

# Schallgeschwindigkeitsmessung in Bi-Cu Schmelzen zur Bestimmung der Kompressibilität und der partiellen Strukturfaktoren

Helmut Ebert, Jochen Höhler und Siegfried Steeb

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

(Z. Naturforsch. **29a**, 1890–1897 [1974]; eingegangen am 31. Oktober 1974)

*Sound Velocity, Compressibility, and Partial Structure Factors ( $q=0$ ) in Bi-Cu Melts*

The adiabatic velocity of ultrasound in molten Bi-Cu alloys was measured at various concentrations and temperatures. For the alloys with concentrations between 40 and 80 a/o Cu the  $u(T)$ -curves consist of two linear regions with a transition region. Within the concentration range mentioned  $\Delta u / \Delta T$  and the compressibility show respectively positive and negative deviations from linearity. The deviations can be detected at temperatures up to 1200 °C. The total structure factors  $I(O)$  for Bi and Cu as well as the partial structure factors  $a_{ij}(O)$  were obtained.  $a_{CuCu}(O)$  shows rather high values, indicating the existence of inhomogeneities containing mainly Cu-atoms. The slope of  $\Delta N_j'$  [which is a linear combination of the  $a_{ij}(O)$ ] versus concentration is negative. From this fact follows that segregation must exist in these melts. This also follows from the rather large density fluctuations given by the partial factors  $S_{CC}(O)$  obtained in this work.

## 1. Einleitung

In einer neueren Arbeit<sup>1</sup> wurde mit Hilfe der Streuung kalter Neutronen an Schmelzen des Systems Bi-Cu ein starker Intensitätsanstieg bei kleinen Impulsüberträgen festgestellt. Daraus folgt die Existenz von nahentmischten Bereichen und somit eine Entmischungstendenz in den Schmelzen dieses Systems.

In vorliegender Arbeit werden durch Messung der Schallgeschwindigkeit Kompressibilitäten bestimmt und mit deren Hilfe die partiellen Strukturfaktoren berechnet. Es ist damit möglich, auf einem zweiten, vom Beugungsexperiment unabhängigen Weg zu Aussagen über die in diesen Schmelzen vorliegenden strukturellen Besonderheiten zu gelangen.

## 2. Grundlagen

Bezüglich einer ausführlichen Darstellung der theoretischen Grundlagen sei auf frühere Arbeiten<sup>2,3</sup> verwiesen. Danach gilt für den Zusammenhang zwischen der isothermen Kompressibilität  $\beta_{is}$  und der adiabatischen Schallgeschwindigkeit  $u_{ad}$ :

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

mit  $\varrho$  makroskopische Dichte,  $T$  absolute Temperatur in °K,  $\alpha$  Volumenausdehnungskoeffizient,  $c_p$  spezifische Wärme.

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

Nach Gitis und Mikhailov<sup>4</sup> besteht zwischen der so ermittelten Kompressibilität und der lokalen Atomzahldichte in Elementschmelzen folgender einfacher Zusammenhang:

$$\beta_{is} = \frac{v}{k_B T} \left\{ 1 + \frac{4 \pi}{v} \int_0^\infty [g(r) - 1] r^2 dr \right\}. \quad (2)$$

Dabei bedeutet  $g(r)$  die lokale Atomzahldichte,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $v$  das Molvolumen,  $r$  die Ortskoordinate.

Jede Änderung der Struktur der Schmelze muß also eine Änderung der Kompressibilität und somit wegen Gleichung (1) auch der Schallgeschwindigkeit zur Folge haben.

Für die Schallgeschwindigkeit  $u_m$  einer Elementschmelze am Schmelzpunkt ist nach Ascarelli<sup>4</sup>

$$u_m = \sqrt{\frac{k_B T_m}{M}} \frac{c_p}{c_V} \left( 27 + \frac{2}{15} z \frac{E_F}{k_B T_m} \right)^{1/2} \quad (3)$$

mit  $T_m$  Schmelztemperatur in °K,  $M$  Atomgewicht,  $z$  Zahl der freien Elektronen,  $E_F$  Fermi-Energie.

Aus dem Modell nach Altenburg-Klein<sup>5</sup> folgt für die Schallgeschwindigkeit  $u$  einer Elementschmelze:

$$u = d \sqrt{\frac{2 \sigma}{N M} N_L}; \quad N = \frac{2 \cdot 10^6}{\sqrt{3} d^2} \quad (4)$$

mit  $N$  Zahl der Atome pro cm<sup>2</sup> der Oberfläche,  $d$  Abstand nächster Nachbarn,  $\sigma$  Oberflächenspannung,  $N_L$  Loschmidtsche Zahl.

Das Altenburg-Kleinsche Modell ist bestimmt durch die Verwandtschaft zwischen dem flüssigen



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.

und dem kristallin-festen Zustand, während das Ascarellische Modell mehr die Ähnlichkeit des flüssigen und des gasförmigen Zustandes betont.

Aus den gemessenen Werten der Schallgeschwindigkeit lässt sich nach Guinier und Fournet<sup>6</sup> über die isotherme Kompressibilität  $\beta_{\text{is}}$  die für  $q = (4 \pi \sin \Theta)/\lambda = 0$  bei Beugungsexperimenten zu erwartende Interferenzfunktion  $I(0)$  berechnen:

$$I(0) = \varrho_0 k_B T \beta_{\text{is}} \quad (5)$$

mit  $\varrho_0$  mittlere Atomdichte,  $2\Theta$  Winkel zwischen Primärstrahl und abgebeugtem Strahl,  $\lambda$  Wellenlänge der für das Beugungsexperiment verwendeten Strahlung.

