

the positions of the first peak maximum do not seem to change upon alloying. This fact along with the thermodynamical data, namely the heat of mixing, the change in entropy, and the linear behavior of the density, leads us to conclude that the three partial interference functions which characterize the scattering are approximately equal, at least below $K = 2 k_F$. Therefore one can reasonably assume that the theory of FABER and ZIMAN¹¹ developed for dilute alloys, should also be applicable to Hg–In alloys. The predicted resistivity plot agrees qualitatively well with the experimental plot if a correction factor for the low density of states for Hg near the

FERMI level is used. The change of the resistivity in Hg–In alloys is mostly due to the change in $2 k_F$ and the concentration. The predicted values of the thermoelectric powers for Hg and the dilute alloys agree with the experimental values if the contribution of the energy dependence term of the pseudo-potentials for Hg near the FERMI level is considered. The results of magnetic susceptibility and HALL coefficients, which ordinarily do not agree with the values obtained from free electron approximation, may be explained qualitatively well if the MOTT¹² corrected density of states for Hg, similar to that applied for the electrical resistivity, is used.

Thermodynamische Untersuchung diffusionsloser Phasenumwandlungen im System Gold–Cadmium

BRUNO PREDEL und WERNER SCHWERMANN

Institut für Metallforschung der Universität Münster (Westf.)

(Z. Naturforsch. 22 a, 1499–1503 [1967]; eingegangen am 29. Juni 1967)

Im System Gold–Cadmium wurde die Energetik der diffusionslosen Umwandlungen $\beta_1-\beta'$ (bei 47,5 Atom-% Cd) und $\beta_1-\beta''$ (bei 49 Atom-% Cd) untersucht. Mit Hilfe eines empfindlichen Kleinkalorimeters gelang eine direkte Bestimmung der Umwandlungsenthalpien und eine Festlegung des Temperaturbereiches, innerhalb dessen die jeweilige Reaktion vollständig abläuft. Die Ergebnisse dieser thermischen Untersuchungen ermöglichten nach elektronenmikroskopischer Bestimmung der Zwillingslamellendicke in den Martensitphasen eine Ermittlung der Zwillingsgrenzflächenenergie für die Phasen β' und β'' . Ferner wurde der Einfluß eindimensionaler und hydrostatischer Druckbelastungen auf die Verschiebung des Martensitpunktes diskutiert.

Bei den meisten bisher durchgeführten Untersuchungen diffusionsloser Phasenumwandlungen in metallischen Systemen stand die Klärung der kristallographischen Verhältnisse im Vordergrund des Interesses. Durch Ermittlung der speziellen strukturellen Eigenheiten und insbesondere durch eine genaue Bestimmung der Orientierungszusammenhänge zwischen Ausgangs- und Endphase konnten verschiedentlich die Umwandlungsmechanismen erschlossen werden. Eine unmittelbare Untersuchung der Energetik diffusionsloser Phasenumwandlungen, die in manchen Fällen wertvolle Aufschlüsse liefern kann, ist indessen, zum Teil bedingt durch experimentelle Schwierigkeiten, nur in sehr geringem Umfang erfolgt.

Für den Ablauf einer diffusionslosen Phasenänderung ist in energetischer Hinsicht die Bilanz zwischen dem Gewinn an freier Umwandlungsenthalpie und dem Aufwand an freier Enthalpie für energie-

verzehrende, mit der Strukturänderung zwangsläufig gekoppelte Nebenreaktionen ausschlaggebend. In der Regel wird die freie Umwandlungsenthalpie bei der Entstehung von Phasengrenzflächen, Stapelfehlern oder elastischen Gitterverzerrungen verbraucht.

Durch Ausbildung kristallographischer Zwillinge in der martensitischen Phase kann in geeigneten Systemen die Gitterverzerrungsenergie reduziert werden. Das ist z. B. bei den Umwandlungen der β_1 -Phase im System Gold–Cadmium der Fall. Unter anderem hat das zur Folge, daß die Phasenumwandlungen innerhalb eines engen Temperaturintervalls vollständig zu Ende laufen. Damit ist die Möglichkeit gegeben, mit einem geeigneten kalorimetrischen Verfahren die gesamte Umwandlungsenthalpie unmittelbar während des Reaktionsablaufes zu bestimmen und unter Berücksichtigung der speziellen thermischen und kristallographischen Gegebenheiten einen direkten Einblick in die energetischen Verhältnisse des Umwandlungsprozesses zu gewinnen.



