

# ZUR THERMOCHEMIE VON LEGIERUNGEN

A. SCHNEIDER, H. KLOTZ, J. STENDEL und G. STRAUB

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Göttingen, Deutschland*

Zur Ergänzung bekannter Verfahren zur Bestimmung thermodynamischer Kenngrößen von Legierungen<sup>1</sup> wurden folgende Möglichkeiten experimentell geprüft:

- (1) Direktkalorimetrische Vereinigung der Komponenten
  - (a) mit Fe-S-Gemisch (50 At. prozent) als Zündmaterial
  - (b) durch Zündung mit einem in das Kalorimeter fallenden Heizkörper definierten Wärmeinhalts ("drop-Methode").
- (2) Indirekte Bestimmung von  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  und  $\Delta S$  durch Bestimmung des Löslichkeitsproduktes der Phase  $\text{Me}_x^I\text{Me}_y^{\text{II}}$  in einem Lösungsmetall  $\text{Me}^L$  bei verschiedenen Temperaturen.

Die Verfahren (1a) und (1b) kommen im wesentlichen in Frage bei relativ niedrig (unter 1000°C) schmelzenden Phasen. Verfahren 2 dagegen bietet Vorteile bei hochschmelzenden Verbindungen.

$\zeta u$  (1a)—Bestimmt wurde die Bildungsenthalpie von InSb (Schmelzpunkt 525°C). Wasserwert des Kalorimeters:  $3317 \pm 13$  cal. Zündgemisch: Eisen-Schwefel (50 At.-Prozent)  $\Delta H_{298^\circ\text{K}}^B(\text{FeS}) = -23,2 \pm 0,1$  kcal/Mol.

Das In-Sb-Gemisch (jeweils 12–17 g der stöchiometrischen Zusammensetzung InSb) wurde in einem Eisentiegel (etwa 25 mm hoch, 13 mm lichte Weite, 0,3 mm Wandstärke) luftdicht untergebracht. Einbettung des Tiegels in die Fe-S-Mischung: jeweils 15 g  $\approx 3850$  cal. Die zur Zündung aufgewendete Wärmemenge beträgt damit etwa das 10-fache der Reaktionswärme bei der Bildung von InSb.

Die Fehlerdiskussion ergibt: die kalorimetrisch ermittelte Gesamt-Wärmetönung ist mit einem Fehler von maximal  $\pm 1,4$  Prozent behaftet (Summe der Fehler bei der Bestimmung der Zündenergie, des Wasserwertes sowie des Umsatzgrades, der analytisch und metallographisch ermittelt wurde). Durch Differenzbildung wird der Fehler von  $\Delta H(\text{InSb})$  jedoch wesentlich erhöht: mittlere Abweichung vom Mittel bei sieben Messungen rund 8 Prozent.  $\Delta H_{298^\circ\text{K}}^B(\text{InSb}) = -3,4 \pm 0,3$  kcal/g-atom.

$\zeta u$  (1b)—Bestimmt wurde die Bildungsenthalpie der Phasen  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  und  $\text{MgZn}$ . Schmelzmaximum im System Mg-Zn bei 590° und der Phase  $\text{MgZn}_2$ .  $\text{MgZn}$  und  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  schmelzen unter Zersetzung bei 354° bzw. 380°. Gepresste Mischungen von Mg- und Zn-Pulver (jeweils 33 At. prozent Mg) reagieren rasch oberhalb 370° unter Legierungsbildung. Im Kalorimeter (Wasserwert:  $4300 \pm 8$  cal) untergebrachte Mg-Zn-Presslinge werden zur Reaktion gebracht mit Hilfe eines von definierter Temperatur in das Kalorimeter über den Pressling fallenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegels. Ofentemperatur zur Aufheizung des Tiegels:  $950 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Fallzeit des

