffekt nur sehr wenig zu einer besonderen Atomanordnung beiträgt und daß der eigentliche Beitrag von der Wechselwirkungsenergie zwischen den Atomen herführt. Damit kann das System Al-In auch mittels dieser Interpretation der partiellen Strukturfaktoren eindeutig als Entmischungssystem identifiziert werden.

- <sup>1</sup> H. Ebert, J. Hoehler u. S. Steeb, Z. Naturforsch. **29 a**, 1890 [1974].
- <sup>2</sup> U. Maier u. S. Steeb, Phys. Cond. Matter **17**, 1 [1973].
- <sup>3</sup> F. K. Klein, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1967.
- <sup>4</sup> U. Maier, Dissertation, Universität Stuttgart 1972.
- <sup>5</sup> M. B. Gitis u. I. G. Mikhailov, Sov. Physics-Acoust. **11**, 372 [1966].
- <sup>6</sup> G. W. Willard, J. Acoust. Soc. Amer. **19**, 235 [1947].
- <sup>7</sup> L. Hall, Phys. Rev. **73**, 775 [1948].
- <sup>8</sup> A. B. Bhatia u. D. E. Thornton, Phys. Rev. B **2**, 3004 [1970].
- <sup>9</sup> S. P. McAlister u. R. Turner, J. Phys. F: Metal Phys. **2**, L 52 [1972].

- <sup>10</sup> S. Zamirca, J. Ganovici u. L. Ganovici, Ceretari Metalurgice **11**, 1107 [1970].
- <sup>11</sup> R. Hultgren, P. D. Orr, P. D. Anderson u. K. K. Kelly, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, J. Wiley Sons, New York, London 1963.
- <sup>12</sup> B. Predel, Z. Metallkde. **56**, 791 [1965].
- <sup>13</sup> A. N. Campbell u. R. Wagemann, Can. J. Chem. **14**, 657 [1966].
- <sup>14</sup> J. Hoehler u. S. Steeb, Z. Naturforsch. **30 a**, 771 [1975].
- <sup>15</sup> R. Turner, E. D. Crozier u. J. F. Cochran, J. Phys. C: Solid State Phys. **6**, 3359 [1973].
- <sup>16</sup> P. J. Flory, J. Chem. Phys. **10**, 51 [1942].