Im folgenden soll etwas näher auf die partiellen Strukturfaktoren eingegangen werden. Der totale Strukturfaktor  $I(q) = I_{\text{coh}}/\langle f \rangle^2$  (mit  $I_{\text{coh}}$  = kohärent gestreute Intensität und  $f$  = Streulänge) kann aufgespalten werden in die sogenannten partiellen Interferenzfunktionen. Dies geschieht nach zwei Methoden, wobei die Methode a) mehr auf die Auswertung von Beugungsexperimenten zugeschnitten ist und die Methode b), welche auf Bhatia und Thornton<sup>7</sup> zurückgeht, mehr die thermodynamischen Zusammenhänge wiedergibt.

- a) Werden die Beiträge der 1–1, 1–2 bzw. 2–2 Paare mit  $a_{11}$ ,  $a_{12}$  bzw.  $a_{22}$  bezeichnet, so ergibt sich für die totale Interferenzfunktion:

$$I(q) = c_1 c_2 \frac{(f_1 - f_2)^2}{\langle f \rangle^2} + c_1^2 \frac{f_1^2}{\langle f \rangle^2} a_{11} + c_2^2 \frac{f_2^2}{\langle f \rangle^2} a_{22} + 2 c_1 c_2 \frac{f_1 f_2}{\langle f \rangle^2} a_{12} \quad (6)$$

mit  $c_i$  = Atombruchteile.

- b) Nach Bhatia und Thornton ergibt sich die totale Interferenzfunktion folgendermaßen:

$$I(q) = S_{\text{NN}} + \frac{(f_1 - f_2)^2}{\langle f \rangle^2} S_{\text{CC}} + 2 \frac{f_1 - f_2}{\langle f \rangle} S_{\text{NC}}. \quad (7)$$

Dabei werden durch die partiellen Funktionen  $S_{\text{NN}}$ ,  $S_{\text{CC}}$  bzw.  $S_{\text{NC}}$  die Einflüsse der Teilchendichteschwankungen, Konzentrationsschwankungen bzw. beiden Schwankungsarten zusammen auf die totale Interferenzfunktion angegeben. Es sei darauf hingewiesen, daß Gl. (7) für Elementschmelzen bei  $q = 0$  in die Guiniersche Gl. (5) übergeht.

Der Zusammenhang zwischen den partiellen Größen  $S_{\text{NN}}(q)$ ,  $S_{\text{CC}}(q)$  bzw.  $S_{\text{NC}}(q)$  und  $a_{ij}(q)$  ist aus folgenden Beziehungen ersichtlich:

$$\begin{aligned} c_1^2 a_{11}(q) &= c_1^2 S_{\text{NN}}(q) + 2 c_1 S_{\text{NC}}(q) \\ &\quad + S_{\text{CC}}(q) - c_1 c_2, \\ c_2^2 a_{22}(q) &= c_2^2 S_{\text{NN}}(q) - 2 c_2 S_{\text{NC}}(q) \\ &\quad + S_{\text{CC}}(q) - c_1 c_2, \\ c_1 c_2 a_{12}(q) &= c_1 c_2 S_{\text{NN}}(q) + (c_2 - c_1) S_{\text{NC}}(q) \\ &\quad - S_{\text{CC}}(q) + c_1 c_2. \end{aligned} \quad (8)$$

Die partiellen Factoren  $S_{\text{NN}}(q)$  und  $S_{\text{NC}}(q)$  können für  $q = 0$  mit thermodynamischen Größen folgendermaßen berechnet werden:

$$S_{\text{CC}}(0) = N k_B T / \left( \frac{\partial^2 G}{\partial c_1^2} \right)_{\text{T.p.N.}},$$

$$\begin{aligned} S_{\text{NN}}(0) &= \varrho_0 k_B T \beta_{\text{is}} + \delta^2 S_{\text{CC}}(0), \\ S_{\text{NC}}(0) &= -\delta S_{\text{CC}}(0). \end{aligned} \quad (9)$$

Dabei gilt

$$\begin{aligned} G &\text{Gibbssche freie Energie,} \\ \delta &= (v_1 - v_2)/(c_1 v_1 + c_2 v_2), \\ v_i &\text{partielles Molvolumen der Komponente } i, \\ \beta_{\text{is}} &\text{isotherme Kompressibilität.} \end{aligned}$$

Die partiellen Strukturfaktoren  $S_{\text{NN}}(0)$ ,  $S_{\text{CC}}(0)$  und  $S_{\text{NC}}(0)$  haben, wie bereits angedeutet, eine direkte physikalische Bedeutung:

$S_{\text{NN}}(0) = \langle (\Delta N)^2 \rangle / N$  beschreibt die Schwankungen der Teilchenzahl in einem vorgegebenen Volumen,

$S_{\text{CC}}(0) = \langle (\Delta C)^2 \rangle \cdot N$  beschreibt die Schwankungen der Konzentration in einem vorgegebenen Volumen,

$S_{\text{NC}}(0) = \langle \Delta N \Delta C \rangle$  beschreibt die Korrelation zwischen beiden Schwankungen.