Tiegels nach Einschwenken des Ofens über das Kalorimeter: 0,2 sec. Gewicht des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegels: 20,818 g. Eichung mit Ag-Zylinder von 124,92 g = 4518 cal (zwischen 25° und 630°C). Einfallen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegels von 950° entspricht einer notwendigen "Zündenergie" von rund 5000 cal (Fehler:  $\pm 0,2$  Prozent). Damit wird die Wärmetönung der Legierungsbildung zu rund 10 Prozent des gesamten kalorimetrischen Effektes. Wegen der guten Reproduzierbarkeit aller kalorimetrischen Manipulationen liegt trotz der ungünstigen Differenzbildung der Fehler der Bildungsenthalpie für  $\text{MgZn}_2$  ( $\Delta H_{298^\circ\text{K}} = 3,6$  kcal/g-atom) unter 7 Prozent ( $= \pm 0,25$  kcal). Entscheidend ist die Genauigkeit der Umsatzbestimmung, die wir chemisch, metallographisch und insbesondere röntgenanalytisch durchführten: Intensitätsmessung mit einem Röntgen-Diffraktometer ("Norelco" der Fa. Müller, Hamburg). Es gelingt, neben hauptsächlich gebildetem  $\text{MgZn}_2$  auch geringe Anteile  $\text{MgZn}$  und  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  quantitativ zu erfassen. Nicht umgesetztes Magnesium wurde durch Grignardierung erfasst. Die so ermittelte Menge Mg steht in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Röntgenanalyse. Ein graphisches Verfahren (Dreieckskoordinaten für prozentuale Anteile des Gemisches  $\text{MgZn} + \text{MgZn}_2 + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  mit  $\Delta H$ -Ordinate) erlaubt aus mindestens drei kalorimetrischen Bestimmungen und genauer Analyse der Reaktionsprodukte ( $\text{MgZn}$ ,  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  neben Mg und Zn) die Ermittlung der Bildungsenthalpien aller drei Mg-Zn-Phasen. Bei einer Einwaage von Mg : Zn = 1 : 2 ( $= 33$  At.-Prozent Mg) ist allerdings der Fehler für  $\Delta H(\text{MgZn})$  bzw.  $\Delta H(\text{Mg}_2\text{Zn}_{11})$  wegen der kleinen Menge der bei der Umsetzung gebildeten Phase grösser. Wir fanden:

$$\Delta H_{298^\circ\text{K}}(\text{MgZn}_2) = 3,6 \pm 0,25 \text{ kcal/g-atom}$$

$$\Delta H_{298^\circ\text{K}}(\text{MgZn}) = 2,5 \pm 0,75 \text{ kcal/g-atom}$$

$$\Delta H_{298^\circ\text{K}}(\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}) = 2,4 \pm 0,6 \text{ kcal/g-atom}$$

Bei genügend niedrig liegenden Reaktionstemperaturen bzw. genügend hohen Bildungsenthalpien erscheint das Verfahren auf eine Reihe anderer metallischer Systeme anwendbar: z.B. Mg-Sb, Ca-Sb, Mg-Ni, Ca-Al, Ce-Al, La-Al, Mg-Cu, Fe-Si *etc.*

$\zeta u$  (2)—Bestimmt wurden  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  und  $\Delta S$  für die Phasen  $\text{Fe}_2\text{Zr}$ ,  $\text{Al}_4\text{Zr}_3$ ,  $\text{Al}_3\text{Zr}_3$  und  $\text{Al}_2\text{Zr}$ . Messprinzip: Bestimmung der Löslichkeitsprodukte der schwerlöslichen Phasen in flüssigem Magnesium als Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen. Die Bestimmung von Sättigungskonzentrationen der reinen Komponenten (Fe, Al, Zr) bzw. der Phasen im Lösungsmittel (Mg) liefert in analoger Weise wie Dampfdruckmessungen  $\Delta G$ -Werte, ist aber apparativ einfacher und bietet Vorteile insbesondere für hochschmelzende Phasen.