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.

Kristallographische Hinweise

Im Bereich um 50 Atom-% tritt im System Gold–Cadmium eine intermetallische Phase (β_1) mit einem breiten Homogenitätsbereich auf, dessen Grenzen noch nicht völlig gesichert sind. Sie hat eine CsCl-Struktur. Die geordnete Atomverteilung ist nach Untersuchungen von WECHSLER¹ sowie RIVLIN, HUME-ROTHERY und RYDER² auch noch wenig unterhalb des Schmelzpunktes vorhanden. Bei Temperaturen unterhalb 100 °C treten je nach der Zusammensetzung der Legierung verschiedene diffusionslose Phasenumwandlungen auf. Die kristallographischen Zusammenhänge sind teilweise geklärt.

Die Legierung mit 49 Atom-% Cd wandelt sich bei Temperaturen von etwa 30 °C an in eine rhomboedrisch verzerrte B2-Struktur (β'' -Phase) um³. Die Rückumwandlung setzt beim Erhitzen – je nach der vorausgegangenen Wärmebehandlung der Probe – im Temperaturbereich von etwa 40 °C bis 50 °C ein.

Das Umwandlungsverhalten einer Gold-Cadmium-Legierung mit 47,5 Atom-% Cd hängt von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab. Bei langsamer Abkühlung wandelt sie sich bei etwa 60 °C von der geordneten kubisch raumzentrierten β_1 -Struktur in eine orthorhombische Form (β' -Phase) um. Die Rückumwandlung erfolgt bei 80 °C. Zwischen der kubisch raumzentrierten β_1 -Phase und der Martensitphase besteht folgender Orientierungszusammenhang:

$$\begin{array}{ll} (011)_{\beta_1} & \parallel (001)_{\beta'} \\ [\bar{1}\bar{1}1]_{\beta_1} & \parallel [110]_{\beta'} \end{array}$$

Bei raschem Abkühlen findet nach Untersuchungen von READ und Mitarbeiter⁴ die β_1 – β' -Umwandlung nicht statt. Vielmehr tritt bei etwa 30 °C eine mit β''' bezeichnete Phase auf, die weitgehend der β'' -Phase mit 49 Atom-% Cd gleicht. Es ist anzunehmen, daß die β''' -Phase durch noch nicht im Gleichgewicht befindliche Leerstellen stabilisiert wird. Vermutlich bleiben einige der sonst von Cadmium-Atomen eingenommenen Gitterplätze unbesetzt, so daß das Umwandlungsverhalten einer Legierung mit 49 Atom-% Cd vorgetäuscht wird. Der Umwandlungsmechanismus ist z.Z. keineswegs vollständig geklärt.

Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Zur Herstellung der Legierungen dienten Gold mit mindestens 99,999% Au und Cadmium mit mindestens 99,9998% Cd. Die Legierungen wurden in evakuierten Quarzröhrchen erschmolzen und anschließend zur Homogenisierung vier Wochen bei 500 °C getempert.

Zur Bestimmung der Umwandlungsenthalpien diente ein von PREDEL⁵ auf der Grundlage der quantitativen Differential-Thermoanalyse (DTA) entwickeltes Kleinkalorimeter. Mit Hilfe eines Thermostaten konnte das Kalorimeter mit den Gold–Cadmium-Legierungen in einfacher Weise erhitzt bzw. abgekühlt werden. Die Eichung der Versuchsanordnung erfolgte mit einer bekannten elektrischen Energie an Hand einer in der Probe untergebrachten Heizwendel, und zwar jeweils unterhalb und oberhalb der Temperatur, bei der die Umwandlung auftrat.

