

Ultraschall-Geschwindigkeit und -Absorption in Bi-In-Schmelzen

R. Bek und S. Steeb

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

Z. Naturforsch. **36a**, 154–164 (1981); eingegangen am 3. Dezember 1980

Ultrasonic Velocity and Absorption in Bi-In-melts

Using the pulse-echo method the ultrasonic velocity and absorption was measured with Bi-In-melts in the temperature range from liquidus up to more than 600 °C. The frequencies used reached from 10 MHz up to 130 MHz. Within the experimental accuracy no frequency dependence of the absorption coefficient α/f^2 could be detected. An excess absorption can be observed, which for the molten elements can be explained by fluctuations of the packing density. For the molten alloys additionally concentration fluctuations play an important role. Thus an understanding of the temperature dependency of the ultrasonic velocity and absorption can be achieved.

Einleitung

Das System Bi-In ist aufgrund der bei relativ niedrigen Temperaturen liegenden Liquiduslinie günstig für die temperaturabhängige Untersuchung von physikalischen Eigenschaften im geschmolzenen Zustand. Außerdem liegen über diese Schmelzen bereits zahlreiche Untersuchungen vor, so daß die Messung der Ultraschallabsorption an diesen Schmelzen erfolgversprechend erschien, da die zur Auswertung der Ergebnisse benötigten Daten bekannt sind. Auch kann auf neuere strukturelle Ergebnisse zurückgegriffen werden [1].

Theoretische Grundlagen

1. Ultraschallgeschwindigkeit

Zwischen der adiabatischen Kompressibilität β_{ad} und der adiabatischen Schallgeschwindigkeit u_{ad} besteht der durch Gl. (1) gegebene Zusammenhang:

$$\beta_{ad} = 1/\varrho u_{ad}^2. \quad (1)$$

Dabei bedeutet ϱ die makroskopische Dichte. Für die Berechnung der isothermen Kompressibilität β_T wird darüber hinaus noch der kubische Ausdehnungskoeffizient α und die spezifische Wärme c_p bei $p = \text{const}$ benötigt:

$$\beta_T = \beta_{ad} + T\alpha^2/\varrho c_p. \quad (2)$$

2. Ultraschallabsorption

Die theoretische Behandlung von Transportprozessen in Flüssigkeiten geht auf grundlegende Arbei-

ten von Stokes [2] und Kirchhoff [3] zurück, die im Rahmen der klassischen Hydrodynamik die phänomenologischen Zusammenhänge klärten. Dabei werden die Ursachen der Schallabsorption durch die Scherviskosität η_{sh} und den Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten κ_T gegeben:

$$\frac{\alpha}{f^2} \text{ klass} = \frac{2\pi^2}{\varrho u_{ad}^3} \left[\frac{4}{3} \eta_{sh} + (\gamma - 1) \frac{\kappa_T}{c_p} \right]; \quad (3)$$

α bedeutet dabei den Absorptionskoeffizienten pro Längeneinheit, f die Frequenz des Ultraschalles und $\gamma = c_p/c_v$. Nach Gl. (3) ist das Verhältnis α/f^2 unabhängig von der Ultraschallfrequenz. In Flüssigkeiten, selbst in monoatomaren Metallschmelzen, ist die experimentell gefundene Absorption größer als die nach Gl. (3) berechnete. Tisza [4] wies als erster darauf hin, daß die in der klassischen Herleitung vernachlässigte Volumenviskosität dieser Exzess-Absorption formal Rechnung tragen könnte.

Damit erhält man

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\varrho u_{ad}^3} \left[\frac{4}{3} \eta_{sh} + \eta_v + (\gamma - 1) \frac{\kappa_T}{c_p} \right]. \quad (4)$$

Auch aus dieser Beziehung geht hervor, daß der Quotient α/f^2 frequenzunabhängig sein soll. In flüssigen Metallen wurde dieses Verhalten experimentell bestätigt. Es gibt jedoch viele, vor allem organische Flüssigkeiten, die eine Frequenzabhängigkeit aufweisen.

Ein derartiges Verhalten kann im Rahmen der klassischen Hydrodynamik nicht abgeleitet werden, da diese Theorie den strukturellen Aufbau einer Flüssigkeit nicht berücksichtigt.

Im vorliegenden Fall der Ultraschalluntersuchung an metallischen Schmelzen interessieren jedoch in

Reprint requests to Prof. Dr. S. Steeb, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften, Seestraße 92, 7000 Stuttgart 1.

0340-4811 / 81 / 0200-0154 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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 digitalized 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.

erster Linie die mit Druckschwankungen gekoppelten Änderungen der Packungsdichte in der Flüssigkeit, die strukturelle Relaxationsprozesse hervorrufen. Dadurch wird die adiabatische Kompressibilität frequenzabhängig, und es ergibt sich für diese nach [5] die folgende Beziehung:

$$\beta = \frac{\beta_{\text{Rel}}}{1 + 4\pi^2 f^2 \tau^2} + \beta_{\infty}. \quad (5)$$

Danach setzt sich die frequenzabhängige Kompressibilität β aus einem Relaxationsglied β_{Rel} und einem gegen hohe Frequenzen nicht mehr relaxierenden Anteil β_{∞} zusammen.

Für sehr niedrige Frequenzen ($f\tau \ll 1$) folgt:

$$\beta_0 = \beta_{\text{Rel}} + \beta_{\infty}. \quad (6)$$

Flinn et al. [6, 7] haben ein relativ einfaches Modell zur Beschreibung der Exzess-Absorption von Ultraschallwellen vorgeschlagen. Ausgehend von dem Ansatz für die Volumviskosität (vgl. [8])

$$\eta_v = (1/\beta_0^2) \beta_{\text{Rel}} \tau \quad (7)$$

wird mit Hilfe eines Zwei-Zustands-Modells diese Volumviskosität in Abhängigkeit von der Defektkonzentration in einem Quasigitter beschrieben. Diese Defektkonzentration im locker gepackten Zustand kann nach [9] mit der Koordinationszahl N^I , die im Beugungsexperiment ermittelt wird, in Zusammenhang gebracht werden.

$$x_2 = \frac{x_2(T_m) \exp\left(\frac{\Delta H}{R} (1/T_m - 1/T)\right)}{1 + x_2(T_m) \exp\left(\frac{\Delta H}{R} (1/T_m - 1/T)\right) - x_2(T_m)}, \quad (13)$$

d.h. die Boltzmann-Verteilung.