Wie Hume-Rothery erstmals zeigte, kann die Ausfällung einer festen metallischen Phase (z.B.  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ) aus festen oder flüssigen metallischen Lösungen formal genau so beschrieben werden wie die Fällung schwer löslicher Verbindungen aus wässriger Lösung. Das Löslichkeitsprodukt für  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (gefällt aus Al als Lösungsmittel) ist

$$L = a_{\text{Mg}}^2 a_{\text{Si}}$$

Logarithmierung ergibt allgemein für die Fällung von  $\text{Me}_x^I\text{Me}_y^{II}$

$$\log a_{\text{Me}^I} = 1/x \cdot \log L - y/x \cdot \log a_{\text{Me}^{II}}$$

d.h.  $\log a_{\text{Me}^I}$  gegen  $\log a_{\text{Me}^{II}}$  aufgetragen gibt eine Gerade, deren Steigung durch den Richtungskoeffizienten  $y/x$  gegeben ist.

Nimmt man bestimmte Voraussetzungen als gegeben an:

- (a) keine Moleküle der intermetallischen Phase in der Schmelze (berechtigt in sehr verdünnter Lösung);
- (b) homogene und atomare Verteilung von  $\text{Me}^I$  und  $\text{Me}^{II}$  im Lösungsmetall  $\text{Me}^L$ ;
- (c) Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes (bei  $\text{Me}^I$ - bzw.  $\text{Me}^{II}$ -Konzentrationen unter rund 1 Prozent);
- (d) Phasengleichgewichte zwischen  $\text{Me}^L$ -Schmelze und fester  $\text{Me}_x^I\text{Me}_y^{II}$  Phase,

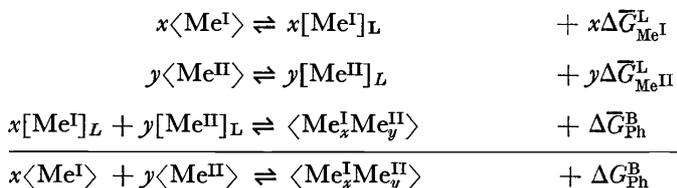
so ergibt die Konode  $\text{Me}^L\text{-Me}_x^I\text{Me}_y^{II}$  die Sättigungskonzentration für die Phase im flüssigen  $\text{Me}^L$  und  $\log [\text{Me}^I]$  gegen  $\log [\text{Me}^{II}]$  die Fällungsgerade.

Der Vorgang der Fällung aus dem Lösungsmetall  $\text{Me}^L$  ( $\langle \rangle$  = feste Phase;  $[\text{Me}^I]_L$  = Lösung von  $\text{Me}^I$  in flüssigem  $\text{Me}^L$ ;  $\Delta\bar{G}$  = partielle freie Enthalpie;  $\Delta G$  = integrale freie Enthalpie):



ist mit der Energieumsetzung  $\Delta\bar{G}^{\text{B}}$  verbunden: freie Bildungsenthalpie der Phasenbildung aus in  $\text{Me}^L$  gelösten Komponenten.  $\Delta\bar{G}^{\text{L}} (= -\Delta\bar{G}^{\text{B}})$  ist entsprechend die freie Enthalpie der Überführung von 1 Mol  $\langle \text{Me}_x^I\text{Me}_y^{II} \rangle$  in die verdünnte Lösung.

Zur Bestimmung der freien Bildungsenthalpie von  $\langle \text{Me}_x^I\text{Me}_y^{II} \rangle$  aus den festen reinen Komponenten  $x\langle \text{Me}^I \rangle$  und  $y\langle \text{Me}^{II} \rangle$  führt folgender Zusammenhang:



Allgemein wird damit

$$\Delta G_{\text{Ph}}^{\text{B}} = \Delta\bar{G}_{\text{Ph}}^{\text{B}} + x\Delta\bar{G}_{\text{Me}^I}^{\text{L}} + y\Delta\bar{G}_{\text{Me}^{II}}^{\text{L}} \quad (2)$$

In realer Lösung und im Henry'schen Bereich ( $a = fN = \text{const. } N$ ) gilt unter Verwendung der Aktivitäten\*

$$\Delta G_{\text{Ph}}^{\text{B}} = RT \ln a_{\text{Me}^I}^{I'x} a_{\text{Me}^{II}}^{II'y} - xRT \ln a_{\text{Me}^I}^{II} - yRT \ln a_{\text{Me}^{II}}^{II} \quad (3)$$