Umwandlungsenthalpie der Gold–Cadmium-Legierung mit 47,5 Atom-% Cd

Als Beispiel zeigt Abb. 1 je eine Erhitzungs- und Abkühlungskurve einer Legierungsprobe mit 47,5 Atom-% Cd. Die Fläche F unter dem Gipfel der Differential-Abkühlungskurve, die ein Maß für die Umwandlungsenthalpie ist, läßt sich einwandfrei begrenzen. Damit kann der Flächeninhalt – und entsprechend die entwickelte Umwandlungsenthalpie – mit großer Genauigkeit ermittelt werden. Für den in Abb. 1 dargestellten Fall entspricht die Fläche unter der Abkühlungskurve ($F = 25 \text{ cm}^2$) einer Wärmemenge von 7,5 cal. Bei einer Probenmasse von 15,9 Gramm resultiert als Mittelwert aus fünf Abkühlungskurven eine molare Umwandlungsenthalpie von

$$\Delta H^u = 69,1 \text{ [cal/g-Atom]}.$$

Es sei bemerkt, daß die im Bereich A–E der Differential-Abkühlungskurve z. Tl. sprunghaft auftretenden Änderungen der Temperaturdifferenz nicht auf äußere Störungen des Meßsystems, sondern darauf zurückzuführen sind, daß in gewissen zeitlichen Abständen größere Gitterbereiche ruckartig in das neue Gitter umklappen und die Enthalpieänderung daher nicht stetig, sondern in verschiedenen großen Einzelsprüngen erfolgt. Die Umwandlung setzt bei A ein und ist bei E beendet (vgl. Abb. 1). Aus den erhaltenen Abkühlungskurven ergeben sich folgende Temperaturwerte:

$$\begin{array}{ll} \text{Beginn der Umwandlung } \beta_1 - \beta' : M_s = 58^\circ\text{C}, \\ \text{Ende der Umwandlung } \beta_1 - \beta' : M_f = 53^\circ\text{C}. \end{array}$$

¹ M. S. WECHSLER, Acta Met. **2**, 150 [1957].

² V. G. RIVLIN, W. HUME-ROTHERY u. B. RYDER, Acta Met. **10**, 1143 [1962].

³ K. SCHUBERT u. Mitarb., Naturwiss. **44**, 229 [1957].

⁴ T. A. READ et al., J. Australian Inst. Metals **6**, 3 [1961].

⁵ B. PREDEL, Z. Metallk. **55**, 117 [1964].

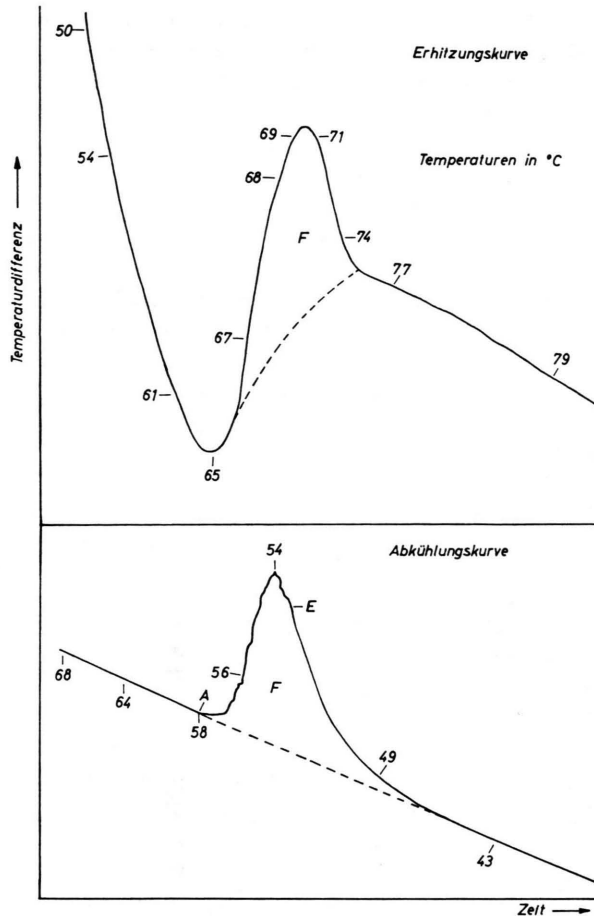


Abb. 1. Differential-Erhitzungs- und Abkühlungskurve für eine Gold-Cadmium-Legierung mit 47,5 Atom-% Cd im Temperaturbereich der diffusionslosen Umwandlung.