Für binäre Systeme tragen nach [11] auch Konzentrationsfluktuationen zur Exzess-Absorption bei, soweit deren Zerfall mit der klassischen Diffusionsgleichung beschrieben werden kann, d.h. weit entfernt von einer kritischen Temperatur T_c , wo diese Fluktuationen eine starke Korrelation aufweisen. Man setzt also

$$\eta_v(\text{binär}) = \eta_{\text{Def}} + \eta_{\text{Flu}}. \quad (14)$$

η_{Def} sei der oben behandelte Defektanteil und

$$\eta_{\text{Flu}}(T, f \rightarrow 0) \sim (T/D(T)S^2) \quad (15)$$

der Fluktuationsbeitrag.

$$\eta_v = \frac{x_1 x_2 V}{RT} \left(\frac{\Delta V}{V} - \frac{\Delta H \alpha_T^\infty}{c_p^\infty} \right)^2 \frac{\tau}{\beta_0^2}. \quad (8)$$

Dabei sind x_1 und x_2 die Molanteile der Defekte bzw. des dicht gepackten Quasigitters. ΔV bedeutet das Defektvolumen, ΔH die Energie, die nötig ist, diese Defekte zu erzeugen. R ist die Gaskonstante, α_T^∞ und c_p^∞ die Volumausdehnung bzw. spezifische Wärme bei sehr hohen Frequenzen.

Folgende Näherungen werden gemacht:

Das molare Defektvolumen läßt sich nach [10] durch seine Oberflächenenergie ausdrücken:

$$\Delta V/V = 0,68 \varrho_0 (k_B T/\sigma)^{3/2} \quad (9)$$

mit σ der Oberflächenspannung,

$$\Delta H = E_{\text{vis}} \quad (10)$$

mit $\eta_{\text{sh}} = \text{const} \cdot \exp(E_{\text{vis}}/RT)$ und

$$\tau \cong \tau_{\text{sh}} = (\eta_{\text{sh}} V/RT). \quad (11)$$

Für die Anteile x_2 und x_1 soll gelten

$$\begin{aligned} x_2 &= (12 - N^I)/N^I \quad \text{und} \\ x_1 &= 1 - x_2 = (2N^I - 12)/N^I. \end{aligned} \quad (12)$$

Die Größen c_p^∞ und α_T^∞ sollen durch die entsprechenden Werte bei der Temperatur $T \rightarrow T_m$ (= Schmelzpunkt) im festen Zustand gegeben sein. Ist die Temperaturabhängigkeit der Koordinationszahl N^I nicht aus Experimenten bekannt, soll gelten:

Hierbei ist $D(T)$ der Interdiffusionskoeffizient und

$$S = \left. \frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right|_{T,P} \quad (16)$$

mit G dem Gibbsschen Potential und c der Konzentration.

Es zeigt sich, daß weit entfernt von einem Phasenübergang gilt (siehe [22])

$$D(T) \sim [\eta_{\text{sh}}(T)]^{-1}. \quad (17)$$

Damit hängt die Größenordnung des Fluktuationsbeitrages stark von S ab, der Temperaturverlauf sollte proportional der temperaturabhängigen Scherviskosität sein.

Experiment

Meßprinzip und Apparatur

Die Messung der Ultraschallgeschwindigkeit und -absorption erfolgte nach der Impuls-Echo-Methode im Frequenzbereich zwischen 10 MHz und 130 MHz bei einer Impulsfolgefrequenz von etwa 500 Hz und einer Impulsdauer von etwa 2 μsec . Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung der Ultraschall-Apparatur. Diese besteht im wesentlichen aus sechs Teilen:

1. einem wassergekühlten Vakuumrezipienten (8), der mit Schutzgas geflutet werden kann;
2. einer beweglichen Vakuumdurchführung, die gleichzeitig als Koppelstempelhalterung (3) dient;
3. einem Rezipientendeckel (4) mit einer Führungsvorrichtung für das Auf- und Abbewegen des Koppelstempels;
4. einer wassergekühlten Justiereinrichtung (12) mit dem Probenhalter (11);
5. einem Graphitheizelement (7) samt Versorgung und Abschirmung; sowie

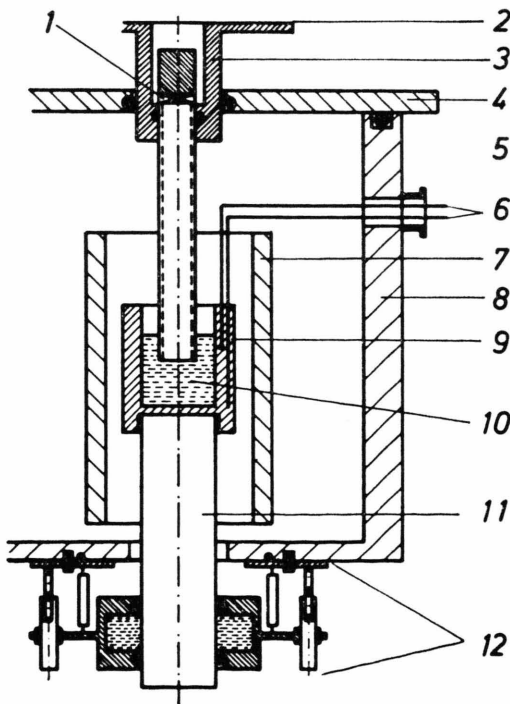


Abb. 1. Ultraschall-Apparatur in schematischer Darstellung.

6. einer Küvette (9), deren planpolierter Boden als Reflektor im Impuls-Echo-Verfahren benutzt wird.

Beim Reflexionsverfahren durchläuft der vom piezoelektrischen Schwinger emittierte Impuls die absorbierende Flüssigkeit, wird an einer planpolierten Fläche (bei vorliegender Arbeit der Küvettenboden) reflektiert, vom gleichen Schwinger wieder aufgenommen und über eine Verstärkerelektronik einem Oszillographen als elektrischer Impuls zugeführt.

Abbildung 2 zeigt das Blockschaltbild der verwendeten Ultraschall-Meßelektronik. Ein Synchronisationsglied (3) steuert mit der Impulsfolgefrequenz f_F ein gepulstes Signal des Generators (5) mit einer variablen Impulslänge $\Delta\tau$ von 0,5 bis ca. 10 μsec . Dieses Signal wird mit der gewünschten Hochfrequenzspannung bis 2 kV im Frequenzbereich von 10 bis 300 MHz moduliert, um den Piezoschwinger (11) in dessen Grundfrequenz oder ungeraden harmonischen Oberschwingungen zu treiben. Nach Durchlaufen der Probe wird der ausgesandte Ultraschallimpuls vom Schwinger wieder aufgenommen und dem Vorverstärker in (5) zugeführt. Ein Dämpfungsglied (9) und ein Impedanzwandler (10) am Ausgang von (5) sollen verhindern, daß es zu Impulsverformungen und Anpassungs-

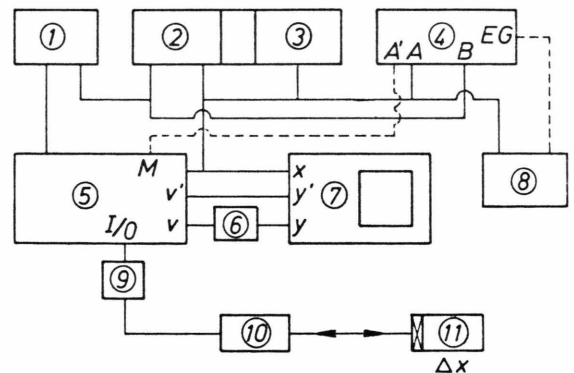


Abb. 2. Elektronik zur Ultraschall-Apparatur.

