

KALORIMETRISCHE MESSUNGEN ZUR ERMITTLUNG DER SPEZIFISCHEN GRENZFLÄCHENENERGIE EINER ZWEIFHASIGEN Cu-7,5 At.-% In-LEGIERUNG*

W. GUST, B. PREDEL UND K.-J. STENZEL

*Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart und Max-Planck-Institut für Metallforschung,
Institut für Werkstoffwissenschaften, 7000 Stuttgart 1, Seestr. 92 (B.R.D.)*

ABSTRACT

With the help of a commercial heat-flux calorimeter the enthalpy change was measured as a function of the interlamellar spacing for lamellar precipitated Cu-In samples. This is related to the replacement of the two-phase structure ($\alpha + \delta$) by the homogeneous solid solution (α_0). From this, the specific interfacial enthalpy of the α - δ interface was determined to be $\Delta H^\sigma = 1100 \pm 550 \text{ mJ m}^{-2}$. A value of $\Delta H^\sigma = 1320 \pm 60 \text{ J mol}^{-1}$ results for the chemical part of the total measured transformation enthalpy. A value of $\Delta S^\sigma = 0.66 \text{ mJ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ was estimated for the specific interfacial entropy and using the Gibbs-Helmholtz equation the specific interfacial free energy was calculated as $\Delta G^\sigma = 700 \pm 400 \text{ mJ m}^{-2}$ at 600 K.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe eines kommerziellen Wärmeflusskalorimeters wurde an lamellar ausgeschiedenen Cu-In-Proben in Abhängigkeit vom Lamellenabstand die Enthalpieänderung gemessen, die mit der Ersetzung des Zweiphasengefüges ($\alpha + \delta$) durch den homogenen Mischkristall (α_0) verbunden ist. Daraus wurde die spezifische Grenzflächenenthalpie der α - δ -Grenzflächen zu $\Delta H^\sigma = 1100 \pm 550 \text{ mJ m}^{-2}$ bestimmt. Für den chemischen Anteil an der gesamten gemessenen Umwandlungsenthalpie ergibt sich $\Delta H^\sigma = 1320 \pm 60 \text{ J mol}^{-1}$. Für die spezifische Grenzflächenentropie wurde ein Wert von $\Delta S^\sigma = 0,66 \text{ mJ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ abgeschätzt und gemäss der Helmholtz-Gibbsschen Gleichung die spezifische freie Grenzflächenenthalpie zu $\Delta G^\sigma = 700 \pm 400 \text{ mJ m}^{-2}$ bei $T = 600 \text{ K}$ berechnet.

EINLEITUNG

Die spezifische freie Grenzflächenenthalpie ΔG^σ , oft spezifische Grenzflächenenergie genannt und dann mit dem Symbol σ bezeichnet¹, spielt bei vielen metall-

* Vorgetragen auf den 2. Ulmer Kalorimetrietagen an der Universität Ulm vom 24.-26. März 1977.

kundlichen Prozessen eine wichtige Rolle. Leider ist die spezifische freie Grenzflächenenthalpie zweiphasiger Legierungen eine der Grössen, über die zur Zeit noch recht wenige experimentell ermittelte Werte vorliegen. Wohl ist es bisher vereinzelt gelungen, die spezifische Grenzflächenenthalpie zweiphasiger Legierungen, ΔH^s , experimentell zu bestimmen, über die spezifische Grenzflächenentropie ΔS^s jedoch liegen bislang nur Abschätzungen bzw. theoretische Aussagen vor.

Das Ziel unserer Untersuchungen war es daher, nicht nur ΔH^s experimentell zu bestimmen, sondern auch einen Weg aufzuzeigen, wie sich ΔS^s experimentell gewinnen lässt. Wenn diese beiden Werte vorliegen, lässt sich gemäss der Helmholtz-Gibbsschen Gleichung

$$\Delta G^s = \Delta H^s - T\Delta S^s \quad (1)$$

die spezifische freie Grenzflächenenthalpie für eine vorgegebene Temperatur T sofort angeben.

