

# Nachweis von Inhomogenitäten bzw. Konzentrationsfluktuationen in Schmelzen des Systems Al-In mittels Röntgen-Kleinwinkelstreuung

Jochen Hoehler\* und Siegfried Steeb

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

(Z. Naturforsch. 30 a, 775–783 [1975]; eingegangen am 19. April 1975)

*Inhomogeneities or Concentration Fluctuations in Molten Al-In Alloys by Means of X-Rays Small Angle Scattering*

By means of small angle X-ray diffraction work it was revealed that ball-shaped segregated regions with diameters of 8 up to 10 Å exist in molten Al-In alloys. Interpretation of segregated regions as originated by concentration fluctuations shows, according to the method of Ornstein-Zernike, that the correlation length is approximately 3 Å. According to the method of modulation of monotonic Laue scattering, positive values between 0.04 and 0.2 for the coefficient of short range order were obtained. Apparently the melts consist of a matrix with statistical distribution of the atoms of both kinds together with two kinds of ball-shaped segregated regions, one kind containing only Aluminium-, the other only Indium-atoms. A plot showing the variation of volume concentration  $w_{\text{AlT}}$  of Aluminium regions versus total concentration  $w_{\text{T}}$  of regions of any kind is given:  $w_{\text{T}}$  may reach from 0.2 up to 30 vol.-%.

## § 1. Einleitung

Die Untersuchung der Röntgen-Weitwinkelbeugung<sup>1</sup> und der Schallgeschwindigkeit<sup>2</sup> an Schmelzen des monotektischen Systems Al-In ergab eindeutige Hinweise auf eine in diesen Schmelzen bestehende Entmischungstendenz. Auch zeigten die in<sup>1</sup> dargestellten Intensitätsverläufe einen Anstieg der Streuintensitäten zum Primärstrahl hin. Dieser Effekt der Kleinwinkelstreuung, der erstmals an Schmelzen im System Al-In beobachtet worden war<sup>3</sup>, soll in vorliegender Arbeit beschrieben werden. Zur Auswertung wird einmal die Methode nach Guinier herangezogen, welche die Abmessungen und z. Tl. auch den Aufbau und den volumemäßigen Anteil kurzlebiger entmischter Bereiche liefert, und zum anderen die Methode nach Ornstein-Zernike, mit deren Hilfe sich die Korrelationslänge von Konzentrationsfluktuationen ergibt. Schon an dieser Stelle sei erwähnt, daß zur Auswertung der Kleinwinkelstreu曲ven die Werte der isothermen Kompressibilität benötigt werden, deren Ermittlung an anderer Stelle<sup>2</sup> beschrieben wird.

## § 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1. Streuintensität für $s \rightarrow 0$

Zur theoretischen Beschreibung der Kleinwinkelstreuung wird der von Egelstaff<sup>4</sup> angegebene Weg eingeschlagen, welcher schließlich zu der Erkenntnis

\* Teil der Dissertation von J. Hoehler. Sonderdruckanforderungen and Priv.-Doz. Dr. S. Steeb, MPI-Metallforschung, D-7000 Stuttgart 1, Seestraße 92.

führt, daß sich die gestreute Intensität bei kleinen Winkeln aus zwei spezifisch modulierten Anteilen zusammensetzt. Aus der Extrapolation dieser Anteile zum Streuwinkel Null hin ergibt sich einmal das mittlere relative Schwankungsquadrat der Anzahldichte und zum anderen das mittlere Schwankungsquadrat der Konzentration. Diese beiden Größen sind nach Landau-Lifschitz<sup>5</sup> einmal mit der Kompressibilität und zum anderen mit der Ableitung des chemischen Potentials nach der Konzentration verknüpft. Aus dem winkelabhängigen Verlauf der Streuintensität im Bereich  $s \rightarrow 0$  kann dann die Größe und aus dem absoluten Wert der Intensität die Art der Konzentrationsschwankungen bestimmt werden. Diese beiden Angaben wiederum geben weiteren Aufschluß über die strukturelle Beschaffenheit der Schmelze.

Ausgegangen wird von den partiellen Struktur-faktoren, die durch Integration aus den partiellen Paarkorrelationsfunktionen berechnet werden können. Nach Durchführung des Grenzüberganges  $s \rightarrow 0$  werden die Beziehungen zur Berechnung thermodynamischer Größen aus partiellen Struktur-faktoren nach Kirkwood und Buff<sup>6</sup> herangezogen, wodurch sich schließlich die totale Interferenzfunktion  $I(0)$  für  $s = 0$  nach Gl. (1) ergibt:

$$I(0) = \frac{\rho_0 k T}{c_1} \left( \frac{\partial c_1}{\partial \mu_1} \right)_{T, p} \cdot [c_1 f_1^2 v_2 - \rho_0 v_1 v_2 (c_1 f_1 + c_2 f_2)^2 + c_2 f_2^2 v_1] + \rho_0 k T \chi_T [c_1 f_1 + c_2 f_2]^2 \quad (1)$$

mit  $\rho_0$  = mittlere Atomdichte des Systems,



- $\kappa_T$  = isotherme Kompressibilität,  
 $v_i$  = partielle Molvolumina der Komponente  $i$ ,  
 $k$  = Boltzmann-Konstante,  
 $c_i$  = Konzentration der Komponente  $i$  in Atombrüchen,  
 $\mu_i$  = Aktivität der Komponente  $i$ ,  
 $f_i$  = Atomformfaktor der Komponente  $i$ .