- | | |
|--|--|
| 1 Comparator
(Matec Mod. 666 B) | 6 Filter (Matec) |
| 2 Delay-Generator
(Matec Mod. 120 A) | 7 Oszillograph
(HP 1722 A) |
| 3 Synchronisator
(Matec Mod. 120 A) | 8 Impuls-generator
(HP 8012 A, sowie
Eigenbau) |
| 4 Timer/Counter
(HP 5345 A) | 9 Dämpfungsglied
(3 bis 9 dB) |
| 5 Generator/Receiver
(Matec Mod. 6000 mit
Einschüben 760 V, 765) | 10 Impedanzwandler
(Matec Mod. 70/80) |
| | 11 Quarz mit Meßstrecke |

verluten durch Reflexionen, die auf den Oszillator von (5) rückwirken, kommt.

Bis 100 MHz bestehen zwei Möglichkeiten, die Ultraschallsignale auf dem Oszillographen (7) darzustellen. Einmal über den Breitbandverstärker V des Einschubmodells 760 V in (5), zum anderen über den Videoausgang von (5) als gefiltertes und geglättetes Signal, d.h. nur die Einhüllende des Impulsechozuges wird dargestellt. Auf den beiden Kanälen Y und Y' des Oszillographen (7) mit einer Bandbreite von 250 MHz können diese Darstellungen simultan untersucht werden.

Die Frequenzmessung am Monitorausgang M des Oszillators geschieht folgendermaßen: Über eine externe Torschaltung mit Hilfe des Impulsgenerators (8) kann der Zähler (4) so gesteuert werden, daß er jeden gewünschten Anteil τ_{EG} innerhalb der Impulsbreite $\Delta\tau$ auszählt und über eine vorgewählte Zählzeit τ_G mittelt. Dieser Vorgang ist in Abb. 3a schematisch dargestellt, er wird von (3) synchronisiert.

Abbildung 3b zeigt das Prinzip der Zeitintervallmessung. Kanal Y von (7) zeigt einen Ausschnitt des Echozuges, wie er sich nach Durchgang durch die Probe ergibt. Y' ist ein durch (1) über (5) ein-

geblendeter Vergleichsimpuls. Die Triggersignale von (3) werden als Startimpulse im Kanal A des Zählers (4) eingezählt. Der in Abb. 3b angedeutete „Start“-Impuls fällt somit zeitlich exakt mit der Generation des Sendepulses zusammen. Mit Hilfe des Delay-Generators (2) kann das Vergleichssignal an jeder beliebigen Stelle des Impulseechozuges eingeblendet werden. Dessen Trigger dient als Stopimpuls im Kanal B des Zählers. Wieder wird während einer vorgewählten Zählzeit über viele solcher Ereignisse gemittelt und somit der Zeitpunkt T_1 bei einer Stellung x_1 des Ultraschallsenders in der Meßstrecke festgelegt.

Durch Änderung der Senderposition auf x_2 verschieben sich die Echos auf der Zeitachse von (7). Der Vergleichsimpuls von Kanal Y' wird an dieselbe charakteristische Stelle des Echos gesetzt und damit der Zeitpunkt T_2 festgelegt. Die Zeitdifferenz $\Delta T = T_2 - T_1$ ist der Laufzeitunterschied des Ultraschallechos bei einer Laufstreckenänderung von $2\Delta x = 2(x_2 - x_1)$. Die Dämpfung der Echoimpulse konnte bis 100 MHz auf zwei Arten gemessen werden:

Ein im Oszillographen HP 1722 A (7) eingebauter Mikroprozessor ermöglichte die direkte digitale Ausmessung der Amplitude einer beliebigen Signalforn, dabei ist der Meßfehler kleiner als 1,5%.

Zum andern konnte ein im Comparator (1) generiertes Vergleichssignal mit Hilfe des Delay-Generators (2) mit jedem beliebigen Echo zur Koinzidenz gebracht werden. Über geeichte Dämpfungsglieder konnte die Amplitude des Vergleichssignals in einem Bereich von 61 dB in 0,1 dB-Schritten kontrolliert und mit der Echoamplitude zur Deckung gebracht werden. Beide Meßmethoden führten bis zu Frequenzen von 100 MHz innerhalb der Meßgenauigkeit zu denselben Ergebnissen und konnten simultan auf dem Zweikanalverstärker von (7) angewandt werden.

Experimentelle Durchführung

Ultraschalluntersuchungen an Metallschmelzen sind im Bereich hoher Temperaturen mit gravierenden experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Bei Verwendung von Piezoschwingern müssen diese auf Raumtemperatur gehalten werden. Zur Überbrückung des Temperaturgradienten dienen sog. Koppelstempel, die an der Stirnfläche vollständig mit der Metallschmelze benetzt sein müssen.

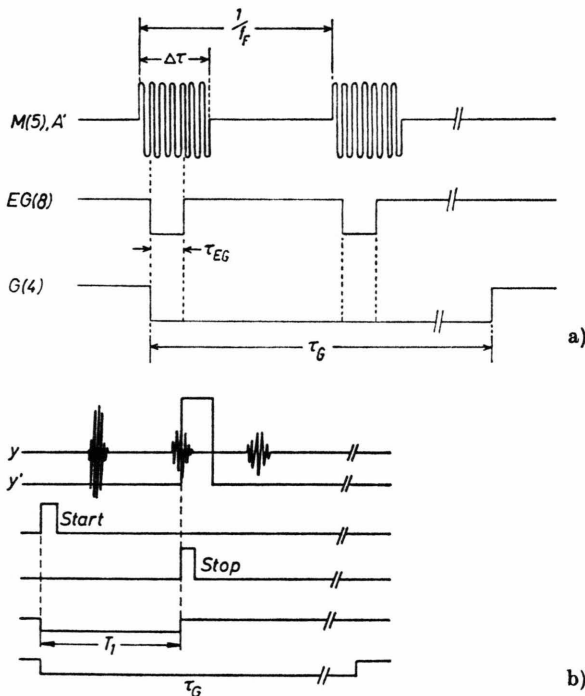


Abb. 3. Meßprinzip. a) Frequenz; b) Zeitintervall.