Die spitzen Klammern in diesen Termen bedeuten jeweils eine zeitliche Mittelung.

McAlister und Turner<sup>8</sup> fassen die Gl. (8) und (9) zusammen und erhalten schließlich:

$$\begin{aligned} a_{11}(0) &= \Phi - \frac{c_2}{c_1} + A \left( \delta - \frac{1}{c_1} \right)^2, \\ a_{22}(0) &= \Phi - \frac{c_1}{c_2} + A \left( \delta + \frac{1}{c_2} \right)^2, \\ a_{12}(0) &= \Phi + 1 + A \left( \delta - \frac{1}{c_1} \right) \left( \delta + \frac{1}{c_2} \right), \end{aligned} \quad (10)$$

wobei gilt:

$$\begin{aligned}\Phi &= \varrho_0 k_B T \beta_{is}, \\ A &= R T / \left( \frac{\partial^2 G}{\partial c_i^2} \right)_{T,p} = c_i \left\{ \frac{1}{a_j} \left( \frac{\partial a_i}{\partial c_j} \right) \right\}_{T,p}^{-1}, \\ \delta &= (v_1 - v_2) / (c_1 v_1 + c_2 v_2), \\ a_i &= \text{Aktivität der Komponente } i.\end{aligned}\quad (11)$$

Wie ersichtlich, können die partiellen Faktoren  $a_{ij}(0)$  in ihrer physikalischen Bedeutung nicht so klar interpretiert werden wie die Größen  $S_{CC}(0)$ ,  $S_{NN}(0)$  und  $S_{NC}(0)$ .

Beim Übergang zu den Randkomponenten des binären Systems gehen die Gln. (10) nach Bhatia et al.<sup>9</sup> in die Gln. (12), (13) über:

$$\begin{aligned}c_1 \rightarrow 1, c_2 \rightarrow 0: \quad a_{11}(0) &= \Phi_1, \\ a_{22}(0) &= \Phi_1 + 2\delta_1 + \frac{1}{2}(S''_{CC} + 2), \\ a_{12}(0) &= \Phi_1 + \delta_1,\end{aligned}\quad (12)$$

$$\begin{aligned}c_1 \rightarrow 0, c_2 \rightarrow 1: \quad a_{11}(0) &= \Phi_2 - 2\delta_2 + \frac{1}{2}(S''_{CC} + 2), \\ a_{22}(0) &= \Phi_2, \\ a_{12}(0) &= \Phi_2 - \delta_2,\end{aligned}\quad (13)$$

wobei gilt  $S''_{CC} = [\partial^2 S_{CC}(0) / \partial c_j^2]_{c_j=0}$ .

Es sei dabei darauf hingewiesen, daß die von McAlister<sup>8</sup> angegebenen Gleichungen für  $a_{ij}(0)$  bei  $c_j \rightarrow 0$  nur für ideale Lösungen gelten. Die Gln. (12), (13) gehen für solche Systeme in diejenigen von McAlister über, da dann  $S''_{CC} = -2$  gilt.

Aus den partiellen Strukturfaktoren  $a_{ij}(0)$  lassen sich nach Turner et al.<sup>10</sup> die durch folgende Gleichung definierten Größen  $\Delta N_j$  berechnen:

$$\Delta N_j = c_j \{ a_{ij}(0) - a_{jj}(0) \}. \quad (14)$$

$\Delta N_j$  ist die Differenz der Gesamtzahl der Atome der Sorte  $j$ , welche ein Atom der Sorte  $i$  umgeben, und der Gesamtzahl der Atome der Sorte  $j$ , welche ein Atom der Sorte  $j$  umgeben.

Ein Modell<sup>10</sup>, welches nur die unterschiedlichen Molvolumina der beiden Atomsorten, nicht aber deren Wechselwirkung untereinander berücksichtigt, erlaubt es,  $\Delta N_j^{\text{cal}}$  zu berechnen. Das gemäß Gl. (15) berechnete  $\Delta N'_j$  ist dann eine Größe, die den Einfluß der Wechselwirkungsenergie der beiden Komponenten auf die lokale Struktur zum Ausdruck bringt:

$$\Delta N'_j = \Delta N_j - \Delta N_j^{\text{cal}}. \quad (15)$$

Mit Hilfe von  $\Delta N'_j$  ist es möglich, die betreffende Schmelze einer von drei Klassen zuzuordnen, nämlich:

$$\Delta N'_j \begin{cases} > 0 & \text{Fremdkoordination,} \\ = 0 & \text{statistischer Atomverteilung,} \\ < 0 & \text{Eigenkoordination.} \end{cases}$$

Es sei abschließend bemerkt, daß es bei Kenntnis der entsprechenden thermodynamischen Daten möglich ist, über die Gln. (9) die Faktoren  $S_{CC}(0)$ ,  $S_{NN}(0)$  und  $S_{NC}(0)$  zu berechnen und damit außerdem noch über die Gln. (8) die Werte für die Größen  $a_{ij}(0)$ .