Nun liegen im allgemeinen Fall in einer mehrkomponentigen Schmelze stets Dichte- und Konzentrationsschwankungen vor. Nach Landau und Lifschitz<sup>5</sup> gilt für die Dichteschwankungen:

$$\frac{(\overline{\Delta N})^2}{N} = -\frac{k T N}{V} \cdot \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = k T \varrho_0 \kappa_T \quad (2)$$

und für die Konzentrationsschwankungen:

$$\overline{(\Delta C)^2} = k T / N (\partial \mu / \partial c)_{T, p}. \quad (3)$$

Zusammen mit der Beziehung für die Berechnung der Elektronendichte  $\varrho_i^{\text{El.}} = f_i / v_i$  folgt aus Gln. (1) bis (3) die Gl. (4):

$$I(0) = \overline{(\Delta C)^2} (N/c_1) [\varrho^2 (v_1 v_2)^2 c_1 c_2 (\varrho_1^{\text{El.}} - \varrho_2^{\text{El.}})^2 + [(\overline{\Delta N})^2 / N] (c_1 f_1 + c_2 f_2)^2]. \quad (4)$$

Der erste Summand auf der rechten Seite dieser Gleichung entspricht dem Intensitätsanteil, der durch das Vorliegen *verschiedener* Atomsorten hervorgerufen wird. Dabei werden durch die partiellen Molvolumina einmal die Atomgrößen der beiden Komponenten berücksichtigt, und zum anderen wird mit den Konzentrationsschwankungen die *spezielle* Korrelation der Atome verschiedener Sorten erfaßt. Der zweite Summand dagegen beschreibt den Intensitätsanteil, der durch das Vorliegen *einer* fiktiven Atomsorte mit *mittlerem* Streuvermögen entsteht.

Im Experiment wird im allgemeinen Falle die Summe der beiden Terme erfaßt. Soll nur einer derselben ermittelt werden, dann wird eine weitere Aussage benötigt. Dazu gibt es verschiedene Möglichkeiten. Man kann z. B. wie in vorliegender Arbeit mit Hilfe eines weiteren Experimentes die Kompressibilität bestimmen und dann den zweiten Term berechnen. Oder man kann umgekehrt mit Hilfe der in der Literatur<sup>7</sup> angegebenen Werte des chemischen Potentials den ersten Term bestimmen und damit den zweiten Term berechnen.

## 2.2. Streuintensität im Kleinwinkelbereich

Nachdem mit Gl. (4) der Wert der Interferenzfunktion für  $s=0$  festgelegt ist, soll in diesem Abschnitt die  $s$ -Abhängigkeit dieser Funktion bei klei-

nen  $s$ -Werten behandelt werden. Ein Kleinwinkelstreuexperiment an einem reinen Element 1 liefert einen Intensitätsverlauf, der wegen  $c_2=0$  allein vom zweiten Term in Gl. (4) bestimmt wird und praktisch keine Winkelabhängigkeit zeigt. Auch eine Legierungsschmelze mit statistischer Verteilung der Atome der verschiedenen Sorten liefert einen Verlauf, zu welchem zwar beide Terme von Gl. (4) beitragen, der aber dennoch weitgehend  $s$ -unabhängig ist. Betrachtet man nun den Verlauf der an einem mikroentmischten System gestreuten Intensität, dann zeigt sich, daß von  $s=0$  ausgehend die Intensität sehr stark abfällt. Rein formal soll diese  $s$ -Abhängigkeit mit der folgenden Gl. (5) beschrieben werden, vorausgesetzt, die  $s$ -Werte sind so klein, daß die  $f_i$  als konstant ( $f=Z$  mit  $Z$  = Ordnungszahl) angesehen werden können.

$$I(s) = A(s) (N/c_1) [\varrho^2 (v_1 v_2)^2 c_1 c_2 (\varrho_1^{\text{El.}} - \varrho_2^{\text{El.}})^2 + B(s) (c_1 f_1 + c_2 f_2)^2]. \quad (5)$$

Dabei gelten für die Funktionen  $A(s)$  und  $B(s)$  an der Stelle  $s=0$  folgende Beziehungen:

$$A(0) = \overline{(\Delta C)^2} \quad \text{und} \quad B(0) = \overline{(\Delta N)^2} / N.$$

Außerdem folgt aus dem erwähnten Experiment an einem reinen Element, daß  $B(s)$  nahezu konstant ist. Weiterhin ist zu erwähnen, daß für eine Elementkombination, bei der  $(\varrho_1^{\text{El.}} - \varrho_2^{\text{El.}})$  einen gewissen Wert überschreitet, wie z. B. im vorliegenden Falle des Al-In, der zweite Summand auf der rechten Seite von Gl. (5) um etwa zwei Größenordnungen kleiner ist als der erste. Schließlich bleibt noch anzuführen, daß der Effekt der durch Konzentrationsschwankungen hervorgerufenen Kleinwinkelstreuung durch den ersten Term, d. h. durch den Verlauf von  $A(s)$  bewirkt wird.

## 2.3. Auswertung der Kleinwinkelstreu Kurven

Kleinwinkelstreuung tritt nach obigem nur dann auf, wenn lokale submikroskopische Elektronendichtedifferenzen bestehen, deren Lebensdauer größer ist als die Zeit, in welcher der Röntgen-Strahl an der betreffenden Stelle wechselwirkt. Nun kann ein solcher Tatbestand auf zwei Arten beschrieben werden, nämlich einmal durch die Annahme von Konzentrationsschwankungen, also mehr mit einem dynamischen Modell, und zum anderen durch die Annahme von Inhomogenitäten, welche sich in ihrer Elektronendichte von der Umgebung unterscheiden, eine gewisse Lebensdauer aufweisen und bei den

bisher in Schmelzen untersuchten Systemen jeweils etwa denselben Durchmesser aufweisen.

Im folgenden werden die Auswertemethoden getrennt nach diesen beiden Modellen betrachtet, die Fluktuationen nach Ornstein-Zernike in 2.3.1 und die Inhomogenitäten nach Guinier in 2.3.2.