In der vorliegenden Arbeit wurden Koppelstempel aus hochreinem Quarzglas* benutzt (Länge 30 cm, Durchmesser 3 cm), welche zur Vermeidung von Mehrfachreflexionen entlang ihrer gesamten Länge mit einem Gewinde versehen waren. Die Stirnflächen des Koppelstempels waren hochpoliert und optisch parallel. Der Schwingquarz wurde mit Glycerin angekoppelt, eine Ankoppelung der Schmelzen gelang dadurch, daß zunächst die betreffende Stirnfläche mit zwei jeweils 100 Å dicken Aufdampfschichten von Chrom und Gold versehen wurde. Eventuell noch auf der Goldschicht angelagerte Staubteilchen und Gase werden dadurch beseitigt, daß die vakuumgereinigte Legierungsschmelze durch die aus Quarzglas gefertigte, in Abb. 4 gezeigte Vorrichtung, an deren Unterteil sich kleine Öffnungen befinden, in die Küvette eingefüllt wurde. Die auf die Stirnfläche gedampfte Goldschicht legiert sodann mit der Schmelze, wodurch die Benetzbarkeit der Stempelfläche so erhöht wird, daß eine gute Ankopplung des Schalles stets gewährleistet war.

Das Vakuum im Meßgefäß betrug 10^{-5} Torr. Die Schmelze wurde auf 650 °C erwärmt und etwa zwei Stunden lang zur Einstellung des Temperaturgleichgewichtes geglüht. Anschließend erfolgte die Messung der Ultraschall-Geschwindigkeit sowie der Absorption bei verschiedenen Frequenzen.

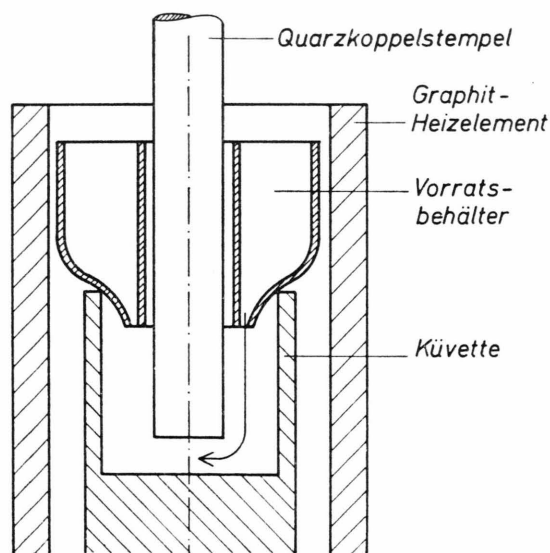


Abb. 4. Einfüllvorrichtung für die Schmelze.

* Valpey-Fisher Corp., Hopkinton, MA (USA).

Bei einer Abkühlrate von 2 °C/min und bei einer festen Frequenz von 70 MHz wurde sodann der grobe Verlauf der Schallgeschwindigkeit und -absorption bis wenige °C über der Liquidustemperatur ermittelt, wo wiederum etwa zwei Stunden bis zur Einstellung eines Gleichgewichts geglüht wurde.

Nach Durchführung der Messungen bei dieser niedrigsten Meßtemperatur wurde wieder unter Vakuum auf ca. 600 °C erwärmt und dann in 50 °C-Schritten abgekühlt und jeweils nach Erreichen des Gleichgewichts gemessen. Die Messung der Verschiebung Δx des Ultraschallsenders in der Schmelze erfolgte mit dem System Millitron 1503**. Als obere Meßgrenze ergaben sich bei dieser Arbeit Frequenzen von 130 MHz. Bei höheren Frequenzen wird das in die Schmelze eingekoppelte Signal vom Verstärkerrauschen überdeckt.

Ergebnisse

1. Schallgeschwindigkeit und Kompressibilität

Von Schallgeschwindigkeiten in Schmelzen des Systems Bi-In wird in [12] berichtet. Die Autoren geben für ihre Messungen einen Fehler von ± 11 bis 20 m/sec an. Innerhalb dieser Grenzen stimmen jene Ergebnisse mit denen der vorliegenden Arbeit überein, wobei im letztgenannten Fall die Genauigkeit zu ± 5 m/sec entsprechend einem Fehler von 0,2 bis 0,5% angenommen werden kann, und zwar nicht zuletzt wegen des größeren Temperaturbereichs, innerhalb dessen die vorliegenden Messungen durchgeführt wurden.

Trägt man die Isothermen der Schallgeschwindigkeit (Schallkennlinien) im System über der Konzentration in Gew.-Proz. auf, so liegen alle Werte innerhalb der Fehlergrenzen auf der Verbindungsgeraden zwischen den Werten der Randkomponenten Bi und In. In Tab. 1 sind die Kenngrößen der Schallgeschwindigkeit für die untersuchten Proben zusammengestellt. Legierungen mit 0 bis 66,67 At.-Proz. (= 52,34 Gew.-Proz.) In zeigen im Bereich von 330 °C bis 370 °C eine kontinuierliche Änderung im Temperaturverhalten der Schallgeschwindigkeit.

In Abb. 5 sind die Isothermen der adiabatischen und der isothermen Kompressibilität bei 300 °C bzw. 600 °C über der Konzentration aufgetragen. Zur Berechnung dieser Daten wurden die Dichtewerte aus [13] übernommen. Nimmt man für die

** Fa. Feinprüf, Göttingen.

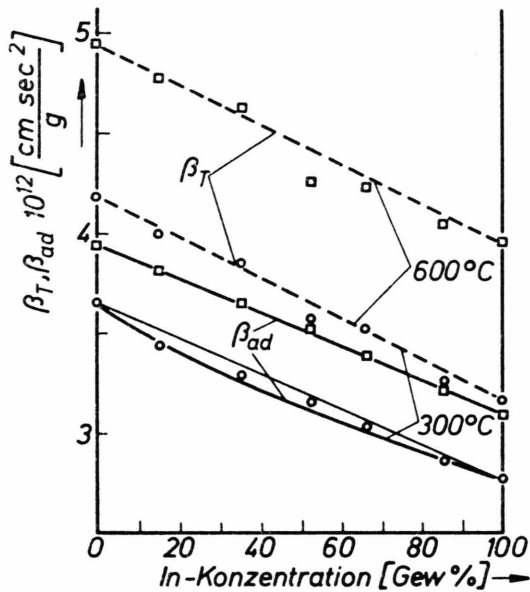


Abb. 5. System Bi-In: Adiabatische und isotherme Kompressibilität. Die Angabe 300°C gilt nur für die durchgezogene Kurve.

Bestimmung von $\gamma = c_p/c_V$ einen maximalen Fehler von V%, so weicht die isotherme Kompressibilität nur unwesentlich vom idealen Verhalten ab. Die adiabatische Kompressibilität, mit einem Fehler von <1% behaftet, zeigt bei 300°C noch eine leichte Abweichung zur negativen Seite, die jedoch bei 600°C völlig verschwunden ist.

2. Ultraschall-Absorption

Bei der Auswertung von Ultraschall-Absorptionsdaten erweist sich besonders die Berechnung von Werten der klassischen Absorption — herrührend von Scherviskosität und Wärmeleitfähigkeit — als problematisch.