EXPERIMENTELLE HINWEISE

Die verwendeten Metalle hatten einen Reinheitsgrad von 99,9999% (Cu) bzw. 99,9995% (In). Die untersuchte Cu-In-Legierung mit 7,5 At.-% In wurde im Hochvakuum erschmolzen und in Stangenform gegossen. Die Stangen hatten einen Durchmesser von 10 mm und eine Länge von 65 mm. Die Legierung wurde 170 h bei 973 K homogenisiert, in Wasser abgeschreckt und anschliessend zur Einstellung eines definierten Gefüges bei einer Temperatur zwischen 563 und 623 K ausgelagert. Während der Wärmebehandlung wurden die Proben in Glasampullen unter Argon aufbewahrt. Die Wärmebehandlung erfolgte in Widerstandsöfen, deren Temperatur auf ungefähr $\pm 0,5$ K genau geregelt wurde.

Den für die durchgeführten Wärmebehandlungen interessierenden Teil des Zustandsdiagramms zeigt Fig. 1. Eingezeichnet sind unter anderem die Konzentration der untersuchten Legierung und die drei Auslagerungstemperaturen, bei denen sich

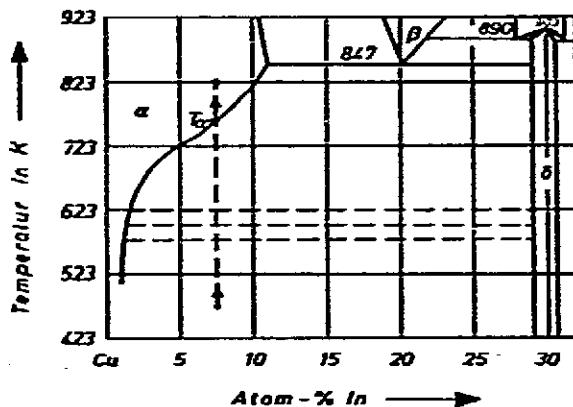


Fig. 1. Teil des Zustandsdiagramms Cu-In nach Hansen und Anderko².

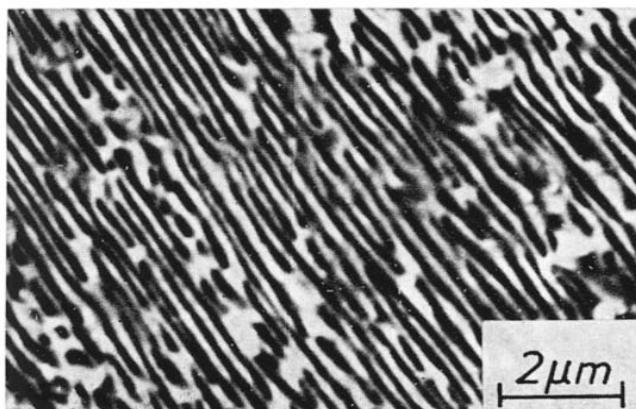


Fig. 2. Feinlamellares Ausscheidungsgefüge mit beginnender Vergrößerung einer Cu-7,5 At.-% In-Legierung, die 3,5 h bei 665 K ausgelagert wurde; SEM-Aufnahme.

TABELLE 1

AUSLAGERUNGSTEMPERATUR T , AUSLAGERUNGSZEIT t , LAMELLENABSTAND l (nach Literatur⁷) UND SPEZIFISCHE GRENZFLÄCHE A (gemäß Gl. (3)) DER UNTERSUCHTEN Cu-7,5 At.-% In-LEGIERUNG

T (K)	t (h)	l (μm)	A ($\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$)
623	40	0,14	107
598	103	0,12	127
563	447	0,098	152

der zunächst homogene, übersättigte Mischkristall durch die diskontinuierliche Ausscheidung vom Grenzflächentyp³—die in diesem System intensiv untersucht worden ist⁴⁻⁶—zu 100% in ein lamellares Gefüge umwandeln lässt. Ein typisches Gefügebild zeigt Fig. 2.

Bei der gewählten Legierung findet man nach Ablauf einer feinlamellaren diskontinuierlichen Ausscheidung auch eine groblamellare Reaktion⁷. Für unsere Messungen verwendeten wir den feinlamellaren Typ. Um zu verhindern, dass die groblamellare Reaktion auftritt, durften die Proben nicht zu lange ausgelagert werden. Die Auslagerungszeiten sind in Tabelle 1 angegeben.

Als Messsystem diente ein kommerzielles Wärmeflusskalorimeter des Typs Calvet der Firma Setaram/Lyon (Frankreich).

EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bestimmung von ΔH°

Die Enthalpiemessungen wurden nach der sog. dynamischen Methode durchgeführt, d.h., die zweiphasige Probe mit dem lamellaren Gefüge wurde im Kalorimeter mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit von $T = 473$ bis 823 K aufgeheizt. Die

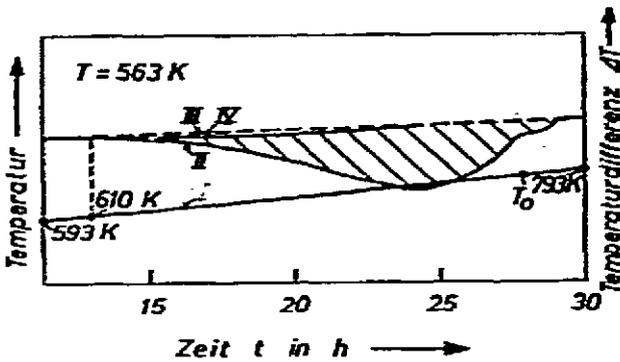


Fig. 3. Teil eines typischen Messprotokolls zur dynamischen Bestimmung der Enthalpieänderung ΔH . Kurve I: Temperatur im Kalorimeter (Temperatur der Probe); Kurve II: Temperaturdifferenz ΔT zwischen Probe und Kalorimeterblock; Kurve III: 1. Näherung des Basislinienverlaufs; Kurve IV: 2. Näherung des Basislinienverlaufs.

Endtemperatur liegt deutlich über T_0 , der betreffenden Temperatur der α -Löslichkeitslinie (siehe Fig. 1). Ein typisches Beispiel des interessierenden Teils des Messprotokolls zeigt Fig. 3. Wie Kurve II zeigt, erhält man einen langgezogenen Effekt, der oberhalb der Auslagerungstemperatur ($T = 563$ K) beginnt und nach dem Überschreiten der Löslichkeitslinie endet. Da sich die Basislinie während des Auftretens des thermischen Effektes etwas verschiebt, wurde als 1. Näherung des Basislinienverlaufs eine Gerade gewählt (Kurve III). Die 2. Näherung des Basislinienverlaufs (Kurve IV) wurde sodann durch eine zur umgesetzten Wärmemenge proportionale Verschiebung ermittelt. Wie der geringe Unterschied zwischen 1. und 2. Näherung zeigt, ist eine weitere Näherung nicht nötig. Die Fläche unter der ΔT - t -Kurve, in Fig. 3 schraffiert gezeichnet, ist ein Mass für die auftretende Wärmetönung, die mit der Ersetzung des lamellaren Zweiphasengefüges ($\alpha + \delta$) durch den homogenen Mischkristall (α_0) verbunden ist:



Gl. (2) stellt die Umkehrung des Ausscheidungsvorganges dar. Die Eichung des Kalorimeters erfolgte durch Zufuhr von Joulescher Wärme.

Die gesamte gemessene Enthalpieänderung ΔH ist in Fig. 4, wie von Kramer et al.⁸ vorgeschlagen, gegen die spezifische Grenzfläche der α - δ -Phasengrenzen A , gemessen in $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ Legierung, aufgetragen. Es wurden pro Auslagerungstemperatur jeweils 2 Proben gemessen. Die Streuung der Einzelwerte ist relativ gross, die Mittelwerte liegen dagegen recht gut auf einer Geraden.

Zur Ermittlung der spezifischen Grenzfläche A wurden die von uns früher bestimmten Werte für den Lamellenabstand l herangezogen⁷, die in Tabelle 1 angegeben sind. Aufgrund einfacher Überlegungen ergibt sich der Zusammenhang:

$$A = 2 V_M / l \quad (3)$$

Dabei ist V_M das mittlere Molvolumen des lamellaren Ausscheidungsgefüges. Für den hier vorliegenden Fall gilt: $V_M = 7,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (Lit. 7).