### 2.3.1. Verfahren nach Ornstein-Zernike

Von Ornstein u. Zernike<sup>8</sup> wurden die ersten mathematischen Ansätze gemacht, um die Kleinwinkelstreuintensitäten theoretisch zu behandeln. Diese Berechnungen bezogen sich auf Dichteschwankungen, wie sie in einer Flüssigkeit in der Nähe der Verdampfungstemperatur auftreten können (kritische Opaleszenz) und führten schließlich zu folgender Paarkorrelationsfunktion:

$$g(r) = (A/r) \exp \{ -r/R \}. \quad (6)$$

Dabei ist  $A$  eine Normierungskonstante und  $R$  stellt eine charakteristische Länge, die sogenannte Korrelationslänge, dar, bei der die Exponentialfunktion auf  $1/e$  abgenommen hat. Es sei erwähnt, daß der Verlauf nach Gl. (6) auch für die in einer homogenen einphasigen Mischung von zwei Flüssigkeiten oder in einer Legierungsschmelze in der Nähe der Phasengrenzlinie auftretenden Konzentrationsfluktuationen mit submikroskopischen Ausdehnungen gültig ist. Die Fourier-Transformierte der Korrelationsfunktion ergibt im reziproken Raum eine Lorentz-Funktion folgender Form (Münster<sup>9</sup>):

$$i(s) = C \frac{1}{(1 + R^2 s^2)} \quad (7)$$

wobei  $C = 4 \pi A R^2$  ist.

Der Verlauf dieser Funktion  $i(s)$ , die in dieser Form nur für kleine  $s$ -Werte gilt, gibt analytisch die Interferenzfunktion wieder, die beim Vorliegen der oben angeführten Korrelation  $g(r)$  zu erwarten

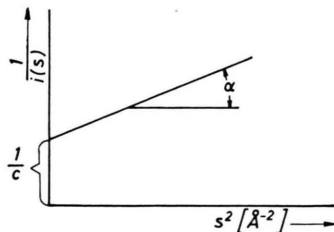


Abb. 1. Schematische Darstellung zur Ornstein-Zernike-Auswertung.

wäre. Aus dem Experiment läßt sich nun, wie in Abb. 1 dargestellt, durch Auftragung der reziproken Interferenzfunktion über  $s^2$  die Korrelationslänge  $R$  bestimmen. Aus der Steigung der sich ergebenden Gerade und aus dem Ordinatenabschnitt  $C^{-1}$  kann die Korrelationslänge  $R$  ermittelt werden:

$$R = \sqrt{C} \operatorname{tg} \alpha. \quad (8)$$

Es sei erwähnt, daß damit bei dieser Methode zur Bestimmung der Korrelationslänge  $R$  die Intensität im absoluten Maß bekannt sein muß. Bei dem im folgenden zu besprechenden Verfahren nach Guinier genügt zur Bestimmung der Dimension der Inhomogenitäten allein die relative Intensität.

### 2.3.2. Guinier-Auswertung

Guinier<sup>10</sup> entwickelte 1937 eine Theorie, mit der das Streuvermögen von kolloiden Lösungen beschrieben werden kann. Die Frage ist nun, ob eine Metallschmelze unter bestimmten Umständen mit einer kolloiden Lösung vergleichbar ist. Eine solche Lösung besteht aus einem Lösungsmittel mit darin dispergierten Teilchen, deren Größe zwischen 10 und etwa 5000 Å liegt. Betrachtet man die Konzentrationsfluktuationen in einer Metallschmelze als räumlich begrenzte Inhomogenitäten von ungefähr gleicher Größe und die Restschmelze als homogenes Lösungsmittel, so kann hier die Guinier-Auswertung ebenso wie bei den kolloiden Lösungen angewendet werden. Es besteht allerdings ein wesentlicher Unterschied zwischen den Kolloiden und den Inhomogenitäten, die auch als „Cluster“ bezeichnet werden. Die Lebensdauer der Cluster (ca.  $5 \cdot 10^{-11}$  sec)<sup>4</sup> ist im Gegensatz zur unendlich großen Lebensdauer der Kolloide verschwindend klein. Jedoch bleiben die hier gesuchten Aussagen über Größe, Form und Volumenanteil von diesem Unterschied unbeeinflusst. In der sogenannten Guinier'schen Näherung ergibt sich der Verlauf der im Kleinwinkelbereich durch Streuung an kugelförmigen (Radius  $a$ ) Inhomogenitäten kohärent gestreuten Intensität zu:

$$I_{\text{coh}}(s) = I_0 \exp \{ -a^2 s^2/5 \}. \quad (9)$$

Die Auftragung des Logarithmus der gestreuten Intensität über  $s^2$  (Guinier-Plot) ergibt eine Gerade mit der Steigung  $m$

$$m = - (a^2/5) \log e, \quad (10)$$

mit deren Hilfe sich der Cluster-Radius  $a$  berechnen läßt.

### 2.3.3. Methode der modulierten Laue-Streuung

Das Auftreten der Kleinwinkelstreuung soll noch nach einem dritten Verfahren, nämlich durch Modulation der Laue-Streuung, diskutiert werden. Um die diffusen Streumaxima zwischen den Mischkristallreflexen und die Verbreiterung der Mischkristallreflexe deuten zu können, kann, wie von<sup>11</sup> ausführlich beschrieben, folgendermaßen vorgegangen werden. Es wird ein sogenannter Nahordnungsparameter eingeführt, der die von der statistischen Verteilung abweichende Atomanordnung charakterisiert. Mit Hilfe dieses Parameters schreibt sich die Modulation der monotonen Laue-Streuung wie folgt:

$$I_{\text{MLS}}^{\text{mod}} = c_1 c_2 (f_1 - f_2)^2 \left[ 1 + \sum_{i \neq 0} N_i \alpha_i (\sin s r_i / s r_i) \right] \quad (11)$$

mit  $f_m$  = Atomformfaktor,

$i$  = Nummer der Koordinationsschale,

$N_i$  = Koordinationszahl der  $i$ -ten Koordinationsschale.

$\alpha_i$  = Nahordnungsparameter der  $i$ -ten Koordinationsschale.

Der Nahordnungsparameter für die erste Koordinationsschale  $\alpha_1$  wird Null, wenn in der Schmelze statistische Verteilung vorliegt, kleiner Null, wenn in der Schmelze Verbindungstendenz vorliegt, und größer Null, falls in der Schmelze die Tendenz zur Nahentmischung vorliegt. Dabei kann er in letzterem Fall bei vollständiger Entmischung maximal Eins werden.