Wie ein Blick auf die Erhitzungskurve in Abb. 1 zeigt, scheint die Umwandlung $\beta' - \beta_1$ nach einem Mechanismus abzulaufen, der nicht der Umkehrung des Umwandlungsmechanismus beim Abkühlen entspricht. Die ΔT -Zeit-Kurve weist hier keine sprunghaftigen Richtungsänderungen auf. Eine eindeutige Begrenzung der Fläche unter dem Gipfel der DTA-Kurve ist nicht möglich, so daß auf eine quantitative Auswertung der Erhitzungskurven zunächst verzichtet werden muß.

Umwandlungsenthalpie der Gold-Cadmium-Legierung mit 49 Atom-% Cd

Eine typische Differential-Erhitzungs- wie auch Differential-Abkühlungskurve sind in Abb. 2 wiedergegeben. Im Gegensatz zu den oben dargelegten Er-

gebnissen bei der $\beta_1 - \beta'$ -Umwandlung zeigen hier beide Kurven einen gleichartigen Verlauf. In beiden Fällen sind die Flächen unter den jeweiligen Kurvenpfeilen mit guter Genauigkeit begrenzbar. Aus zehn Messungen resultiert für die Reaktion $\beta_1 - \beta''$ (Abkühlungskurve) als Mittelwert für die Umwandlungsenthalpie:

$$\Delta H^u = 98 \text{ [cal/g-Atom]}.$$

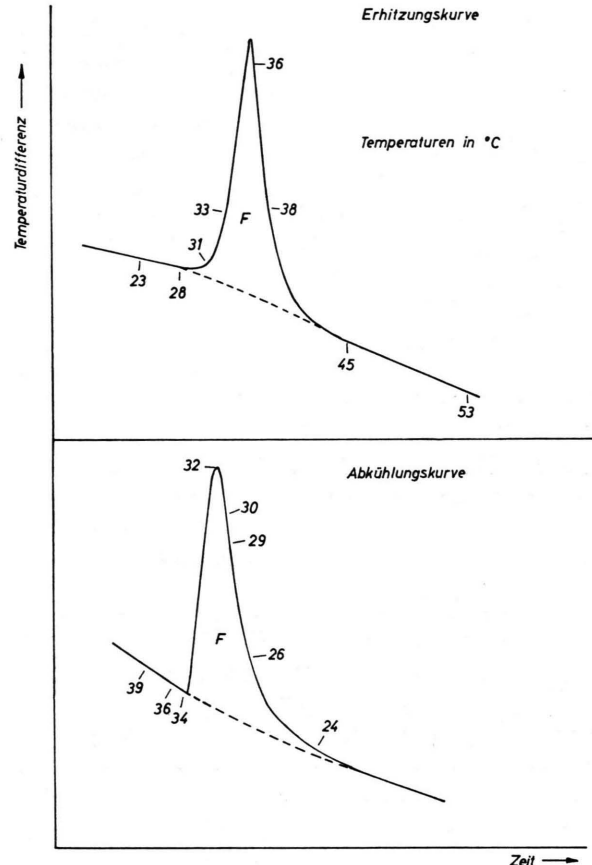


Abb. 2. Differential-Erhitzungs- und Abkühlungskurve für eine Gold-Cadmium-Legierung mit 49,0 Atom-% Cd im Temperaturbereich der diffusionslosen Umwandlung.

Die Umwandlungstemperaturen sind:

Beginn der Umwandlung $\beta_1 = \beta''$: $M_s = 35^\circ\text{C}$,

Ende der Umwandlung $\beta_1 - \beta''$: $M_f = 33^\circ\text{C}$.

Für die Rückreaktion $\beta'' - \beta_1$ (Erhitzungskurve) resultiert eine etwas geringere Wärmetönung:

$$\Delta H^u = 84,8 \text{ [cal/g-Atom]}.$$

Für die Umwandlungstemperaturen ergeben sich die Zahlenwerte:

Beginn der Umwandlung $\beta'' - \beta_1$: $A_s = 31^\circ\text{C}$,

Ende der Umwandlung $\beta'' - \beta_1$: $A_f = 36^\circ\text{C}$.