### 3. Experimentelle Durchführung und Ergebnisse

Die Messung der Schallgeschwindigkeit erfolgte nach dem erstmals von Seemann und Klein<sup>11</sup> in Metallschmelzen angewandten Impuls-Echo-Verfahren, wobei die Durchführung der Experimente wie in<sup>3</sup> beschrieben erfolgte. Als Koppelsubstanz zwischen Schall-Leiter und Schmelze wurden wenige Milligramm eines Salzgemisches ( $\text{MgCl}_2 + \text{KCl}$ ) verwendet. Die nach dem Impuls-Echo-Verfahren erhaltenen Schallgeschwindigkeiten sind in Abb. 1 für

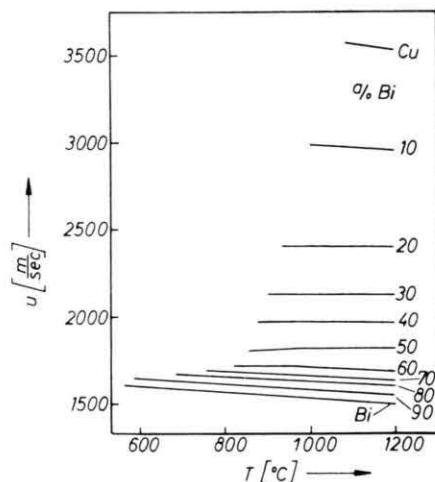


Abb. 1. System Bi-Cu: Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit.

die einzelnen Bi-Cu-Legierungen über der Temperatur aufgetragen. Wie eine in<sup>12</sup> durchgeführte Fehlerabschätzung zeigt, liegt der größte relative Fehler für die Schallgeschwindigkeit zwischen 2,9% für das reine Wismut und 1,5% für das reine Kupfer.

Aus Abb. 1 kann entnommen werden, daß zwischen der Schallgeschwindigkeit und der Temperatur in weiten Bereichen ein linearer Zusammenhang besteht, was mit der bisherigen Erfahrung bei anderen Systemen übereinstimmt. Bei den Bi-Cu-Legie-

rungen mit 40, 50, 60, 70 und 80 a/o setzt sich die Kurve  $u = u(T)$  jedoch aus zwei Geradenstücken zusammen. Dabei haben die Geradenstücke, die den tieferen Temperaturen entsprechen, eine weniger negative Steigung als die Geradenstücke, die den höheren Temperaturen entsprechen. Die den Übergangsgebieten zwischen den beiden Steigungen entsprechenden Temperaturen sind in Tab. 1 angegeben. Sie liegen zwischen 100 und 160 °C über der entsprechenden Liquidustemperatur.

Tab. I. System Bi-Cu: Mittlere Temperatur der Übergangsgebiete in Abbildung 1.

Cu-Konzentration (a/o)	40	50	60	70	80
Temperatur (°C)	960	980	980	980	1040

Dieses Verhalten der  $u(T)$ -Kurven wird durch eine Auftragung des Temperaturkoeffizienten  $\Delta u / \Delta T$  über der Konzentration bei verschiedenen Temperaturen verdeutlicht. In Abb. 2 sind zwei derartige

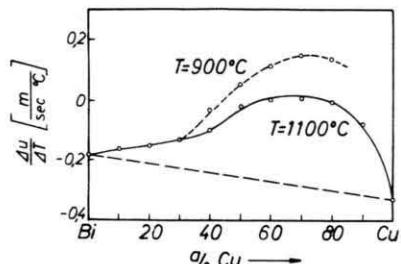


Abb. 2. System Bi-Cu: Konzentrationsabhängigkeit der Temperaturkoeffizienten  $\Delta u / \Delta T$ .

Kurven aufgetragen. Die obere Kurve entspricht der Temperatur  $T = 900$  °C, die untere Kurve der Temperatur  $T = 1100$  °C. Beide Kurven weisen bei etwa 70 a/o Cu ein Maximum auf.

In Abb. 3 ist schließlich noch eine Isotherme der Schallgeschwindigkeit über der Cu-Konzentration für  $T = 1100$  °C aufgetragen. Die sogenannte Schall-

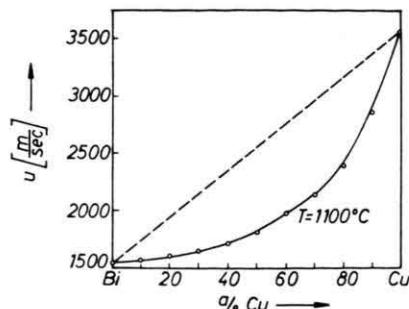


Abb. 3. System Bi-Cu: Schallkennlinie bei  $T = 1100$  °C.

kennlinie weicht verhältnismäßig stark von der Additivitäts-Geraden ab. Die maximale Abweichung bei 70 a/o Cu beträgt 27%.

#### 4. Diskussion der Ergebnisse

##### A) Allgemeines

Das Zustandsschaubild<sup>13</sup> des Systems Bi-Cu zeigt ein entartetes Eutektikum mit dem eutektischen Punkt bei etwa 0,5 a/o Cu; außerdem tritt im Bereich der festen Phase praktisch keine Löslichkeit auf. Die Liquiduskurve zeichnet sich durch einen flachen Verlauf mit Wendepunkt aus. Über der Liquidustemperatur existiert das einphasige Gebiet der Schmelze. Die Schmelzen dieses Systems wurden aufgrund empirischer Kriterien von Sauerwald<sup>14</sup> den Entmischungsschmelzen zugeordnet. Diese Zuordnung wurde in<sup>1</sup> durch Beugungsversuche bestätigt.