Im allgemeinen Fall ist der Nahordnungskoeffizient  $\alpha_1$  der I. Koordinationsschale am größten und bestimmt überwiegend den Intensitätsverlauf. Wird in Gl. (11) die Summe durch den ersten Summand ersetzt, so folgt für die Interferenzfunktion:

$$i_{\text{MLS}}^{\text{mod}}(s) = \frac{I_{\text{MLS}}^{\text{mod}}(s)}{c_1 c_2 (f_1 - f_2)^2} = 1 + N_1 \alpha_1 \frac{\sin s r_1}{s r_1} \quad (12)$$

Für  $s = 0$  ergibt sich mit  $\lim_{s \rightarrow 0} \frac{\sin s r_1}{s r_1} = 1$ :

$$I_{\text{MLS}}^{\text{mod}}(0) / c_1 c_2 (f_1 - f_2)^2 = 1 + N_1 \alpha_1 \quad (13)$$

Da die Koordinationszahl  $N_1$  innerhalb eines Clusters gleich der aus Weitwinkelstreuexperimenten des betreffenden reinen Elements ermittelten Koor-

dinationszahl, d. h. praktisch gleich Zehn ist, läßt sich aus obiger Gl. (13)  $\alpha_1$  bestimmen. Da  $\alpha_1$  nur zwischen Null (statistisch verteilt) und Eins (vollständig entmischt) variieren kann, gibt der Nahordnungsparameter in diesem Fall direkt den Entmischungsgrad an.

### § 3. Versuchsdurchführung

Im Falle von Röntgen-Kleinwinkelbeugungsexperimenten ist man durch die einzige praktisch sinnvolle Versuchsanordnung des Transmissionsverfahrens darauf festgelegt, mit Röntgen-Wellenlängen der Größenordnung 1 Å zu arbeiten, die beim Durchgang durch die Probe nicht zu stark absorbiert werden und trotzdem noch ein genügend großes Auflösungsvermögen ergeben. Mit Strahlung dieser Wellenlänge müssen die Streuinterferenzen in dem experimentell schwer erfassbaren Kleinwinkelbereich von  $20' \leq 2\theta \leq 4^\circ$  nachgewiesen werden und außerdem zu Angleichungszwecken auch im Weitwinkelbereich von  $4^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ . Die schmelzflüssigen Proben dürfen nicht dicker als etwa 0,1 mm sein. Verwendet wurde die in<sup>3</sup> beschriebene Versuchsanordnung, in welcher die Proben bei Temperaturen bis zu 950 °C mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung untersucht wurden.

Die Proben wurden durch Walzen und Schleifen aus gegossenen Legierungsstücken gewonnen. Die Herstellung der Legierungen erfolgte aus Aluminium (99,99% der Fa. Fluka AG, Buchs) und Indium (99,99% der Fa. Hohlfeld, Frankfurt) in einem Induktionsschmelzofen unter Argonatmosphäre. Die Proben wurden schließlich in einer Küvette zwischen Fenstern aus Phlogopit-Glimmer (Fa. Dielektra, Porz/Rhein) gehaltert und aufgeschmolzen. Nach dem Einsetzen der Küvette in den Ofen wurde die Kammer mit einer Vakuumpumpe evakuiert. Im Gegensatz zu<sup>3</sup> wurden die Messungen nicht in Schutzgasatmosphäre, sondern im Vakuum durchgeführt, da hierdurch die Streuung an den Gasatomen vermieden werden konnte. Der Untergrund betrug dann nur noch 2 Impulse pro sec, wogegen bei Heliumatmosphäre 10 Impulse pro sec gemessen wurden. Die Messungen wurden mit kontinuierlichem Winkelvorschub des Szintillationszählers und entsprechender Registrierung vorgenommen. Die Winkelgeschwindigkeiten betragen im Kleinwinkelbereich 0,1°/min und im Weitwinkelbereich 1°/min. Jeweils zu Beginn und Ende der Messung wurde mit eingesetzter Probe das Primärstrahlprofil aufgenommen, um zu überprüfen, ob sich während der Messung die Probe verändert hatte.



## § 4. Versuchsergebnisse

### 4.1. Korrigierte normierte Intensitätskurven

Die gemessenen Intensitätskurven wurden nach den üblichen Verfahren korrigiert auf Nulleffekt, Absorption, Polarisation und inkohärente Streuung. Die Normierung der Intensitätskurven auf Elektroneinheiten erfolgte nach dem Verfahren der Weitwinkelmethode<sup>12</sup> und nach demjenigen von Krogh Moe<sup>13</sup>. Die Messungen wurden mit Spalt-Kollimation durchgeführt, weshalb eine Entschmierung notwendig war, die nach<sup>14</sup> vorgenommen wurde.

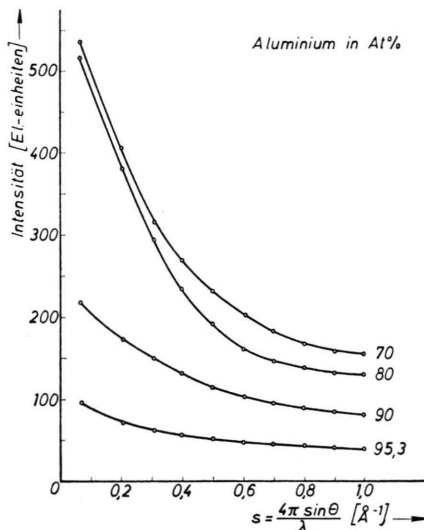
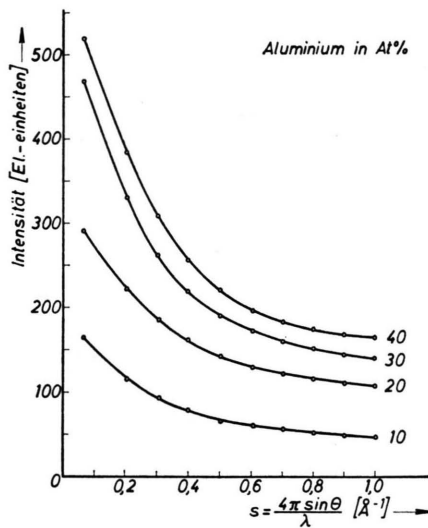


Abb. 2 a+b: System Al-In: Korrigierte und normierte Intensitätskurven.