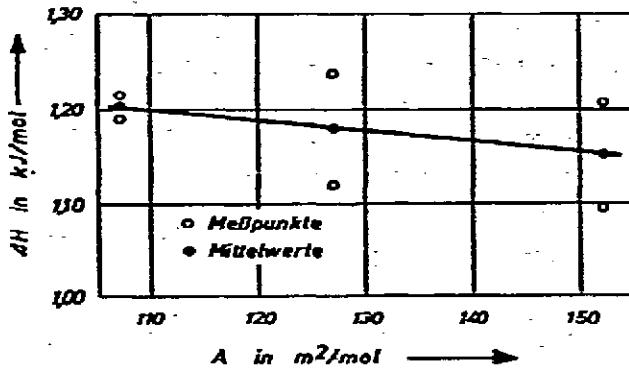


Fig. 4. Gemessene Umwandlungsenthalpie ΔH der Umwandlung $\alpha + \delta \rightarrow \alpha_0$ als Funktion der spezifischen Grenzfläche A einer Cu-7,5 At.-% In-Legierung.

Die gesamte gemessene Enthalpieänderung lässt sich aus einem chemischen Anteil ΔH^c und einen Grenzflächenanteil ΔH^l additiv zusammensetzen:

$$\Delta H = \Delta H^c + \Delta H^l \quad (4)$$

ΔH^c ist die Wärmetönung, die mit der Ersetzung des mechanischen Gemenges $\alpha + \delta$ ohne α - δ -Phasengrenzen (d.h. $A = 0$) durch den betreffenden homogenen Mischkristall α_0 verbunden ist. Der Grenzflächenanteil beträgt unter Beachtung der in der Thermodynamik üblichen Vorzeichenfestlegung¹:

$$\Delta H^l = - \Delta H^s \cdot A \quad (5)$$

ΔH^s ist die spezifische Grenzflächenenthalpie der α - δ -Phasengrenzen. Aus den Gln. (4) und (5) ergibt sich:

$$\Delta H = \Delta H^c - \Delta H^s \cdot A \quad (6)$$

Den chemischen Anteil kann man wegen des steilen Verlaufs der Löslichkeitslinien zwischen 563 und 623 K als annähernd konstant betrachten. Gemäss Gl. (6) liefert der Anstieg der Geraden in Fig. 4 den ΔH^s -Wert und durch den Ordinatenabschnitt bei $A = 0$ ist ΔH^c bestimmt.

$$\Delta H^s = 1100 \pm 550 \text{ mJ m}^{-2} \text{ bzw. erg cm}^{-2} \quad (7)$$

$$\Delta H^c = 1320 \pm 60 \text{ J mol}^{-1} \quad (8)$$

Das relativ grosse Fehlerintervall für den ΔH^s -Wert von ca. $\pm 50\%$ ist dadurch bedingt, dass einerseits in der untersuchten Legierung der Unterschied an Grenzfläche pro mol Probe zwischen den Proben mit dem grössten und kleinsten Lamellenabstand nur 30% beträgt (siehe Tabelle 1) und andererseits eine Lamellenabstandsbestimmung auf $\pm 10\%$ von den experimentellen Möglichkeiten hier als gut angesehen werden muss. Durch entsprechende Untersuchungen an anderen Ausscheidungsproben, bei

TABELLE 2

ZUSAMMENSTELLUNG DER EXPERIMENTELL ERMITTELTEN ΔH^0 -WERTE LAMELLARER GEFÜGE

Autoren	Lit.	Jahr	System	ΔH^0 (mJ m ⁻²)
Kramer, Pound und Mchl	8	1958	Fe-C Cu-Al	1400 ± 300 1500 ± 600
Cheetham und Sale	9	1974	Zn-Al	720 ± 110
Sale	*	1975	Zn-Al	480
Cheetham und Sale	10	1975	Cu-Al	1250 ± 250
Diese Arbeit	—	1978	Cu-In	1100 ± 550

* Persönliche Mitteilung.

denen sich eine Variation des Lamellenabstands von mehr als 100% erzielen lässt, sollte der Fehler bei der ΔH^0 -Bestimmung wesentlich kleiner werden.

Aus der Literatur sind uns drei Arbeiten bekannt, in denen ΔH^0 für zweiphasige Legierungen auf ähnliche Weise bestimmt wurde⁸⁻¹⁰. Bei den drei betreffenden Systemen wurde jeweils die eutektoide Reaktion herangezogen, um den zweiphasigen Zustand einzustellen. Die von den Autoren ermittelten ΔH^0 -Werte haben wir zusammen mit unserem Wert in Tabelle 2 aufgelistet.