Auswertung und Erörterung der Ergebnisse

Wie bei jeder Phasenumwandlung treten auch bei diffusionslosen Strukturänderungen mehr oder weniger starke Volumenänderungen auf. Der Umklappvorgang bedingt, daß umgewandelte Gitterbereiche eine andere Gestalt haben als das entsprechende Volumenelement vor dem Strukturwechsel. Dadurch wird in der Umgebung eines Umwandlungsbereiches eine Verzerrung der noch nicht umgewandelten Grundmatrix hervorgerufen. Außerdem müssen bei der Umwandlung notwendigerweise Phasengrenzen gebildet werden. Der Aufwand an freier Energie zur Speisung dieser Nebenreaktionen ist naturgemäß von den speziellen Gegebenheiten abhängig.

Wirken von außen mechanische Spannungen auf ein zur diffusionslosen Umwandlung befähigtes System, so kann die dabei von Zug- oder Druckkräften geleistete Arbeit, ähnlich wie bei der mechanischen Zwillingsbildung, den Umklappvorgang bewirken. Die für das System charakteristische freie Umwandlungsenthalpie kann dann vollständig oder z. Tl. durch die von außen wirkenden Kräfte geliefert werden. Das hat natürlich eine Verschiebung des Martensitpunktes zur Folge, und zwar um einen Betrag, der durch die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung gegeben ist, die für den Fall eindimensionaler Zugbelastung zu

$$d\sigma/dT = \lambda \cdot d/\varepsilon \cdot T \quad (1)$$

umgeformt werden kann. Dabei bedeuten σ die Zugspannung, T die Umwandlungstemperatur, d die Dichte, $\varepsilon = \Delta l/l$ die relative Längenänderung bei der Umwandlung unter Zugbelastung und λ die Umwandlungsenthalpie pro Gramm.

Die Spannungsabhängigkeit des Martensitpunktes kann damit zur Bestimmung der Umwandlungsenthalpie herangezogen werden⁶. Von CHANG und READ⁷ ist auf diesem Wege die Umwandlungsenthalpie einer Gold-Cadmium-Legierung mit 47,5 Atom-% Cd zu $\Delta H^u = 62,7$ cal/g-Atom ermittelt worden. Der Wert stimmt mit der von uns kalorimetrisch erhaltenen Umwandlungsenthalpie von $\Delta H^u = 69,1$ cal/g-Atom gut überein.

An Hand der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung kann in einfacher Weise veranschaulicht werden, daß in den hier betrachteten Fällen, in denen bei der Umwandlung ein kubischer Kristall in eine niedri-

ger symmetrische Struktur übergeht, eine starke Beeinflussung des M_s -Punktes durch eindimensionale Zug- oder Druckbelastung möglich ist, während hydrostatische Drucke wesentlich weniger wirksam sind. Das hängt damit zusammen, daß die bei eindimensionaler Belastung entstehende Martensitphase nach dem „Prinzip vom kleinsten Zwang“ stets eine Orientierung annimmt, für die die maximal mögliche Längenänderung der Probe in Richtung der wirksamen Kräfte auftritt. Für die Legierung mit 47,5 Atom-% Cd erhält man für die maximale Längenänderung

$$\varepsilon = (c_{\text{orh.}} - a_k \sqrt{2})/a_k \sqrt{2}$$

einen Wert von $\varepsilon = 0,0351$ ($c_{\text{orh.}}$ und a_k sind Gitterkonstanten der orthorhombischen bzw. kubischen Modifikation). Gemäß der Gl. (1) ergibt sich damit die Abhängigkeit des Umwandlungspunktes bei eindimensionaler Zugbelastung zu

$$d\sigma/dT = 1,37 \cdot 10^5 \text{ [p/cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C]}.$$

Als Gleichgewichtstemperatur T wurde der arithmetische Mittelwert

$$T = \frac{1}{2} (M_s + A_s)$$

eingesetzt. Diese Mittelwertbildung ist gerechtfertigt, da die diffusionslosen Umwandlungen der Gold-Cadmium-Legierungen innerhalb eines engen Temperaturbereiches praktisch vollständig zu Ende laufen.

