

NOTIZEN

Ordnungsphasen mit großer Periode in Legierungen

Von K. Schubert, B. Kiefer und M. Wilkens

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforschg. **9a**, 987—988 [1954]; eingeg. am 29. August 1954)

An der Ordnungsphase CuAu fanden Johansson und Linde¹ nach geeigneter Wärmebehandlung eine CuAu II-Struktur, d. i. eine $L1_0$ -Struktur, in der senkrecht zu einer a -Achse (in der CuAu II-Struktur b -Achse genannt) regelmäßig in Abständen von fünf a -Translationen „Verschiebungsebenen“ liegen, in denen die eine Hälfte des $L1_0$ -Gitters gegen die andere um den Vektor $a/2 + c/2$ verschoben ist. Der senkrechte Abstand der Verschiebungsebenen, gemessen in a -Translationen, ist unabhängig von der Temperatur und schwach abhängig von der Konzentration. Ebenso fanden an der Ordnungsphase Cu_3Au Guinier und Griffoul² einen Temperaturbereich nahe der Ordnungstemperatur (bzw. eine geeignete Wärmebehandlung der abgeschreckten, ungeordneten Legierung), in welchem in der $L1_2$ -Struktur mit regelmäßigen Abständen von 5 a -Translationen ebenfalls derartige Verschiebungsebenen auftreten; allerdings waren die Ebenenpakete nach der Beobachtung der Autoren auf alle drei Achsrichtungen gleich verteilt. Da im Hinblick auf Überlegungen zum Bindungszustand der Ordnungsphasen³ eine weitere Aufklärung dieser Erscheinung wünschenswert erschien, haben wir einige verzerrte Ordnungsphasen daraufhin untersucht und fanden ähnliche Verhältnisse vor.

Die Phase $PdCu_3$ besteht aus einem kubischen Teil mit $L1_2$ -Struktur [von 92 At% (Atom-%) bis 81,5 At% Cu] und einem tetragonalen Teil⁴ mit einer Überstruktur (von 81,5 At% bis 71 At% Cu), die durch ein System von Verschiebungsebenen in einer $L1_2$ -Struktur erzeugt wird. Der Abstand der Verschiebungsebenen ist konzentrationsabhängig. Bei 81,5 At% Cu muß die c -Achse der Unterstruktur etwa verachtzehnfacht werden (so daß also der Abstand der Verschiebungsebenen neun c -Translationen beträgt), bei 75 At% Cu dagegen etwa verachtacht⁵. Der Reziprokwert der Achsvervielfachung, d. h. die Zahl der Verschiebungsebenen je c -Translation ist im tetragonalen Bereich proportional der Konzentration. Die beschriebene Überstruktur ist

bereits nach einer Glühung von 20 min bei 430° C zu beobachten, das Achsverhältnis c/a der Unterstruktur benötigt dagegen zur Erreichung seines Gleichgewichtswertes⁶ Glühzeiten der Größenordnung von einem Monat. Die Zahl der Verschiebungsebenen nimmt beim Tempern zunächst ein wenig zu, hat aber nach eintägiger Glühung nahezu ihren Endwert erreicht. Bei Legierungen zwischen 75 und 71 At% Cu liegen etwas kompliziertere Verhältnisse vor, was auch im Achsverhältnis c/a seinen Ausdruck findet. Während dieses im Bereich der einfachen Verschiebungsebenen-Überstruktur mit abnehmendem Cu-Gehalt, d. h. zunehmender Verschiebungsebenenzahl kleiner wird, geht es im Bereich der komplizierteren Überstruktur wieder gegen 1 zurück. —

Analoge Verhältnisse stellten sich nach Zulegieren von Zn zu den Ordnungsphasen des Systems Cu-Au ein. Ersetzt man in Cu_3Au 5 At% Cu durch Zn, so erhält man¹⁰ eine zur Struktur des tetragonalen $PdCu_3$ isotype Struktur mit einem Verschiebungsebenen-Abstand von 4,3 c -Translationen.

Auf dem Schnitt CuAu-Zn dagegen wird von 5 bis 35 At% Zn die orthorhombische Struktur von CuAu II gefunden⁷. Für die Konzentration CuAu fanden Johansson und Linde, wie erwähnt, eine Verzehnfachung der b -Achse¹. Für CuAu + 35 At% Zn ($c/a = 0,965$, $b/a = 1,02$, $\sqrt[3]{abc} = 3,85$ kX) ergibt sich etwa eine Verdreifachung der b -Achse, und zwischen 0 und 35 At% Zn ist der Reziprokwert der Achsvervielfachung — ebenso wie bei der Phase $PdCu_3$ — proportional zur Konzentration⁸.