Bestimmung von ΔS^0

In einer anderen Arbeit¹¹ wird ein Weg aufgezeigt, wie sich prinzipiell durch Messungen der Molwärme die spezifische Grenzflächenentropie ΔS^0 experimentell bestimmen lässt:

$$\Delta S^0 = A^{-1} \int_0^T [(C_p^l - C_p^m)/T] dT \quad (9)$$

C_p^l ist dabei die Molwärme des lamellaren Gefüges, C_p^m die des entsprechenden mechanischen Gemenges und T die absolute Temperatur. Die spezifische Grenzflächenentropie ΔS^0 ergibt sich also durch Messung der Differenz $C_p^l - C_p^m$ vom absoluten Nullpunkt bis zur Temperatur T und durch Bestimmung der spezifischen Grenzfläche A . Das lamellare Gefüge ist bei der Temperatur T einzustellen. Die Bestimmung der Differenz $C_p^l - C_p^m$ ist in der Weise durchzuführen, dass das lamellare Gefüge nicht geändert wird. Die Grösse A ist also in Gl. (9) eine Konstante.

Wie oben angedeutet, verlangt diese Art der experimentellen Ermittlung von ΔS^0 eine zuverlässige Differentialmethode zur Bestimmung der spezifischen Wärme bis zu tiefsten Temperaturen¹¹. Da wir Messungen dieser Art mit dem uns zur Verfügung stehenden Kalorimeter nicht durchführen konnten, wollen wir an dieser Stelle das Gerüst für eine Abschätzung der Grenzflächenentropie aufzeigen. Am intensivsten wurden bislang die Grenzflächenentropien reiner Stoffe untersucht. Mit Hilfe des Einstein-Modells der spezifischen Wärme haben Ewing und Chalmers¹² die

Grenzflächenentropie einer symmetrischen Kippkorngrenze in Gold zu $\Delta S^{\sigma} = 0,38 \text{ mJ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ bei 1300 K berechnet. Diese Korngrenze ist eine sog. Koinzidenzkorngrenze. Der angegebene Wert sollte also ein Minimum der Grenzflächenentropie reiner Stoffe darstellen. Die spezifische Korngrenzflächenentropie von Silber lässt sich bei Anwendung der Helmholtz-Gibbsschen Gleichung berechnen, denn für dieses Metall liegen die notwendigen experimentellen Daten vor. Die spezifische freie Grenzflächenenthalpie wurde von Fiala und Čadek¹³ zu $480 \pm 109 \text{ mJ m}^{-2}$ bei 1211 K ermittelt. Für die spezifische Grenzflächenenthalpie gibt Åström¹⁴ aufgrund kalorimetrischer Messungen $790 \pm 160 \text{ mJ m}^{-2}$ bei 560 K an. Unter der Voraussetzung, dass die spezifische Grenzflächenenthalpie als temperaturunabhängig betrachtet werden kann, ergibt sich gemäss Gl. (1) für Silber $\Delta S^{\sigma} = 0,26 \pm 0,1 \text{ mJ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ bei 1211 K. Für die Entropie fester Gold- bzw. Silberoberflächen werden $1 \text{ mJ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ bei 1300 K bzw. $0,5 \text{ mJ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ bei 1100 K (Lit. 15, 16) genannt. Man kann also davon ausgehen, dass die Grenzflächenentropie reiner Stoffe minimal etwa 0,3 und maximal $1 \text{ mJ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ betragen sollte. Bei Grenzflächen zwischen verschiedenen Phasen von Mehrkomponentensystemen wird die Angelegenheit noch diffiziler. Wegen der unterschiedlichen Gitterparameter beider Phasen hat man komplizierte Korn- bzw. Phasengrenzen zu erwarten, ausserdem werden Segregations-effekte auftreten.

Betrachtet man das Einstein-Modell der spezifischen Wärme¹², so kann man sagen, dass die Entropie einer komplizierten Korngrenze höher liegen muss als die einer Koinzidenzkorngrenze. Es wird deshalb für die Grenzflächenentropie zweiphasiger Legierungen meistens der Wert

$$\Delta S^{\sigma} = 0,66 \text{ mJ m}^{-2} \text{ K}^{-1} \quad (10)$$

angenommen⁸⁻¹⁰, der—wie oben aufgezeigt—zur Zeit immer noch der beste Näherungswert zu sein scheint.