Obwohl sich die Gitterparameter bei der Umwandlung stark ändern können, ist die mit der Strukturänderung verbundene Volumenänderung bei martensitischen Umwandlungen im allgemeinen nicht sehr groß. Aus den röntgenographisch gewonnenen Ergebnissen⁸ folgt für den Übergang $\beta_1 - \beta'$ (bei 47,5 Atom-% Cd):

$$\Delta V = 0,024 \text{ [cm}^3\text{/g-Atom]}.$$

Mit dem obigen ΔV -Wert ergibt sich nun aus der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung

$$dp/dT = \Delta H^u / (T \cdot \Delta V) \quad (2)$$

die Abhängigkeit des Umwandlungspunktes von einer allseitigen Druckbelastung:

$$dp/dT = 2,0 \cdot 10^6 \text{ [p/cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C]}.$$

Für eine Verschiebung des Gleichgewichtspunktes T um 1°C ist also demzufolge ein hydrostatischer

⁶ M. W. BURKART u. T. A. READ, J. Metals **5**, 1516 [1953].

⁷ L. C. CHANG u. T. A. READ, Phys. Rev. **86**, 598 [1952].

⁸ L. C. CHANG u. T. A. READ, Trans. AIME **189**, 47 [1951].

Druck von 2000 kp/cm² aufzuwenden. Der gleiche Effekt kann durch eindimensionale Zug- oder Druckbelastung bei günstiger Probenorientierung schon mit 137 kp/cm² erzielt werden.

Bei der Strukturumwandlung $\beta_1 - \beta'$ bzw. $\beta_1 - \beta''$ ändern sich die Gitterparameter relativ stark. Dies würde bei der Umwandlung großer Kristallgebiete eine beträchtliche Gitterverzerrung an der kohärenten Grenzfläche zwischen Ausgangs- und Endphase verursachen. Die Ausdehnung der elastisch verzerrten Bereiche kann aber durch das Auftreten von Zwillingslamellen in der Endphase erheblich reduziert werden⁸. Die Zwillinge müssen dabei so orientiert sein, daß sich die elastischen Verspannungen für aneinandergrenzende Lamellen in der Kohärenzebene aufheben. Eine minimale Gitterverzerrung wäre bei Lamellen atomarer Dicke zu erwarten. In diesem Fall wäre allerdings eine beträchtliche Zwillingsgrenzflächenenergie aufzubringen. Der geringste Betrag für die Summe aus Verzerrungs- und Grenzflächenenergie resultiert bei relativ großen, mikroskopisch meßbaren Lamellendicken. Aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen konnten wir die Dicke der Zwillingslamellen bei der Legierung mit 49 Atom-% Cd zu $0,17 \cdot 10^{-4}$ cm und bei der Legierung mit 47,5 Atom-% Cd zu $0,22 \cdot 10^{-4}$ cm ermitteln.

Um den vollständigen Ablauf der Umwandlung zu gewährleisten, muß ein Betrag an freier Enthalpie, ΔG , bereitgestellt werden, der nach der Reaktion als Zwillingsgrenzflächenenergie in der Martensitphase gespeichert bleibt. Dieser Betrag kann aus

der Größe des Temperaturbereiches ΔT , der für den vollständigen Ablauf der Umwandlung durchlaufen werden muß, ferner der Umwandlungsenthalpie ΔH^a sowie der Umwandlungstemperatur T gemäß der Gleichung

$$\Delta G / \Delta T = - \Delta H^a / T \quad (3)$$

ermittelt werden.

Für die Legierungen mit 47,5 und 49 Atom-% Cd resultieren die Werte:

$$\Delta G = -1,05 [\text{cal/g-Atom}]$$

bzw.

$$\Delta G = -0,64 [\text{cal/g-Atom}].$$

Daraus ergeben sich unter Berücksichtigung der oben angegebenen Zwillingslamellendicken die Zwillingsgrenzflächenenergien zu:

$$\gamma = 90 [\text{erg/cm}^2]$$

bzw.

$$\gamma = 40 [\text{erg/cm}^2].$$

Zum Vergleich sei angeführt, daß z. B. für Kupfer die Zwillingsgrenzflächenenergie nach Untersuchungen von FULLMAN⁹ einen Wert von $\gamma = 24 \text{ erg/cm}^2$ besitzt.

Herrn Prof. Dr. TH. HEUMANN sind wir für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. G. PFEFFERKORN für die Ermöglichung der elektronenmikroskopischen Untersuchungen und Herrn Dr. H. WARLMONT für wertvolle Diskussionen dankbar. Ferner danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Forschungsmitteln.

⁹ R. L. FULLMAN, J. Appl. Phys. **22**, 448 [1951].