##### B) Vergleich der gemessenen mit den berechneten Schallgeschwindigkeiten

Mit Hilfe der oben angeführten Theorien von Ascarelli [Gl. (3)] und Altenburg-Klein [Gl. (4)] lassen sich die Schallgeschwindigkeiten in der Bi- und in der Cu-Schmelze berechnen. In Tab. 2, oberer Teil, sind die hierzu nötigen Daten und im unteren

Tab. 2. Verschiedene Werte der Schallgeschwindigkeit

in einer Bi- bzw. Cu-Schmelze samt benötigten Daten.

$T_m$ [°K]	$d$ [Å]	$\sigma$ $\left[ \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} \right]$	$M$	$z$	$\frac{2}{15} z \cdot E_F / k_B T_m$	$\frac{c_P}{c_V}$
Bi	544,5	3,40 <sup>5</sup>	376 <sup>15</sup>	208,98	1	146 <sup>4</sup>
Cu	1357	2,51 <sup>5</sup>	1285 <sup>16</sup>	63,54	5	8,2 <sup>4</sup>
<hr/>						
$T$ [°K]	$u_{\text{Klein}}$ [m/s]	$u_{\text{Ascarelli}}$ [m/s]	$u_{\text{gemessen}}$ [m/s]	$\frac{u_{\text{Klein}}}{u_{\text{gemessen}}}$	$\frac{u_{\text{Ascarelli}}}{u_{\text{gemessen}}}$	
Bi	544,5	1584	2080	1,640	0,97	1,27
Cu	1357	2892	2700	3,565	0,81	0,76

Teil die damit ermittelten  $u$ -Werte zusammengestellt. Es zeigt sich, daß die nach Altenburg-Klein ermittelten Werte näher am experimentellen Wert liegen als die nach Ascarelli berechneten, obgleich das Ascarelli-Modell die physikalische Situation bei der Schallausbreitung wohl besser beschreibt.

### C) Vergleich der gemessenen Schallgeschwindigkeit von Bi und Cu mit Literaturwerten

Die Schallgeschwindigkeiten der Randkomponenten des Systems Bi-Cu wurden bereits in mehreren Arbeiten veröffentlicht. Eine Zusammenstellung der Literaturwerte von Schallgeschwindigkeiten für Bi findet sich bei Speicher<sup>17</sup> und für Cu bei Turner<sup>18</sup>. Es ist darauf hinzuweisen, daß die  $u$ -Werte für Cu der vorliegenden Arbeit etwas höher liegen als diejenigen in<sup>18</sup> und daß außerdem für die  $\Delta u/\Delta T$ -Werte gilt:  $-0,33$  bzw.  $-0,42 \text{ m}/(\text{sec } ^\circ\text{C})$  in vorliegender Arbeit bzw. bei<sup>18</sup>.

### D) Konzentrationsabhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der Schallgeschwindigkeit

Zwischen der strukturempfindlichen Kompressibilität und dem Temperaturkoeffizienten der Schallgeschwindigkeit  $\Delta u/\Delta T$  besteht gemäß Gln. (1) und (2) ein direkter Zusammenhang. Dies bedeutet, daß strukturelle Besonderheiten in der Schmelze sich auch im Verhalten von  $\Delta u/\Delta T$  bemerkbar machen müssen. Dieser Sachverhalt zeigt sich auch empirisch z. B. in<sup>3</sup>, wo die  $\Delta u/\Delta T$ -Werte über der Konzentration für die Systeme Al-Sn, Mg-Sn und Al-Mg dargestellt wurden. Dabei traten in den Schmelzen, in denen Inhomogenitäten vorlagen, bei den betreffenden Konzentrationen Abweichungen vom linearen Verlauf auf.

Aus Abb. 2 ist zu ersehen, daß beim System Bi-Cu die  $\Delta u/\Delta T$ -Isothermen ebenfalls eine starke Überhöhung aufweisen. Im Bereich der Überhöhung (ca. 40 bis 90 a/o Cu) macht sich somit die Existenz von Inhomogenitäten auch mit dieser Methode bemerkbar, wobei der Haupteffekt bei ca. 70 a/o Cu liegt. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Maximum der Mischungswärme bei ca. 60 a/o Cu<sup>13</sup>. Die  $1100^\circ\text{C}$ -Isotherme zeigt ein Maximum, welches etwas niedriger ist als dasjenige der  $900^\circ\text{C}$ -Isotherme. Daraus kann folgendes entnommen werden:

- a) Mit zunehmender Temperatur wird der Einfluß der Inhomogenitäten schwächer und

- b) auch im Temperaturbereich oberhalb der Übergangszone zwischen zwei Steigungen in den entsprechenden  $u(T)$ -Kurven liegen noch Inhomogenitäten vor.

Da also offenbar der Einfluß der Inhomogenitäten mit zunehmender Temperatur abnimmt, ist anzunehmen, daß die Überhöhung in den  $\Delta u/\Delta T$ -Kurven bei einer Temperatur, die größer ist als  $1200^\circ\text{C}$ , völlig verschwindet. Das bedeutet aber, daß die entsprechenden  $u(T)$ -Kurven oberhalb  $1200^\circ\text{C}$  nochmals mit steigender Temperatur eine stärker negativ werdende Steigung aufweisen müssen.