Auf dem Schnitt „ $CuZn_3$ “ — Cu_2AuZn — „ $Cu_{62,5}Au_{37,5}$ “⁹ liegt wenigstens von 10 bis 35 At% Zn eine schwach tetragonal gedehnte A1-Unterstruktur vor⁷. Bei 10 At% Zn ergab sich als Abstand der Verschiebungsebenen etwa 3,35, bei 35 At% Zn etwa 1,6 c -Translationen¹⁰. Zwischen diesen Konzentrationen ist der Reziprokwert der Achsvervielfachung wiederum proportional zur Zn-Konzentration mit nahezu derselben Proportionalitätskonstanten wie auf dem Schnitt CuAu-Zn.

Die Phase $Au_3Zn[H]$ ¹¹ (Unterstruktur ist ein tetragonal verzerrtes A1-Gitter mit $c/a = 1,02$ ^{12,13}) entsteht durch Umwandlung bei 420° aus dem A1-Mischkristall Au (Zn) und erleidet bei etwa 270° eine weitere

¹ C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. Phys. **25**, 1 [1936].

² A. Guinier u. R. Griffoul, Rev. Mét. **45**, 387 [1948].

³ K. Schubert, Z. Naturforschg. **9a**, 261 [1954].

⁴ F. W. Jones u. C. Sykes, J. Inst. Met. **65**, 419 [1939]. Die vorgeschlagene Translationsgruppe wird nicht bestätigt.

⁵ Legierungspulver 2 Tage bei 430° C gegläht und luftabgekühlt.

⁶ D. M. Jones u. E. A. Owen, Proc. Phys. Soc., Lond. **67**, 297 [1954].

⁷ E. Raub u. P. Walter, Z. Metallkde. **41**, 425 [1950].

⁸ Legierungspulver 1 bis 3 Tage bei 300° gegläht.

⁹ „ $CuZn_3$ “ soll eine Konzentration bezeichnen und nicht auf eine Phase hinweisen.

¹⁰ Legierungspulver 1 bis 3 Tage bei 300° bzw. bis 14 Tage bei 200° gegläht.

¹¹ P. Soldau, J. Inst. Met. **30**, 351 [1923].

$Au_3Zn[R]$ (Raumtemperaturphase) wird bei Soldau α_2 und $Au_3Zn[H]$ (Hochtemperaturphase) α_1 genannt.

¹² W. Köster, Z. Metallkde. **32**, 151 [1940].

¹³ E. Raub, P. Walter u. A. Engel, Z. Metallkde. **40**, 401 [1949].



Umwandlung in die Phase $\text{Au}_3\text{Zn}[\text{R}]$. Wird in der zwischen 420° und 270° beständigen Struktur von $\text{Au}_3\text{Zn}[\text{H}]$ das Au schrittweise durch Cu ersetzt, so wird ab 6 At% Cu die zweite Umwandlung nicht mehr beobachtet und die Phase $\text{Au}_3\text{Zn}[\text{H}]$ homogen bis 15 At% Cu¹³ gefunden. Die Überstruktur leitet sich ebenfalls von einer L1_2 -Struktur durch regelmäßigen Einbau von Verschiebungsebenen ab. Der Abstand der Verschiebungsebenen ist konstant und beträgt zwei c -Translationen⁸. Auf demselben Schnitt ist nach einer Phase CuAu_2Zn , die dem AuCd homöotyp ist, von 35–40 At% Cu die orthorhombische Struktur von CuAu II stabil, wobei der Abstand der Verschiebungsebenen etwa 1,85 b -Translationen beträgt. Von 45–55 At% Cu tritt schließlich die schon erwähnte, dem obigen $\text{Au}_3\text{Zn}[\text{H}]$ homöotype Struktur mit einem Achsverhältnis c/a größer als 1 auf. Der Abstand der Verschiebungsebenen beträgt wieder zwei c -Translationen. Er ist somit auf dem Schnitt in allen drei Überstrukturphasen, die sich vom L1_2 - bzw. L1_0 -Typ ableiten, nahezu gleich.

Ersetzt man in Au_3Zn das Zn schrittweise durch Cd, so wird ab 5 At% Cd die zweite Umwandlung nicht mehr beobachtet. Das Achsverhältnis und das Zellvolumen der $\text{Au}_3\text{Zn}[\text{H}]$ -Struktur ändern sich proportional dem Cd-Gehalt bis zur Phase $\text{Au}_3\text{Cd}[\text{R}]$ ($c/a = 1,003$)^{14,15}. Der Abstand der Verschiebungsebenen ist wieder auf dem ganzen Schnitt konstant und beträgt zwei c -Translationen¹⁶. Die Struktur von $\text{Ag}_3\text{Mg}[\text{R}]$ ¹⁷ ist der von $\text{Au}_3\text{Cd}[\text{R}]$ isotyp.