Im Gegensatz zu organischen Flüssigkeiten, bei welchen man Verluste durch Wärmeleitfähigkeit vernachlässigen kann, trägt dieser Verlustmechanismus bei Metallschmelzen in der Nähe der Liquidustemperatur schon etwa 80% zur klassischen Absorption bei, mit wachsender Tendenz zu höheren Temperaturen hin.

Die experimentellen Werte $\alpha/f^2(\text{EXP})$ und die aufgrund der durch Wärmeleitfähigkeit theoretisch zu erwartenden Größe $\alpha/f^2(\text{WL})$ sind von gleicher Größenordnung. Bei der Differenzbildung, die zur Ermittlung der aussagekräftigen Viskositätsanteile $\alpha/f^2(\text{SH})$ und $\alpha/f^2(\text{V})$ notwendig ist, führen relativ geringe Fehler in $\alpha/f^2(\text{WL})$ zu drastischen Fehlern

im Verhältnis

$$\frac{\eta_V}{\eta_{\text{SH}}} = \frac{4}{3} \frac{\alpha(\text{EXP}) - \alpha(\text{WL}) - \alpha(\text{SH})}{\alpha(\text{SH})} \quad (18)$$

Das Literaturstudium zeigt, daß nur relativ wenig verlässliche Wärmeleitfähigkeitsdaten vorliegen. Literaturwerte für metallische Schmelzen differieren teilweise um 25% und mehr. Zudem sind konzentrationsabhängige Messungen in binären Systemen selten. Meßwerte für das System Bi-In in der Arbeit [14] liegen im gesamten Konzentrationsbereich um etwa 20% zu hoch, so daß berechnete Werte $\alpha/f^2(\text{WL})$ teilweise größer als die gemessenen $\alpha/f^2(\text{EXP})$ waren.

Nach einem modifizierten Wiedemann-Franz-Gesetz [15]

$$\chi_T \left[\frac{\text{Watt}}{\text{cm}^\circ\text{K}} \right] = 2,32 \cdot 10^{-8} \left(\frac{T}{\Omega} \right) + 0,012 \quad (19)$$

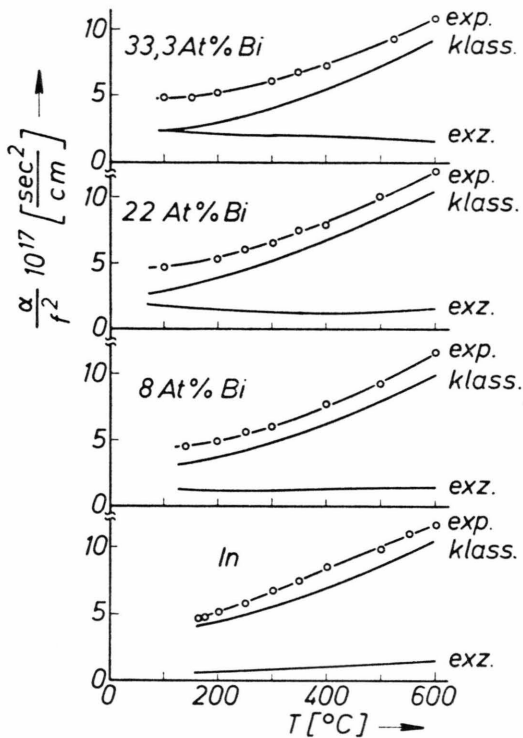
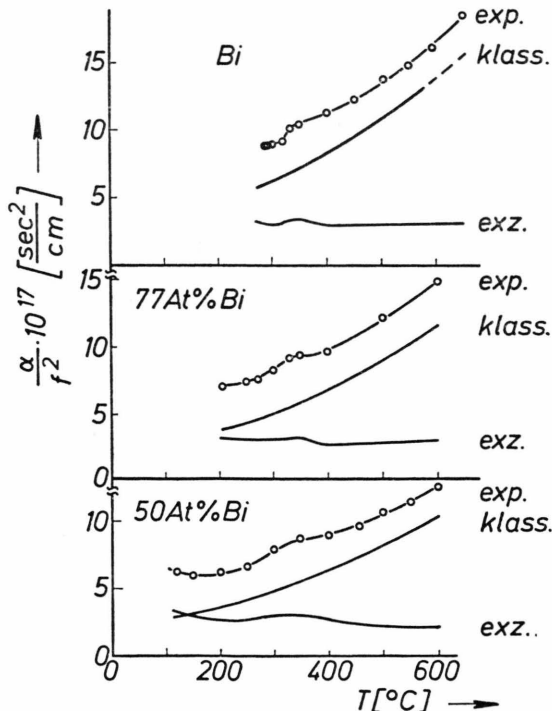
wurden die Leitfähigkeitswerte aus eigenen Messungen [16] des elektrischen Widerstandes Ω in $[\mu\Omega\text{cm}]$ hergeleitet. Die so gewonnenen Werte wurden mit Messungen am System Bi-In bei niedrigen Temperaturen in [17] und [18] verglichen und zeigten gute Übereinstimmung. Der Fehler beträgt etwa 5% bei den Legierungsschmelzen. Für die Randkomponenten wurden Literaturwerte verwendet, die auf $\pm 2\%$ genau sind, für Bi aus [19] und für In aus [20].

In Tab. 2 sind die Werte der experimentellen Absorption $\alpha/f^2(\text{EXP})$ und die Beiträge zur klassischen Absorption $\alpha/f^2(\text{WL})$ sowie $\alpha/f^2(\text{SH})$ für die untersuchten Konzentrationen aufgelistet. Die Werte von $\alpha/f^2(\text{EXP})$ aus dem Experiment und die für die klassische Absorption berechneten α/f^2 -Werte (KLASS) sind zusammen mit der Differenzkurve (EXZ) für die Schmelzen von In und von In-Bi-Legierungen mit 8; 22 und 33,3 At.-Proz. Bi in Abb. 6 wiedergegeben.

Die entsprechenden Kurven für die Legierungsschmelzen mit 50 und 77 At.-Proz. Bi sowie für die Bi-Schmelze finden sich in Abbildung 7.

Die Scherviskositäten für Bi und In wurden der Arbeit [21] entnommen, diejenigen der Legierung Bi-50 At.-Proz. In der Arbeit [22]. Die Werte für die übrigen Legierungsschmelzen mußten durch Interpolation und Anpassung an die Bi-50 At.-Proz. In-Werte ermittelt werden.

Daten der spezifischen Wärme c_p wurden für Bi, In und Bi-50 At.-Proz. In aus [23] und [24] ent-

Abb. 6. System Bi-In: Ultraschallabsorption α/f^2 .Abb. 7. System Bi-In: Ultraschallabsorption α/f^2 .

nommen, die restlichen Werte wurden wiederum interpoliert und angepaßt.