### E) Isotherme Kompressibilität

Zur Berechnung der isothermen Kompressibilität  $\beta_{is}$  gemäß Gl. (1) werden außer den ermittelten Schallgeschwindigkeiten  $u$  die Dichten  $\varrho$ <sup>12, 19</sup> verwendet. Die Temperaturabhängigkeit des kubischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  folgt aus  $\varrho(T)$ . Die spezifische Wärme  $c_p$  der Legierungen wird durch Mittelung der spezifischen Wärmen der Randkomponenten erhalten. Die so ermittelte Temperaturabhängigkeit der isothermen Kompressibilität bei Schmelzen des Systems Bi-Cu ist in Abb. 4 aufge-

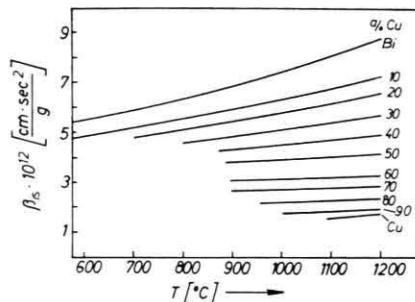


Abb. 4. System Bi-Cu: Temperaturabhängigkeit der isothermen Kompressibilität.

tragen. Aus diesem Bild folgt, daß die  $\beta_{is}(T)$ -Kurve für die Legierungen bei kleinen Cu-Konzentrationen leicht nach oben vom linearen Verhalten abweicht. Für die Cu-reichen Legierungen zeigen die  $\beta_{is}(T)$ -Kurven in dem gemessenen Temperaturbereich eine lineare Temperaturabhängigkeit.

Trägt man die  $1100^\circ\text{C}$ -Isotherme der ermittelten isothermen Kompressibilität über der Konzentration (Volumprozent) auf, so erhält man die in Abb. 5 gezeigte Kurve.

Es ist ersichtlich, daß  $\beta_{is}$  deutlich vom idealen Verhalten abweicht, welches durch Gl. (16) wieder-

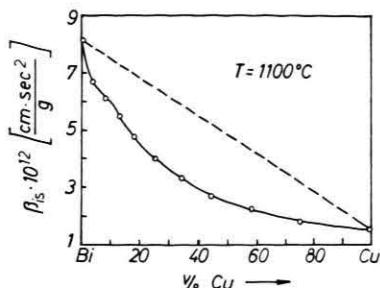


Abb. 5. System Bi-Cu: Konzentrationsabhängigkeit der isothermen Kompressibilität bei  $T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

gegeben und in Abb. 5 durch die gestrichelte Gerade dargestellt ist:

$$\beta_{is}^{ideal} = \frac{c_{Bi} v_{Bi} \beta_{is}^{Bi} + c_{Cu} v_{Cu} \beta_{is}^{Cu}}{c_{Bi} v_{Bi} + c_{Cu} v_{Cu}}. \quad (16)$$

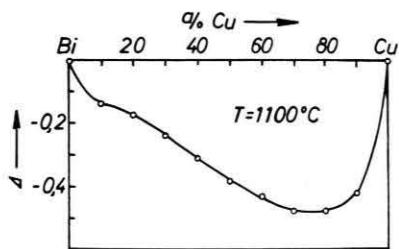


Abb. 6. System Bi-Cu: Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta$  bei  $T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Zur besseren Veranschaulichung ist in Abb. 6 die nach McAlister<sup>20</sup> berechnete relative Abweichung  $\Delta$  von gemessener und idealer Kompressibilität über der Konzentration dargestellt. Es gilt:

$$\Delta = (\beta_{is} - \beta_{is}^{ideal}) / \beta_{is}^{ideal}. \quad (17)$$

Dabei zeigt sich, daß die Abweichung von der Idealität auf der Cu-reichen Seite am größten ist, wobei das Maximum zwischen 70 und 80 a/o Cu liegt. Der Bereich der ausgeprägten Abweichung fällt mit der Überhöhung der  $\Delta u / \Delta T$ -Isothermen zusammen (vgl. Abbildung 2). Die Existenz von Inhomogenitäten führt nach Abb. 5 bzw. Abb. 6 offenbar zu einer Erniedrigung der Kompressibilität.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß beim Entmischungssystem Al-Sn (vgl.<sup>2</sup>) der Wert von  $\Delta$  positiv ist. In beiden Fällen ist  $|\Delta|$  um so größer, je höher die Konzentration an Inhomogenitäten ist. Letztere enthalten im Falle des Cu-Bi überwiegend Cu-Cu-Paare (vgl. Abb. 8,) im Falle des Al-Sn überwiegend Sn-Sn-Paare. Das Vorzeichen von  $\Delta$

wird offenbar von der Kompressibilität der Atomsorte bestimmt, die in den entmischten Bereichen überwiegt.

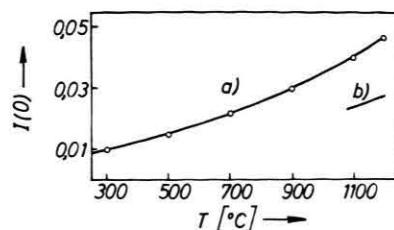


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit von  $I(0)$ . Kurve a) : Bi-Schmelze; Kurve b) : Cu-Schmelze.