Im Abb. 2 a bzw. b sind die schließlich erhaltenen korrigierten und normierten Intensitätskurven der Legierungen mit Konzentrationen von 10; 20; 30; 40; 70; 80; 90 und 95,3 At.-Proz. Aluminium in Elektroneinheiten wiedergegeben. Es ist zu bemerken, daß diese Intensitätsverläufe nur noch auf die Konzentrationsschwankungen zurückzuführen sind, da die durch die Dichteschwankungen gestreute Intensität bereits subtrahiert wurde. Diese an den Al-In-Legierungen gestreuten Intensitäten weisen einen mehr oder weniger starken Intensitätsanstieg zu kleinen Winkeln hin auf. Schon Legierungen mit geringen Indium-Konzentrationen zeigen eine beträchtliche Kleinwinkelstreuung, wie z. B. auf Abb. 2 b bei den Kurven mit 4,7 At.-Proz. und 10 At.-Proz. Indium zu sehen ist. Mit steigenden Indiumgehalten nimmt die Intensität weiter zu, um dann von 60 At.-Proz. In an wieder abzunehmen.

Die hier gefundene Kleinwinkelstreuung ist bis auf geringfügige Korrekturen auf Streueffekte durch die Probe zurückzuführen. Dies konnte durch zahlreiche Kontrollmessungen nachgewiesen werden. Da im Gegensatz zu Hezel<sup>3</sup> die Messungen im Vakuum durchgeführt wurden, trat keine nennenswerte Oxidation der Probenoberfläche auf. Die zur Probenabdeckung benötigten dünnen Glimmerblättchen zeigten nach der Messung trotz teilweiser Kalzination ebenfalls keine meßbare Kleinwinkelstreuung.

### 4.2. Trennung der Atomstreuung (Weitwinkelgebiet) und der Streuung hervorgerufen durch Konzentrationsschwankungen

Im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen Kleinwinkelstreu-Effekten an festen Stoffen (Guinier-Preston-Zonen, Polymere) erstrecken sich die hier gefundenen Kleinwinkelstreu-kurven bis zu dem relativ großen Streuwinkel von etwa  $5^\circ = 2 \theta$ . Dies läßt im Gegensatz zu den an festen Stoffen gefundenen Ergebnissen auf Inhomogenitäten mit relativ geringen Ausdehnungen schließen.

Durch diesen sich über einen großen Winkelbereich erstreckenden Verlauf der Kleinwinkelstreu-kurven gehen diese erst bei relativ großen Winkeln kontinuierlich in die Weitwinkelintensitätskurven über. Dadurch läßt sich die Kleinwinkelstreu-kurve, die sich für große Winkel der Abszisse nicht asymptotisch nähert, nicht mehr von der Weitwinkelkurve trennen. Dies ist deshalb der Fall, weil sich bei Legierungskurven weder der Verlauf der Weitwinkel- noch der Kleinwinkelkurve einzeln bestimmen läßt.

Dadurch geht außerdem noch ein Teil der Informationen verloren, die aus dem Auslauf der Kleinwinkelstreuintensitäten erhalten werden könnten.

Zur Auswertung mußte dennoch in erster Näherung eine Trennung der beiden Kurvenverläufe vorgenommen werden, die ja, wie beschrieben, einmal von der Atomstreuung und zum anderen von der gegenseitigen charakteristischen Anordnung der beiden verschiedenen Atomsorten, d. h. also, von den Konzentrationsschwankungen herrühren. Sieht man von dem Auftreten irgendwelcher Fehlstellen in den Schmelzen reiner Komponenten ab, so ist festzustellen, daß bei diesen keine Konzentrationsschwankungen vorkommen und daß deshalb im Falle der Elemente die Kleinwinkelstreu Kurven lediglich durch die Dichteschwankungen hervorgerufen wird und damit für  $s=0$  nach Gl. (2) mit der Kompressibilität verknüpft ist.

#### 4.3. Bestimmung der Kompressibilitäten

Die an den Schmelzen der beiden Elemente gestreuten Intensitäten verlaufen im Kleinwinkelbereich nahezu horizontal, und die Ordinate wird von den zum Streuwinkel  $\Theta=0$  extrapolierten Interferenzkurven bei den Werten:

$$i_{Al}(0) = 0,02859 \text{ für das Aluminium und}$$

$$i_{In}(0) = 0,00636 \text{ für das Indium geschnitten.}$$

Mit diesen Werten ergibt sich aus Gl. (2) die isotherme Kompressibilität:

$$\text{für das Aluminium bei } 700^\circ\text{C zu } \kappa_T \\ = 4,03 \cdot 10^{-12} \text{ sec}^2 \text{ cm g}^{-1},$$

$$\text{und für das Indium bei } 250^\circ\text{C zu } \kappa_T \\ = 2,71 \cdot 10^{-12} \text{ sec}^2 \text{ cm g}^{-1}.$$

Die gemessenen Kompressibilitätswerte ergaben sich nach <sup>2</sup> in Übereinstimmung mit <sup>15, 16</sup>:

$$\text{für das Aluminium bei } 700^\circ\text{C zu } \kappa'_T \\ = 2,44 \cdot 10^{-12} \text{ sec}^2 \text{ cm g}^{-1},$$

$$\text{und für das Indium bei } 200^\circ\text{C zu } \kappa'_T \\ = 3,07 \cdot 10^{-12} \text{ sec}^2 \text{ cm g}^{-1}.$$

Damit besteht ein Unterschied von 30% beim Al und von 10% beim In zu den aus den Röntgenmessungen bestimmten Werten, wobei zu beachten ist, daß wohl die Fehlermöglichkeiten beim Röntgenverfahren die größeren sind.