Eine Abschätzung für die in vorliegender Arbeit ermittelten Exzess-Absorptions-Daten liefert für Bi, In und Bi-50 At.-Proz. In einen Fehler von etwa 4 bis 8% sowie etwa 10 bis 15% Fehler für die übrigen Legierungszusammensetzungen.

Werte des Quotienten η_v/η_{sh} sind in ihrer Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit in Tab. 3 dargestellt.

Diskussion

1. Ultraschallgeschwindigkeit

Die Konzentrationsabhängigkeit der Isothermen der Schallgeschwindigkeit und der Kompressibilität zeigt keine Anomalien, wohingegen solche bei der Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit, speziell bei Bi-Konzentrationen größer als 33,3 At.-Proz. auftreten. Im Bereich von 330 °C bis etwa 370 °C ändert sich der Temperaturkoeffizient du/dT kontinuierlich zwischen zwei Grenzwerten, welche in der letzten Spalte der Tab. 1 für jede Konzentration angegeben sind. Auf die möglichen Ursachen dieses Verhaltens soll im Zusammenhang mit der Absorption näher eingegangen werden.

Eine von Guinier und Fournet [25] abgeleitete Beziehung

$$S(q=0) = q_0 k_B T \beta_T = S_{NN}(0) \quad (20)$$

ermöglicht die Berechnung des Strukturfaktors beim Impulsübertrag $\hbar q = 0$ für Elementschmelzen. Diese Werte können mit den Ergebnissen der Beugungsexperimente verglichen werden, wobei $S_B(q=0)$ durch Extrapolation ermittelt wird. Für Bi erhält man $S(q=0) = 9,4 \cdot 10^{-3}$ verglichen mit $S_B(q=0) = 0,015$ aus dem Beugungsexperiment, für In entsprechend $S(q=0) = 6,5 \cdot 10^{-3}$ gegenüber $S_B(q=0) = 9 \cdot 10^{-3}$.

2. Ultraschallabsorption

Innerhalb der Meßgenauigkeit konnte für die Größe α/f^2 keine Frequenzabhängigkeit festgestellt werden. Die in Tab. 2 angegebenen Daten α/f^2 (EXP) stellen Mittelwerte im Frequenzbereich von 10 MHz bis 130 MHz dar. Ein Vergleich mit Werten der sog. klassischen Absorption zeigt, daß im System Bi-In zusätzliche Verluste auftreten. Zur Erklärung dieser Exzeß-Absorption wird zunächst das o.a. Modell nach Flinn [6] angewendet.

Tab. 1. System Bi-In. Schallgeschwindigkeit in 10^5 [cm/sec].

At.-Proz. In (Gew.-%)	Liq.	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	$-\frac{du}{dT} \left[\frac{\text{cm}}{\text{sec K}} \right]$
100	2,321	2,310	2,282	2,254	2,227	2,199	27,5
92 (85,13)	2,248	2,226	2,198	2,169	2,140	2,110	28,8
78 (66,0)	2,129	2,098	2,073	2,048	2,024	1,999	24,6
66,67 (52,34)	2,030	2,006	1,985	1,965	1,938	1,911	21,3 $T < 330^\circ\text{C}$ 27,0 $T > 370^\circ\text{C}$
50 (35,44)	1,915	1,899	1,882	1,864	1,843	1,822	17,0 $T < 330^\circ\text{C}$ 20,6 $T > 370^\circ\text{C}$
23 (15,0)	1,778	1,778	1,764	1,748	1,728	1,708	13,5 $T < 330^\circ\text{C}$ 20,0 $T > 370^\circ\text{C}$
0	1,660		1,657	1,647	1,632	1,618	9,0 $T < 350^\circ\text{C}$ 14,5 $T > 370^\circ\text{C}$

Tab. 3. System Bi-In. Quotient η_v/η_{sh} .

Bi-Kon- zentration	Temperatur [°C]					
At.-Proz.	Liq.	200	300	400	500	600
0	1,36	1,76	3,66	4,77	5,95	7,33
8	3,07	2,84	3,81	5,04	5,74	6,49
22	3,54	3,57	3,94	4,13	4,60	5,56
33,3	3,12	4,27	5,13	5,44	5,12	5,01
50	4,05	4,84	6,52	6,31	6,13	6,04
77	4,85		5,47	5,51	6,39	7,12
100	4,19		3,70	4,92	5,33	5,91

Tab. 4. System Bi-In. Rechnungsgrößen für Gl. (21), mit $\Delta T_m = T - T_m$.

	In	Bi
Dichte [g/cm ³]	7,035 — $7,56 \cdot 10^{-4} \Delta T_m$ aus Ref. [13]	10,05 — $1,17 \cdot 10^{-3} \Delta T_m$ aus Ref. [26]
Oberfl. spannung [dyn/cm]	556 — $0,09 \cdot \Delta T_m$ aus Ref. [27]	378 — $0,07 \cdot \Delta T_m$ aus Ref. [27]
α_T^∞ [K ⁻¹]	$7,5 \cdot 10^{-5}$ [27]	10^{-4} [6]
$c_p^\infty \left[\frac{\text{cal}}{\text{Mol K}} \right]$	7,25	7,14 aus Ref. [24]
$E_{vis} \left[\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \right]$	1,590	1,541 aus Ref. [21]

Tab. 2. System Bi-In. Experimentelle und berechnete Absorptionswerte.

T [°C]	$\alpha/f^2 \cdot 10^{17} \left[\frac{\text{sec}^2}{\text{cm}} \right]$	(EXP)	(WL)	(SH)	(EXZ)
----------	--	-------	------	------	-------

Wismut (Bi)

271	8,80	4,53	1,03	3,24
300	9,00	5,17	0,99	2,84
350	10,50	6,19	0,91	3,40
400	11,10	7,36	0,84	2,90
500	13,80	10,04	0,75	3,01
600	16,85	13,10	0,69	3,06

77 At.-Proz. Bi

200	7,10	2,96	0,89	3,25
300	8,40	4,41	0,79	3,20
350	9,40	5,37	0,73	3,30
400	9,85	6,36	0,68	2,81
500	12,10	8,51	0,62	2,97
600	14,90	11,16	0,59	3,15

50 At.-Proz. Bi

110	6,40	1,88	1,12	3,40
200	6,10	2,70	0,73	2,67
300	7,80	4,15	0,62	3,03
350	8,60	5,00	0,59	3,01
400	9,05	5,84	0,56	2,65
500	10,50	7,71	0,50	2,30
600	12,45	9,85	0,47	2,13

33,3 At.-Proz. Bi

90	4,80	1,43	1,01	2,36
200	5,30	2,36	0,70	2,24
300	6,25	3,51	0,55	2,19
400	7,40	4,96	0,48	1,96
500	8,90	6,76	0,44	1,69
600	10,85	8,85	0,42	1,58

22 At.-Proz. Bi

72	4,60	1,93	0,73	1,94
200	5,40	3,23	0,59	1,58
300	6,55	4,65	0,48	1,42
400	8,15	6,42	0,42	1,30
500	9,85	8,16	0,38	1,31
600	11,75	9,89	0,36	1,50