\* Hierbei sind  $a'$ ,  $c'$  = Aktivität bzw. Konzentration für gesättigte Schmelze über der Phase;  $a''$ ,  $c''$  = Aktivität bzw. Konzentration für gesättigte Schmelze über den reinen Komponenten.

$$\Delta G_{\text{Ph}}^{\text{B}} = RT(x \ln c'_{\text{MeI}} f_{\text{MeI}} + y \ln c'_{\text{MeII}} f_{\text{MeII}} - x \ln c''_{\text{MeI}} f_{\text{MeI}} - y \ln c''_{\text{MeII}} f_{\text{MeII}}) \quad (4)$$

$$\Delta G_{\text{Ph}}^{\text{B}} = RT x \ln \frac{c'_{\text{MeI}} f_{\text{MeI}}}{c''_{\text{MeI}} f_{\text{MeI}}} + RT y \ln \frac{c'_{\text{MeII}} f_{\text{MeII}}}{c''_{\text{MeII}} f_{\text{MeII}}} \quad (5)$$

$$= RT x \ln c'_{\text{MeI}}/c''_{\text{MeI}} + RT y \ln c'_{\text{MeII}}/c''_{\text{MeII}} \quad (6)$$

$$\Delta G_{\text{Ph}}^{\text{B}} = RT \ln c_{\text{MeI}}^{*x} c_{\text{MeII}}^{*y} - RT(x \ln c''_{\text{MeI}} + y \ln c''_{\text{MeII}}) \quad (7)$$

Sind demnach für mindestens zwei Temperaturen bekannt (a) das Löslichkeitsprodukt der Phase und (b) die Sättigungskonzentrationen der reinen Komponenten im Lösungsmetal  $\text{Me}^{\text{L}}$ , so sind ausser  $\Delta G_{\text{Ph}}^{\text{B}}$  auch  $\Delta H_{\text{Ph}}^{\text{B}}$  und  $\Delta S_{\text{Ph}}^{\text{B}}$  zu berechnen.

Hierbei können in Gleichung (7) unmittelbar die analytisch bestimmten Konzentrationen eingesetzt werden. Da Sättigungskonzentrationen meist mit guter Genauigkeit (Temperaturfehler  $< 0,1$  Prozent; Analysenfehler  $< 1,0$  Prozent) zu ermitteln sind, liegen die Fehler der berechneten  $\Delta G$ -,  $\Delta H$ - und  $\Delta S$ -Werte nicht wesentlich über 5–10 Prozent, sofern echte Gleichgewichte gemessen werden. Das wiederum ist relativ leicht sicherzustellen durch (a) Ausfällen der Phase und (b) Lösen im  $\text{Me}^{\text{L}}$  und Vergleich der erzielten Sättigungskonzentrationen.

Die von uns bestimmten Werte sind:

$$\text{Fe}_2\text{Zr: } \Delta G_{\langle \text{Fe}_2\text{Zr} \rangle}^{\text{B}} = \text{molare freie Bildungsenthalpie aus den festen Komponenten} = -17700 + 5,2 T \text{ cal/Mol}$$

$$= -7,6 \pm 0,5 \text{ kcal/g-atom (750}^\circ\text{)}$$

$$\Delta H = -17,7 \pm 1,0 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta S = 5,2 \text{ cl/Mol}$$

$$\text{Al}_2\text{Zr: } \Delta G^{\text{B}} = -13,6 \text{ kcal/g-atom}$$

$$\text{Al}_3\text{Zr}_2: \Delta G^{\text{B}} = -12,8 \text{ kcal/g-atom}$$

$$\text{Al}_3\text{Zr}_4: \Delta G^{\text{B}} = -10,3 \text{ kcal/g-atom}$$

## Literatur

- <sup>1</sup> O. Kubaschewski und E. L. Evans. *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, London (1958), S. 173-179 mit Literatur-Angaben.