#### 4.4. Auswertung der Legierungskurven

##### 4.4.1. Allgemeine Bemerkungen

Bevor die Intensitätskurven durch die Diskussion des ersten Summanden auf der rechten Seite von

Gl. (5) weiter gedeutet werden können, muß von der insgesamt gemessenen Intensität der Intensitätsanteil der Dichteschwankungen subtrahiert werden. Wie schon erwähnt, läßt sich dieser Intensitätsverlauf nicht getrennt bestimmen. Deshalb wurde die Kompressibilität der Proben in <sup>2</sup> mit Ultraschallmessungen bestimmt und daraus die auf die Dichteschwankungen zurückzuführende Streuintensität für  $s=0$  berechnet. Dieser Intensitätsanteil ist im Kleinwinkelbereich nahezu konstant und kann deshalb als konstante Größe von der insgesamt gestreuten Intensität subtrahiert werden. Der verbleibende Intensitätsanteil soll nun im weiteren diskutiert werden.

##### 4.4.2. Auswertung nach dem Ornstein-Zernike-Verfahren

In Abb. 3 ist für drei verschiedene Konzentrationen die Auftragung nach Ornstein-Zernike durchgeführt und es ist zu sehen, daß bis auf dem Bereich sehr kleiner  $s$ -Werte der Kurvenverlauf durch eine Gerade wiedergegeben werden kann. Diese Abweichungen wurden auch, wie in <sup>17</sup> ausgeführt, von anderen Autoren gefunden und zeigen, daß die Ornstein-Zernike-Beschreibung für diesen Bereich nicht exakt ist.

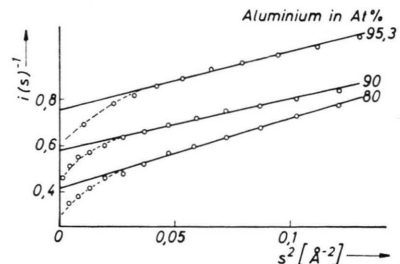


Abb. 3. System Al-In: Ornstein-Zernike Plots.

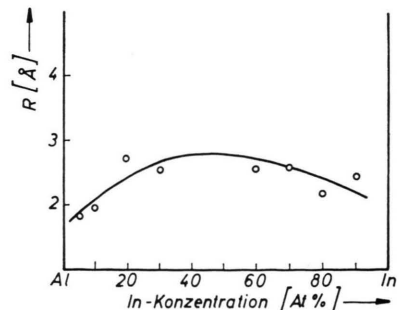


Abb. 4. System Al-In: Korrelationslängen.

Trägt man die aus diesen sogenannten Ornstein-Zernike-Plots erhaltenen Korrelationslängen  $R$  für die verschiedenen Legierungsschmelzen über der

Konzentration auf, so ergibt sich der in Abb. 4 wiedergegebene Verlauf. Daraus ist zu ersehen, daß die Korrelationslängen mit zunehmenden Indiumgehalten von ungefähr 2 Å bis zu Werten von 2,7 Å bei 50 At.-Proz. zunehmen und dann bei weiter zunehmender Indium-Konzentration wieder auf kleinere Werte zurückgehen. Dies bedeutet, daß bei den Legierungen mit mittleren Konzentrationen eine Zunahme der Korrelationsreichweite auftritt, was mit den Ergebnissen der weiteren Auswertung übereinstimmt.

4.4.3. Auswertung nach dem Guinier-Verfahren

In Abb. 5 sind für drei der gemessenen Intensitätskurven die Guinier-plots aufgetragen. Aus der Abweichung vom linearen Verlauf läßt sich auf eine Mischung von Inhomogenitäten mit allerdings ge-

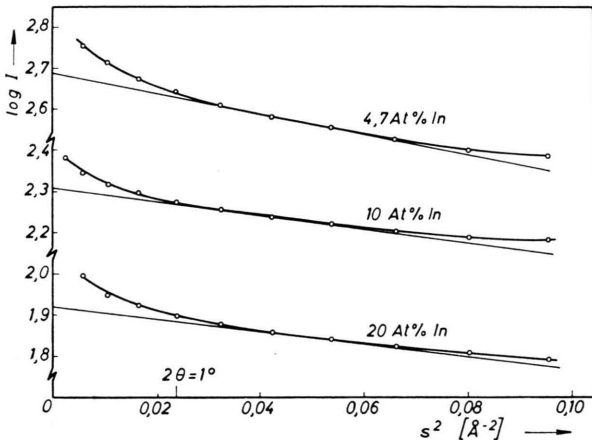


Abb. 5. System Al-In: Guinier Plots.

ringförmig verschiedenen Abmessungen schließen. Durch die in die Guinier-plots eingezeichneten Tangenten wurde die Steigung der einzelnen Kurven festgelegt und daraus nach Gl. (10) der Radius der als kugelförmig angesehenen Bereiche ermittelt. Diese Annahme ist im Falle von Schmelzen, wo ja keine Richtung bevorzugt ist, berechtigt.

In Abb. 6 ist der Durchmesser der Inhomogenitäten über der Konzentration aufgetragen. Ihre Größe nimmt mit wachsenden Indiumgehalten bis in die Nähe der kritischen Zusammensetzung zu und wird dann mit weiter steigenden Indiumgehalten wieder kleiner. Dies beweist, daß bei nicht kritischem Verhalten der Probe die Cluster Größen von etwa 10 Å Durchmesser nicht überschreiten.

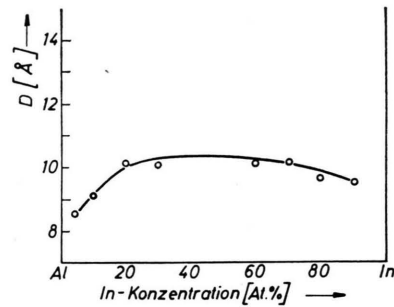


Abb. 6. System Al-In: Durchmesser der Inhomogenitäten.