8 At.-Proz. Bi

125	4,50	2,52	0,60	1,38
200	4,95	3,29	0,53	1,13
300	6,20	4,56	0,42	1,21
400	7,75	5,98	0,37	1,40
500	9,40	7,65	0,33	1,42
600	11,60	9,78	0,31	1,51

Indium (In)

157	4,65	3,46	0,59	0,60
200	5,15	3,99	0,50	0,66
300	6,70	5,24	0,39	1,07
400	8,20	6,69	0,33	1,18
500	10,05	8,41	0,30	1,34
600	12,10	10,28	0,28	1,54

Die für die Berechnung des Quotienten

$$\frac{\eta_v}{\eta_{sh}} = \frac{(12 - N^I)(2N^I - 12)}{(N^I)^2} \left(\frac{Mu_{ad}^2}{RT} \right)^2 \cdot \left[0,68 \left(\frac{k_B T}{\sigma} \right)^{3/2} - \frac{\alpha_T^\infty E_{vis}}{c_p^\infty} \right]^2 \quad (21)$$

benötigten Größen sind in Tab. 4 zusammengestellt. Für Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes wurden die experimentell ermittelten Koordinationszahlen N^I nach [1] zur Berechnung der Defektkonzentration herangezogen. Die Temperaturabhängigkeit von N^I für In konnte den Messungen in [28] entnommen werden, für Bi wurde sie nach Gl. (13) berechnet.

Abbildungen 8 und 9 zeigen für Bi und In den Vergleich zwischen experimentell ermittelten und nach Gl. (21) berechneten Werten für den Quotient η_v/η_{sh} .

Sowohl der Betrag als auch der Temperaturverlauf des Quotienten η_v/η_{sh} sind mit diesem Modell gut zu beschreiben, wenn man bedenkt, welche Ver-

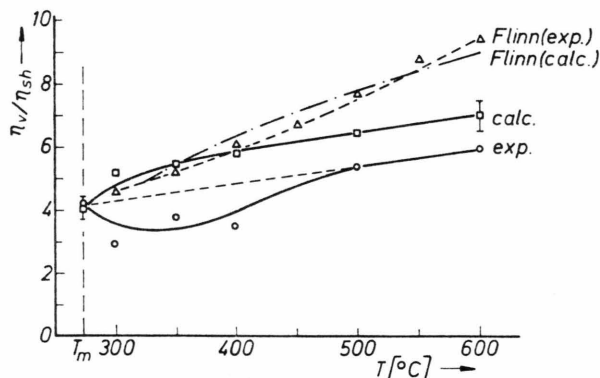


Abb. 8. Bi: Experimentelle und berechnete Werte von η_v/η_{sh} .

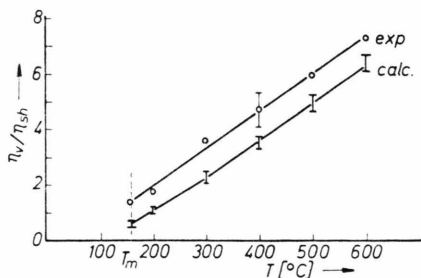


Abb. 9. In: Experimentelle und berechnete Werte von η_v/η_{sh} .

einfachung es beinhaltet. In Abb. 8 sind auch die von Flinn et al. angegebenen Werte für Bi eingetragen. Dazu ist zu bemerken, daß die Autoren bei der Berechnung der klassischen Absorption von einem temperaturunabhängigen Wert für die spezifische Wärme c_p ausgehen. Damit ist der Beitrag α/f^2 (WL) bei 600 °C im Vergleich zum in vorliegender Arbeit berechneten Wert um etwa 15% zu klein.

Das Minimum in der experimentellen Bi-Kurve bei etwa 350 °C deutet darauf hin, daß in diesem Temperaturbereich in der Bi-Schmelze eine dichtere Packung existiert, was die Exzeß-Absorption erniedrigt.

Es sei noch bemerkt, daß die Modellrechnung sehr empfindlich ist für Fehler in der adiabatischen Schallgeschwindigkeit, die in der vierten Potenz eingeht. Der letzte Produktterm in Gl. (21) stellt eine Differenz zweier kleiner Größen dar, was bei ungenauer Kenntnis, vor allem von α_T^∞ , zu sehr großen Fehlern in der Bestimmung von η_v/η_{sh} führen kann. Dennoch lassen sich qualitative Aussagen machen, die einen Einblick in die Phänomene gestatten, welche in einer binären Schmelze die Ultraschall-Absorption beeinflussen.

Wäre in den Legierungsschmelzen die Exzeß-Absorption nur von der Defektkonzentration abhängig, so sollte der Quotient η_v/η_{sh} , wie im Fall der Elementschmelzen, stetig mit der Temperatur zunehmen. Wie man aus Tab. 3 ersieht, ist dieses Verhalten nur für die Legierungen mit 8 und 22 At.-Proz. Bi erfüllt. Für alle anderen Legierungen beobachtet man ein Ansteigen der Werte von η_v/η_{sh} bis etwa 300 °C, zu höheren Temperaturen hin bleiben sie annähernd konstant oder nehmen sogar ab. Dieses Verhalten soll anhand der Abb. 10 und 11 qualitativ erklärt werden.

In Abb. 10 sind die experimentell ermittelten Werte η_v/η_{sh} (exp.) für 300 °C (×) und 600 °C (○) eingetragen. Dazu ist qualitativ der Defektbeitrag (def.) nach Gl. (21) als gestrichelte Kurve angedeutet. Die Differenz (flu.) zwischen den experimentellen Werten und diesem Defektbeitrag ist ebenfalls abgebildet. Dieser Beitrag nimmt mit steigender Temperatur ab, außerdem verschiebt sich das Maximum zu kleineren In-Konzentrationen.

In Abb. 11 ist die Stabilitätsfunktion S nach Darken [29] für 800 °C sowie die Exzeß-Stabilität S_{exz} nach [30] bei dieser Temperatur dargestellt. Die Stabilitätsfunktion ist unsymmetrisch und weist bei etwa 40 At.-Proz. In ein Minimum auf.

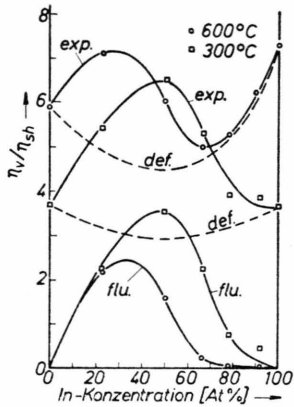


Abb. 10. System Bi-In: Qualitative Aufspaltung des experimentell ermittelten Quotienten $\eta_v/\eta_{sh}(\text{exp.})$ in Defekt- und Fluktuations (flu.)-Anteil.