#### F) Temperaturabhängigkeit der totalen Interferenzfunktion $I(0)$

Die nach Gl. (5) aus den  $\beta_{is}$ -Werten errechneten totalen Strukturfaktoren  $I(q)$  für  $q=0$  sind in Abb. 7 für die Bi- und Cu-Schmelzen in ihrer Temperaturabhängigkeit dargestellt. Diese berechneten

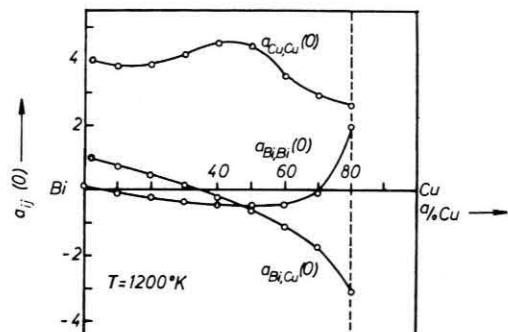


Abb. 8. System Bi-Cu: Konzentrationsabhängigkeit der partiellen Strukturfaktoren  $a_{ij}(0)$  bei  $T=1200\text{ }^{\circ}\text{K}$ .

Werte können direkt mit Ergebnissen aus Beugungsexperimenten verglichen werden. Die Gründe für das Auftreten von eventuellen Abweichungen der gemessenen von den berechneten Werten werden bei Hezel<sup>21</sup> diskutiert.

#### G) Die partiellen Strukturfaktoren beim Impulsübertrag Null

Die partiellen Strukturfaktoren für  $q=0$  lassen sich im Prinzip nach drei Methoden ermitteln:

1. Aus Neutronen- oder Röntgen-Beugungsexperimenten,
2. theoretisch mit dem Modell harter Kugeln von Ashcroft und Langreth<sup>22</sup>,
3. nach Bhatia und Thornton<sup>7</sup> mit Hilfe von thermodynamischen Daten.

Nach der 1. Methode ist es schwierig, die partiellen Strukturfaktoren für  $q=0$  zu erhalten, weil dazu für jede Konzentration drei unabhängige Streuexperimente nötig werden und die zu deren Durchführung benötigten Isotope kaum zur Verfügung stehen bzw. sehr teuer sind. Zur 2. Methode sei erwähnt, daß es gerade die Abweichungen vom statistischen Fall, d. h. vom Modell harter Kugeln sind, die zur Zeit bei der Erforschung von Legierungsschmelzen interessant sind.

In Abb. 8 werden die nach Bhatia und Thornton ermittelten partiellen Strukturfaktoren angegeben. Die zur Berechnung benötigten Daten wurden den Arbeiten<sup>12, 13</sup> entnommen. Wie aus Abb. 8 zu erkennen ist, variieren die Faktoren  $a_{ij}(0)$  entgegen früheren Annahmen<sup>23</sup> beträchtlich in Abhängigkeit von der Konzentration:  $a_{BiBi}(0)$  zeigt ein Minimum bei 50 a/o Cu;  $a_{CuCu}(0)$  weist ebenfalls bei 50 a/o Cu ein Maximum auf;  $a_{BiCu}(0)$  nimmt mit wachsendem Cu-Gehalt stark ab. Der verhältnismäßig große Wert von  $a_{CuCu}(0)$ , insbesondere bei 50 a/o Cu, bedeutet, daß die in der Schmelze nach Bauer et al.<sup>1</sup> vorliegenden Inhomogenitäten hauptsächlich aus Cu-Atomen bestehen müssen. Außerdem steht dieser Befund in guter Übereinstimmung mit Abb. 5, wo die Erniedrigung der Kompressibilität gegenüber dem statistischen Wert durch das Auftreten von Inhomogenitäten gedeutet worden war. Die Konzentrationsabhängigkeit der Faktoren  $a_{ij}(0)$  kann zwei Ursachen haben:

1. Großer Unterschied der partiellen Molvolumina der  $i$ - und der  $j$ -Atome, wobei in Bi-Cu-Schmelzen die Differenz  $v_{Bi} - v_{Cu}$  zwischen 13,4 und 17,2 cm<sup>3</sup> liegt.
2. Unterschied der Wechselwirkung zwischen den  $i\text{-}j$ -Paaren und den  $i\text{-}i$ -Paaren.

Ein Maß für diesen Unterschied in den Wechselwirkungsenergien zwischen den  $i\text{-}j$ -Paaren und den  $i\text{-}i$ -Paaren wird gegeben durch die Größe  $\Delta N'_j$ , die mit Hilfe von Gl. (15) ermittelt werden kann. Die Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta N'_{Bi}$  und  $\Delta N'_{Cu}$  bei der Temperatur  $T = 1200$  °K ist aus Abb. 9 ersichtlich.

Die Werte von  $\Delta N'_{Bi}$  und  $\Delta N'_{Cu}$  sind fast über den ganzen Konzentrationsbereich negativ und weisen beide bei etwa 80 a/o Cu ein Minimum auf. Nach dem oben Gesagten muß demnach in Bi-Cu-Schmelzen Eigenkoordination vorliegen, d. h. die Wechselwirkung zwischen  $i\text{-}i$ -Paaren ist größer als

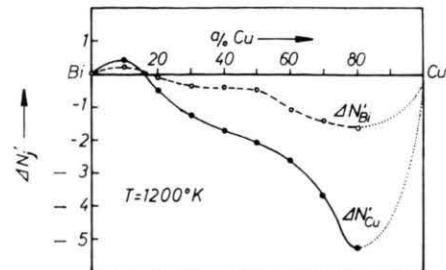


Abb. 9. System Bi-Cu: Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta N'_{Bi}$  und  $\Delta N'_{Cu}$  bei  $T = 1200$  °K.

diejenige zwischen  $i\text{-}j$ -Paaren.  $\Delta N'_{Cu}$  ist fast durchweg stärker negativ als  $\Delta N'_{Bi}$ , was abermals wieder darauf hindeutet, daß die Inhomogenität in Bi-Cu-Schmelzen hauptsächlich aus Cu-Atomen bestehen.