Wie in Abschnitt 2.3 ausgeführt, wird die bei der Kleinwinkelstreuung experimentell ermittelte Intensitätskurve beim Guinier-Verfahren nach Gl. (9) und beim Verfahren nach Ornstein u. Zernike nach Gl. (7) angeglichen. Die Fourier-Transformation liefert im erstgenannten Falle für die Paar-korrelationsfunktion  $g(r)$  die in Gl. (14) angegebene Beziehung:

$$g(r) = K \exp \{ -5 r^2 / 4 a^2 \} \quad (14)$$

mit  $a$  = Radius der als kugelförmig angenommenen Inhomogenitäten.

Für die Fourier-Umkehr von Gl. (7) folgt entsprechend:

$$g'(r) = K' \exp \{ -r/R \} \quad (15)$$

mit  $R$  = Korrelationslänge.

Zum Vergleich der Korrelationslänge  $R$  mit dem Radius  $a$  wird  $g$  und  $g'$  für den  $r$ -Wert verglichen, an dem beide Funktionen auf  $e^{-1}$  abgefallen sind:

$$2 a = R \sqrt{5} . \quad (16)$$

Die nach dieser Beziehung ineinander überführten Werte von Abb. 4 und 6 zeigen qualitative Übereinstimmung.

In Tab. 1 sind die Radien aller bisher in Schmelzen mit Röntgen- bzw. Neutronen-Kleinwinkelstreuungsmethoden ermittelten entmischten Bereiche zusammengestellt.

Tab. 1. Radien entmischter Bereiche in Schmelzen.

System	2 R [Å]	Literatur	Strahlenart
Al-Sn	10	<sup>3</sup>	Röntgen
Al-In	11	vorliegende Arbeit	Röntgen
Bi-Ga	12,72	<sup>18</sup>	Neutronen
Bi-Zn	9,74	<sup>18</sup>	Neutronen
Ga-Pb	14,88	<sup>18</sup>	Neutronen

Dieser Tabelle ist zu entnehmen, daß die bisher in Schmelzen mittels Kleinwinkelstreuung aufgefün-

denen nahentmischten Bezirke alle etwa das Volumen der ersten Koordinationsschale umfassen.

#### 4.4.4. Auswertung nach der Methode der modulierten Laue-Streuung

Wie im Anschluß an Gl. (13) festgestellt, kann für  $s=0$  aus dem Verhältnis des Intensitätswertes der modulierten Laue-Streuung zu dem entsprechenden Wert der monotonen Laue-Streuung das Produkt  $\alpha_I N_I$  berechnet werden. Mit den Koordinationszahlen  $N_I$  der Schmelzen (vgl. <sup>1)</sup>) ergibt sich für  $\alpha_I$  der in Abb. 7 dargestellte Verlauf.

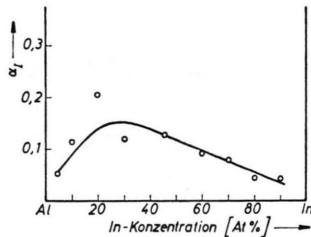


Abb. 7. System Al-In: Nahordnungsparameter.

Das konzentrationsabhängige Verhalten des Nahordnungsparameters ergibt generell positive Werte, womit sich auch damit wieder bestätigt, daß in den Schmelzen des Systems Al-In Entmischungstendenz vorliegt. Die Werte  $\alpha_I$  werden mit zunehmenden Indiumgehalten größer und nehmen bei größeren Indiumgehalten wieder ab. Da bei Entmischungssystemen der Nahordnungsparameter direkt den Entmischungsgrad angibt, kann damit eine quantitative Aussage über die Stärke des Entmischungsgrades gemacht werden.

### § 5. Ermittlung der Konzentration der nahentmischten Bereiche

Zur Ermittlung der Konzentration der nahentmischten Bereiche wird in Anlehnung an <sup>19)</sup> vorgegangen, allerdings mit einem erweiterten Modell, nach welchem sowohl Bereiche, die ausschließlich Al, als auch solche Bereiche, die ausschließlich Indium enthalten, in den Schmelzen vorliegen können. Die eingangs erwähnte Elektronendichtedifferenz ( $\rho^{El}$ ) kann dann nach <sup>20)</sup> folgendermaßen dargestellt werden:

$$(\Delta\rho^{El})^2 = \frac{1}{w_T} [w_{AlT}(\rho_{Al}^{El} - \rho_M^{El})^2 + (w_T - w_{AlT})(\rho_{In}^{El} - \rho_M^{El})^2]. \quad (17)$$

Dabei bedeutet:

$w_T$  = Volumenbruchteil von entmischten Bereichen in der Gesamtschmelze,

$w_{AlT}$  = Volumenbruchteil von Al-Bereichen in der Gesamtschmelze,

$\rho_{Al}^{El}, \rho_{In}^{El}$  = Elektronendichte von Aluminium bzw. Indium,

$\rho_M^{El}$  = Elektronendichte der Matrix.

Zur Berechnung von  $\rho$  nach Gl. (17) wird also neben den bekannten Elektronendichtewerten von Aluminium und Indium noch derjenige der Matrix benötigt, der sich aus folgender Gl. (18) ergibt, in welcher ebenso wie in Gl. (17) als unbekannte Konzentration  $w_T$  und  $w_{AlT}$  auftreten:

$$\rho_M^{El} = \frac{1}{1 - w_T} \{ (w_{Al} - w_{AlT}) \rho_{Al}^{El} + [w_{In} - (w_T - w_{AlT})] \rho_{In}^{El} \}. \quad (18)$$

Für die weitere Auswertung wurde nun so vorgegangen, daß bestimmte Werte von  $w_T$  vorgegeben und dann jeweils  $w_{AlT}$  so lange variiert wurde, bis Gl. (18) zusammen mit Gl. (17) einen mit dem experimentellen Befund der absoluten Intensitätsmessung <sup>20)</sup> verträglichen Wert von  $\Delta\rho^{El}$  lieferte.