¹⁴ E. A. Owen u. E. A. O'D. Roberts, J. Inst. Met. **66**, 389 [1940].

¹⁵ A. Byström u. K. E. Almin, Acta Chem. Scand. **1**, 76 [1947]. $\text{Au}_3\text{Cd}[\text{R}]$ wird bei Byström und Almin α' genannt.

¹⁶ Legierungspulver 2 Stunden bis 2 Tage bei 300° geüht.

Eine Abhängigkeit des Abstandes von der Glühzeit konnte nicht beobachtet werden. Auch die Temperaturabhängigkeit ist unmerklich: Im Bereich der Phasen $\text{CuAu}(\text{Zn})\text{II}$ und $\text{Au}_3\text{Zn}(\text{Cu})[\text{H}]$, bei denen nach Glühung bei 300° die Überstruktur schon voll ausgebildet ist, konnte bei tieferen Glühtemperaturen kein veränderter Verschiebungsebenen-Abstand gefunden werden¹⁸.

Besondere Verhältnisse liegen noch bei der Phase Cu_2AuZn vor. Sie wandelt sich bei ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung oberhalb 300° um, bei höheren und niederen Zn-Gehalten dagegen unterhalb. In diesen nichtstöchiometrischen Bereichen konnten nach geeigneter Wärmebehandlung der Legierungspulver Röntgenaufnahmen erhalten werden, auf denen ein großer Teil der charakteristischen Überstrukturlinien bereits gut sichtbar war, während die übrigen noch nicht oder nur sehr schwach erschienen. Die durch den Einbau der Verschiebungsebenen notwendige Achsvervielfachung hatte aber in diesem Zustand bereits ihren endgültigen Wert erreicht. Durch Tempern bei tieferen Temperaturen gelang es in einigen Fällen, den endgültigen Ordnungszustand herzustellen.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die gefundene Abhängigkeit des Verschiebungsebenen-Abstandes von der Konzentration neue Einblicke in den Bindungszustand der Überstrukturphasen gewährt.

Eine ausführliche Mitteilung wird an anderer Stelle erscheinen.

¹⁷ L. M. Clarebrough u. J. F. Nicholas, Austral. J. Sci. Res. **A 3**, 284 [1950]; Der Strukturvorschlag der Autoren wird von uns nicht bestätigt.

¹⁸ Vgl. jedoch H. Raether Z. angew. Phys. **4**, 53 [1952].

Explizite Darstellung des Kronecker-Tensors in einer Mannigfaltigkeit beliebig hoher Ordnung

Von Ernst Milkutat*

(Z. Naturforschg. **9a**, 988 [1954]; eingeg. am 22. Juli 1954)

Der aus der Relativitätstheorie bekannte Kronecker-Tensor existiert in einer M_n bekanntlich lediglich auf Grund der Definition

$$\delta_k^i = \begin{cases} 0 & \text{für } i \neq k, \\ 1 & \text{für } i = k, \end{cases} \quad (1)$$

$i, k = 1, 2, 3, \dots, n$ oder $0, 1, 2, \dots, n-1$. Er läßt sich aber auch, wie aus folgendem ersichtlich ist, explizit angeben. Seine Darstellung in einer M_∞ lautet dann in symmetrischer Schreibweise in den i und k

$$\delta_k^i = \prod_{m=1/2, 1, 2, \dots}^{m=\infty} \left(\frac{(-1)^{\frac{i}{2m}} + (-1)^{\frac{k}{2m}}}{2} \right)^{4m} \quad (2)$$

[i, k wie bei (1)]

* München 27, Sternwartstr. 23.

und vereinfacht

$$\delta_k^i = \prod_{m=1/2, 1, 2, \dots}^{m=\infty} \left(\frac{1 + (-1)^{\frac{k-i}{2m}}}{2} \right). \quad (3)$$

In einer M_n , in welcher (für endliches N) $n \leq N \geq 3$ ist, genügen die endlich vielen Faktoren

$$\delta_k^i = \prod_{m=1/2, 1, 2, \dots}^{m=\mu} \left(\frac{1 + (-1)^{\frac{k-i}{2m}}}{2} \right); \quad (4)$$

$$\mu = \frac{1}{2} \left(N - \frac{3 + (-1)^N}{2} \right); \quad \mu \geq 1.$$

Für die M_4 der allgemeinen Relativitätstheorie reichen die ersten beiden Glieder

$$\delta_k^i = \left(\frac{1 + (-1)^{k-i}}{2} \right) \left(\frac{1 + (-1)^{\frac{k-i}{2}}}{2} \right) \quad (5)$$

aus. Für eine M_5 muß man noch ein weiteres Glied hinzunehmen.