Die Größen  $S_{NN}(0)$ ,  $S_{CC}(0)$  und  $S_{NC}(0)$  sind in ihrer Konzentrationsabhängigkeit bei  $T = 1200$  °K in Abb. 10 dargestellt. Wie ersichtlich, weist  $S_{CC}(0)$  bei 50 a/o Cu ein Maximum auf. Bei dieser Legierung sind somit die Konzentrationsschwankungen und damit die Entmischungstendenz am größten.  $S_{NN}(0)$  ist bei den Legierungsschmelzen des Systems Bi-Cu viel größer als bei den Randkomponenten (vgl. Abb. 10), wo  $S_{NN}(0)$  durch den Term  $\varrho_0 k_B \beta_{is} T (\sim 10^{-2})$  gegeben ist, da für Elementschmelzen  $S_{NN}(0) = 0$ . Bei Systemen mit etwa gleichen partiellen Molvolumina ist  $\delta$ , wie aus den Gln. (9) zu erkennen ist, sehr klein, so daß für Legierungsschmelzen eines derartigen Systems  $S_{NN}(0)$  von der Größenordnung  $10^{-2}$  bleibt. Beim System Bi-Cu jedoch unterscheiden sich die partiellen Molvolumina deutlich. Dies hat zur Folge, daß  $\delta$  zwischen 0,8 und 1,3 liegt. Der große Wert von  $S_{NN}(0)$  bei den Legierungen des Systems Bi-Cu (s. Abb. 10) kann also auf die unterschiedlichen partiellen Molvolumina der Komponenten zurückgeführt werden.

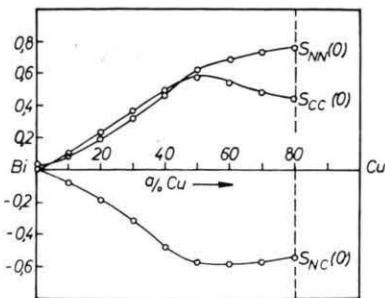


Abb. 10. System Bi-Cu: Konzentrationsabhängigkeit der Größen  $S_{NN}(0)$ ,  $S_{CC}(0)$  und  $S_{NC}(0)$  bei  $T = 1200$  °K.

- <sup>1</sup> G. Bauer, J. Höhler, W. Zaiss u. S. Steeb, z. Zt. im Druck.
- <sup>2</sup> U. Maier, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart 1972.
- <sup>3</sup> U. Maier u. S. Steeb, Phys. cond. Matter **17**, 1 [1973].
- <sup>4</sup> P. Ascarelli, Phys. Rev. **173**, No. 1, 271 [1968].
- <sup>5</sup> F. K. Klein, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1967.
- <sup>6</sup> A. Guinier u. G. Fournet, Small Angle Scattering of X-Rays, John Wiley & Sons, New York 1955.
- <sup>7</sup> A. B. Bhatia u. D. E. Thornton, Phys. Rev. B, **2**, 3004 [1972].
- <sup>8</sup> S. P. McAlister u. R. Turner, J. Phys. F, **2**, LS1 [1972].
- <sup>9</sup> A. B. Bhatia, W. H. Hargrove u. N. H. March, J. Phys. C: Solid State Phys. **6**, 621 [1973].
- <sup>10</sup> R. Turner, E. D. Crozier u. J. F. Cochran, J. Phys. C, Solid State Phys. **6**, 3359 [1973].
- <sup>11</sup> H. J. Seemann u. F. K. Klein, Z. Angew. Phys. **19**, 368 [1965].
- <sup>12</sup> H. Ebert, Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1974.
- <sup>13</sup> R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson u. K. K. Kelly, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, John Wiley & Sons, New York 1963.
- <sup>14</sup> F. Sauerwald u. G. Bauer, Wiss. Z. Univ. Halle Math.-Nat. X/5, 1029 [1961].
- <sup>15</sup> R. N. Lyon, Liquid Alloys Handbook, U.S. Government, Printing Office, Washington 1952.
- <sup>16</sup> P. Kozakevitch u. G. Urbain, Mem. Scient. Met. LVIII, 401 [1961].
- <sup>17</sup> V. Speicher, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes 1968.
- <sup>18</sup> R. Turner u. E. D. Crozier, Can. J. Physics **50**, (No. 22) 2735 [1972].
- <sup>19</sup> P. Bedon, L. Martin-Garin u. H. Ebert, z. Zt. im Druck.
- <sup>20</sup> S. P. McAlister, E. D. Crozier u. J. F. Cochran, J. Phys. C **6**, 2269 [1973].
- <sup>21</sup> R. Hezel, Dissertation Universität Stuttgart 1968.
- <sup>22</sup> N. W. Ashcroft u. D. C. Langreth, Phys. Rev. **156**, 685 [1967].
- <sup>23</sup> D. M. North u. C. N. J. Wagner, Phys. Chem. Liq. **2**, 87 [1970].