Das Ergebnis dieser Berechnungen ist für die acht verschiedenen Legierungen in Abb. 8 festgehalten, wo die Konzentration  $w_{AlT}$  der lediglich Aluminium enthaltenden Bereiche aufgetragen ist gegen die Konzentration  $w_T$  aller Bereiche. Dabei ist zu beachten, daß es sich um Volumkonzentrationen handelt, die jeweils auf die Gesamtschmelze bezogen sind.

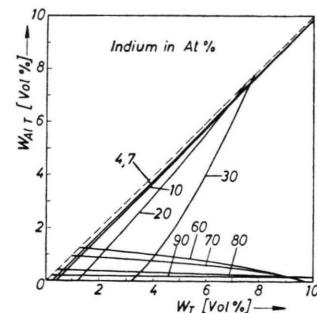


Abb. 8. System Al-In: Mögliche Aluminiumteilchenkonzentrationen als Funktion der Gesamtteilchenkonzentrationen.

Der Anteil  $w_{AlT}$  an aluminiumhaltigen Inhomogenitäten ergibt sich in Abb. 8 aus der Höhe des betreffenden Kurvenpunktes über der Abszisse. Zur einfachen Bestimmung des Anteils der Indiumhomogenitäten  $w_{InT}$  ist gestrichelt eine 45°-Gerade ein-



gezeichnet. Diese Gerade und die Abszisse begrenzen den Bereich, in dem  $w_{AlT}$  variiert werden kann, weil die Konzentration der Aluminiumteilchen nicht kleiner als Null und nicht größer als die Gesamteilchenkonzentration sein kann ( $w_T \geq w_{AlT} \geq 0$ ).

Zur Diskussion von Abb. 8 sei zunächst die Kurve für die Legierung mit 30 a/o In herausgegriffen. Sie schneidet die Abszisse bei einem bestimmten Wert  $w_{T_0}$ . Dies bedeutet, daß die in der Schmelze vorliegenden Teilchen alle aus Indium bestehen. Entsprechendes gilt für den Schnittpunkt der Kurve mit der  $45^\circ$ -Geraden, wo  $w_{AlT} = w_T$  wird. Würde in der Schmelze eine Teilchenkonzentration in dieser Größe vorliegen, so müßten alle Teilchen aus Aluminium bestehen. Der Anfangs- bzw. Endpunkt der eingezeichneten Kurven steht somit für die Schmelzenmodelle, die jeweils nur eine Teilchensorte beinhalten. Bei den Kurven mit relativ großen Aluminium-

bzw. Indiumkonzentrationen ist der quasi lineare Verlauf entlang der  $45^\circ$ -Geraden bzw. der Abszisse besonders auffällig. Dies entspricht einer beinahe gleichbleibenden Indium- bzw. Aluminiumteilchenkonzentration bei zunehmender Gesamteilchenkonzentration. Mit Hilfe der Kurvenschar in Abb. 8 kann somit aus Kleinwinkelbeugungsexperimenten ein Überblick über den Aufbau der Legierungsschmelzen des Systems Aluminium-Indium erhalten werden, mit dessen Hilfe es möglich ist, nach Durchführung eines weiteren Experiments, z. B. Neutronenkleinwinkelstreuung, eindeutig sowohl die Gesamtkonzentration nahentmischter Bereiche als auch die Aufspaltung derselben in aluminiumhaltige und in indiumhaltige Bereiche zu ermitteln.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

- <sup>1</sup> J. Hoehler u. S. Steeb, Z. Naturforsch. **30 a**, 771 [1975].
- <sup>2</sup> J. Hoehler u. S. Steeb, Z. Naturforsch. **30 a**, 784 [1975].
- <sup>3</sup> R. Hezel u. S. Steeb, Z. Naturforsch. **25 a**, 1085 [1970].
- <sup>4</sup> P. A. Egelstaff u. G. D. Wignall, Structure Investigations in the Molten Alloys of Bi-Zn, AERE Harwell, Report R 5627 (1967).
- <sup>5</sup> L. Landau u. E. Lifschitz, Statistical Physics, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Mass. 1958.
- <sup>6</sup> J. G. Kirkwood u. F. Buff, J. Chem. Phys. **19**, 774 [1951].
- <sup>7</sup> R. Hultgen, P. D. Orr, P. D. Anderson u. K. K. Kelly, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, J. Wiley and Sons, New York, London 1963.
- <sup>8</sup> L. S. Ornstein u. F. Zernike, Phys. Z. **19**, 134 [1918].
- <sup>9</sup> A. Münster, Statistical Thermodynamics, Springer-Verlag, Berlin 1969.

- <sup>10</sup> A. Guinier u. G. Fournet, Small Angle Scattering of X-Rays, J. Wiley and Sons, New York 1955.
- <sup>11</sup> V. Gerold, Erg. exakt. Naturwiss. **33**, 105 [1961].
- <sup>12</sup> N. S. Gingrich, Rev. Mod. Phys. **15**, 90 [1943].
- <sup>13</sup> J. Krogh Moe, Acta Cryst. **9**, 951 [1956].
- <sup>14</sup> P. W. Schmidt u. R. Height, Acta Cryst. **13**, 480 [1960].
- <sup>15</sup> F. K. Klein, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1967.
- <sup>16</sup> U. Maier u. S. Steeb, Phys. Cond. Matter **17**, 1 [1973].
- <sup>17</sup> E. G. Stanley, Phase Transitions and Critical Phenomena, Clarendon Press, Oxford 1971.
- <sup>18</sup> G. D. Wignall u. P. A. Egelstaff, J. Phys. C. (Proc. Phys. Soc.) **1**, 1088 [1968].
- <sup>19</sup> S. Steeb, Z. Naturforsch. **25 a**, 740 [1970].
- <sup>20</sup> J. Hoehler, Dissertation, Universität Stuttgart 1975.