Bestimmung von ΔG^{σ}

Zur Bestimmung der spezifischen freien Grenzflächenenthalpie ΔG^{σ} verwenden wir die Helmholtz-Gibbssche Gleichung, Gl. (1), und die durch die Gln. (7) und (10) bestimmten Zahlenwerte für ΔH^{σ} und ΔS^{σ} . Es ergibt sich dann:

$$\Delta G^{\sigma} = 700 \pm 400 \text{ mJ m}^{-2} \text{ bei } T = 600 \text{ K} \quad (11)$$

Die angegebene Temperatur liegt ungefähr in der Mitte des Temperaturbereichs, in dem das Einstellen des Zweiphasengefüges vorgenommen wurde.

Die bisher vorliegenden Literaturwerte der spezifischen freien Grenzflächenenthalpie von Grosswinkelkorngrenzen in Cu-Au- und Cu-Sb-Legierungen^{17, 18} lassen vermuten, dass die spezifische freie Grenzflächenenthalpie von Cu-7,5 At.-% In-Legierungen für $T = 600 \text{ K}$ bei ungefähr 400 mJ m^{-2} liegen sollte. Dieser Wert gilt für Korngrenzen, während unser Wert für die α - δ -Phasengrenzen bestimmt wurde. Nach Aaron und Aaronson¹⁹ gilt für das Verhältnis der spezifischen freien Grenzflächenenthalpie von Phasengrenzen ($\Delta G_{\alpha\beta}^{\sigma}$) und Korngrenzen ($\Delta G_{\text{Korn}}^{\sigma}$)

$$\Delta G_{\text{un}}^{\circ} / \Delta G_{\text{ex}}^{\circ} \approx 0,9 \quad (12)$$

Setzt man die Gültigkeit von Gl. (12) voraus, so müsste man den oben genannten Wert von 400 mJ m^{-2} umrechnen zu 360 mJ m^{-2} , um einen Vergleich mit dem von uns angegebenen Wert (Gl. (11)) zu ermöglichen. Wie man sieht, stimmt dieser Wert innerhalb der Fehlergrenzen mit unserem überein. Zum Vergleich sei schliesslich der Wert für reines Kupfer angegeben¹⁷: $\Delta G^{\circ} = 534 \text{ mJ m}^{-2}$ bei $T = 1338 \text{ K}$.

DANK

Frau I. Sorger gilt unser Dank für das Anfertigen der Zeichnungen.

LITERATUR

- 1 R. A. Swalin, *Thermodynamics of Solids*, John Wiley, New York, 1962.
- 2 M. Hansen und K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1958.
- 3 E. Hornbogen, *Trans. AIME*, 227 (1963) 1411.
- 4 H. Böhm, *Z. Metallk.*, 50 (1959) 87.
- 5 J. M. Shapiro und J. S. Kirkaldy, *Acta Met.*, 16 (1968) 1239.
- 6 B. Predel und W. Gust, *Mater. Sci. Eng.*, 17 (1975) 41.
- 7 B. Predel und W. Gust, *Mater. Sci. Eng.*, 16 (1974) 239.
- 8 J. J. Kramer, G. M. Pound und R. F. Mehl, *Acta Met.*, 6 (1958) 763.
- 9 D. Cheetham und F. R. Sale, *Acta Met.*, 22 (1974) 333.
- 10 D. Cheetham und F. R. Sale, *Acta Met.*, 23 (1975) 1479.
- 11 W. Gust, wird veröffentlicht.
- 12 R. H. Ewing und B. Chalmers, *Surface Sci.*, 31 (1972) 161.
- 13 J. Fiala und J. Čadek, *Phil. Mag.*, 32 (1975) 251.
- 14 H. U. Åström, *Ark. Fys.*, 13 (1957) 69.
- 15 F. H. Buttner, H. Udin und J. Wulff, *Trans. AIME*, 191 (1951) 1209.
- 16 E. R. Funk, H. Udin und J. Wulff, *Trans. AIME*, 191 (1951) 1206.
- 17 E. Hondros, in R. C. Gilkins (Ed.), *Energetics of Solid-solid Interfaces, Interfaces Conference, The Australian Institute of Metals, Melbourne, 1969*, Butterworth, Sydney, 1969.
- 18 J. E. Hilliard, M. Cohen und B. L. Averbach, *Acta Met.*, 8 (1960) 26.
- 19 H. B. Aaron und H. I. Aaronson, *Acta Met.*, 18 (1970) 699.