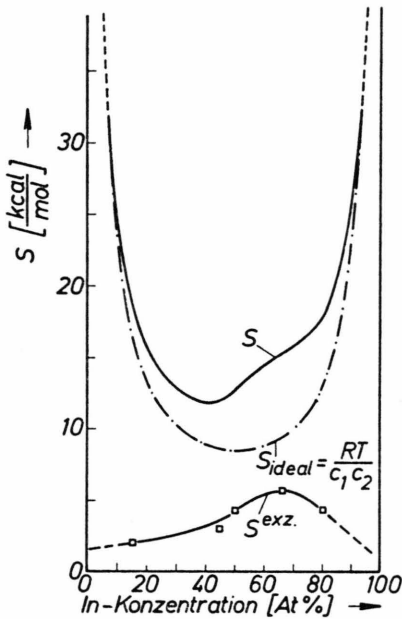


Abb. 11. System Bi-In: Stabilitätsfunktion S und Exzess-Stabilität $S^{\text{exz.}}$.

Da nach Gl. (15) die Absorption umgekehrt proportional zur Stabilitätsfunktion ist, ist nach Abb. 11 an der Minimalstelle von S , d.h. bei etwa 40 At.-Proz. In, das Maximum der Absorption zu erwarten, was ja auch nach Abb. 10 für 600 °C der Fall ist. Das bedeutet, daß dieser Absorptionsbeitrag durch Konzentrationsfluktuationen, mit denen die Schallwelle in Wechselwirkung tritt, hervorgerufen wird.

Konzentrationen, bei denen maximale Exzeß-Stabilität vorliegt, zeigen eine entsprechend geringe Exzeß-Absorption (flu.), die Dämpfung wird überwiegend durch den Defektbeitrag (def.) bestimmt.

Die Abnahme des Fluktuationsbeitrages mit steigender Temperatur dürfte anschaulich gesehen zwei Ursachen haben:

Einmal diffundieren die Atome bei höheren Temperaturen rascher, wodurch die von der Schallwelle hervorgerufene Störung schneller relaxiert, zum anderen nehmen Stärke und Ausdehnung der Fluktuationen mit zunehmender Temperatur ab. Könnte das Experiment bei höheren Temperaturen durchgeführt werden, ließe sich für den Quotient η_v/η_{sh} ein Temperaturbereich angeben, für welchen die Konzentrationsfluktuationen weitgehend abgebaut sind.

Dies müßte je nach Legierung durch ein relatives Minimum für η_v/η_{sh} angedeutet sein oder durch einen steileren kontinuierlichen Anstieg, der nur noch vom Defektbeitrag bestimmt ist.

Voraussetzung für eine quantitative Prüfung dieses Modells für die Exzeß-Absorption ist allerdings die genaue Kenntnis aller relevanten thermodynamischen Daten über den gesamten Konzentrationsbereich.

Der Einfluß von Konzentrationsfluktuationen auf die Schallabsorption ist in einem Temperaturbereich von 300 °C bis 400 °C relativ stark, wo auch die Änderungen im Temperaturkoeffizienten der Schallgeschwindigkeit beobachtet werden. Dies legt die Vermutung nahe, daß diese Konzentrationsfluktuationen mit entsprechenden Dichtefluktuationen gekoppelt sind, welche die Schallgeschwindigkeit derartig beeinflussen. In Bi-Schmelzen nimmt bei etwa 300 °C die Packungsdichte vorübergehend zu (Ref. [31, 32]), was sich in einer geringeren Exzeß-Absorption sowie in einem anomalen Verhalten der Schallgeschwindigkeit äußert.

Danksagung

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

- [1] R. Bek, E. Nold, and S. Steeb, *Z. Naturforschung* **36a**, 147 (1981).
- [2] G. Stokes, *Trans. Cambr. Phil. Soc.* **8**, 287 (1845).
- [3] G. Kirchhoff, *Poggend. Ann. Phys.* **134**, 177 (1868).
- [4] L. Tisza, *Phys. Rev.* **61**, 531 (1942).
- [5] T. A. Litovitz, *J. Acoust. Soc. Amer.* **31**, 681 (1959).
- [6] J. M. Flinn *et al.*, *J. Chem. Phys.* **54**, 4331 (1970).
- [7] J. M. Flinn *et al.*, *J. Chem. Phys.* **60**, 4390 (1974).
- [8] D. Sette, *Handbuch d. Physik* **XI/1**, 275 (1961).
- [9] K. Furukawa, *Sci. Repts. Tohoku Univ. First Ser.* **12**, 368 (1960).
- [10] F. Fürth, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **37**, 252 (1941).
- [11] V. P. Romanov *et al.*, *Sov. Phys. Acoust.* **11**, 68 (1965).
- [12] P.-E. Berthou and R. Tougas, *Met. Trans.* **3**, 51 (1972).
- [13] P.-E. Berthou and R. Tougas, *Met. Trans.* **1**, 2978 (1970).
- [14] A.-M. A. Magomedov *et al.*, *Russ. Met.* **3**, 126 (1974).
- [15] R. W. Powell, *Therm. Cond.* **1969**, 357.
- [16] S. Hess, private Mitteilung.
- [17] I. Quäck *et al.*, *Bergakademie* **2**, 88 (1962).
- [18] G. Wieghardt, *Z. Metallkde.* **57**, 76 (1966).
- [19] R. W. Powell and R. P. Tye, *Thermodyn. and Transp. Prop. of Fluids, Inst. Mech. Eng., London 1958*, p. 152.
- [20] A. R. Regel *et al.*, *Phys. stat. sol. (a)* **5**, 13 (1971).
- [21] R. T. Beyer and E. M. Ring, in *Liquid Metals-Chemistry and Physics*, Ed. S. Z. Beer, M. Dekker, New York 1972.
- [22] N. Petrescu, *Rev. Metal. CENIM* **6**, 501 (1970).
- [23] R. Hultgren *et al.*, *Select. Values of Thermodyn. Prop. of Alloys*, ASM, Metals Park, Ohio 1973.
- [24] R. Hultgren *et al.*, *Select. Values of Thermodyn. Prop. of the Elements*, ASM, Metals Park, Ohio 1973.
- [25] A. Guinier and G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-Rays*, J. Wiley & Sons, New York 1955.
- [26] D. J. Steinberg, *Met. Trans.* **5**, 1341 (1974).
- [27] *Metals Reference Book*, Ed. C. J. Smithells, Butterworths, London & Boston 1976.
- [28] H. Ocken and C. N. J. Wagner, *Phys. Rev.* **149**, 122 (1966).
- [29] S. Darken, *Trans. Met. Soc. AIME* **239**, 80 (1967).
- [30] H.-P. Lamparter, private Mitteilung.
- [31] Ya. I. Dutchak *et al.*, *Fiz. Met. Metalloved.* **14**, 548 (1962).
- [32] S. P. Isherwood and B. R. Orton, *Phil. Mag.* **17**, 561 (1968).