

THERMODYNAMISCHE UNTERSUCHUNG DES SYSTEMS NICKEL–GALLIUM

BRUNO PREDEL, WOLFGANG VOGELBEIN UND UDO SCHALLNER

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

(Eingegangen am 17. April 1975)

ABSTRACT

The thermodynamic properties of solid nickel–gallium alloys have been measured. The enthalpies of formation have been determined by solution calorimetry using liquid tin as the solvent and the free energies of formation have been determined from EMF-measurements using galvanic cells containing solid electrolytes which were oxygen-ion conducting. The system exhibits a strong tendency toward compound formation. The enthalpies of formation are negative and amount to up to $-11.5 \text{ kcal g-at.}^{-1}$. The entropies of formation determined from the enthalpies and free energies of formation also show large negative values. The enthalpy of fusion determined for an alloy with 36 at.% Ga shows moreover that the unusually strong tendency toward compound formation is also present in the liquid Ni–Ga alloys to the same extent. A comparison with the enthalpies of formation of solid Ni–Al-alloys made it possible to estimate the enthalpy of transformation occurring when gallium transforms from its orthorhombic structure into a hypothetical face-centered cubic structure. This enthalpy is $\Delta H_{\text{Ga}}^{\text{U}} = 6.5 \pm 3 \text{ kcal g-at.}^{-1}$.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Erschliessung der thermodynamischen Eigenschaften fester Nickel–Gallium-Legierungen sind die Bildungsenthalpien lösungskalorimetrisch mit flüssigem Zinn als Lösungsmittel und die freien Bildungsenthalpien über EMK-Messungen an galvanischen Zellen mit sauerstoffionenleitenden Festkörperelektrolyten ermittelt worden. Das System weist eine erhebliche Verbindungstendenz auf. Die Bildungsenthalpien sind negativ und haben Beträge bis zu $-11,5 \text{ kcal g-At.}^{-1}$. Auch die aus den Bildungsenthalpien und den freien Bildungsenthalpien zugänglichen Bildungsentropien weisen beträchtliche negative Werte auf. Die für eine Legierung mit 36 At.-% Ga ermittelte Schmelzenthalpie zeigt ferner, dass die ungewöhnlich starke Verbindungstendenz auch in den flüssigen Ni–Ga-Legierungen in gleichem Masse vorliegt. Durch einen Vergleich mit den Bildungsenthalpien fester Ni–Al-Legierungen gelingt eine Abschätzung der Umwandlungsenthalpie des Galliums beim Übergang von seiner orthorhombischen Struktur in eine hypothetische kub.fz. Modifikation zu $\Delta H_{\text{Ga}}^{\text{U}} = 6,5 \pm 3 \text{ kcal g-At.}^{-1}$.

EINFÜHRUNG

Die Erforschung des Einflusses einzelner Faktoren auf die thermodynamischen Eigenschaften einiger Gruppen von intermetallischen Verbindungen hat bereits weitgehend Klarheit über die Gründe von Stabilitätsunterschieden gebracht. Genannt seien z.B. die Hume-Rothery-Phasen, die relativ kleine Bildungsenthalpien aufweisen, sofern keine heteropolaren Bindungsanteile vorliegen. Bei den Laves-Phasen konnte nachgewiesen werden^{1,2}, dass die Bildungsenthalpien durch die zwischenatomaren Wechselwirkungen innerhalb der Teilgitter herrühren, während die Wechselwirkungen zwischen den Atomen, die unterschiedlichen Teilgittern angehören, relativ klein sind und auf die Stabilität dieser Phasen keinen entscheidenden Einfluss haben. Schliesslich sei noch erwähnt, dass bei intermetallischen Verbindungen, bei denen von vornherein starke heteropolare Bindungsanteile zu erwarten sind, relativ hohe Bildungsenthalpien auftreten. Als Beispiel sei die Verbindung LiBi genannt, deren Bildungsenthalpie $\Delta H^S = -13,8 \text{ kcal g-At.}^{-1}$ beträgt³.

Zu den Hume-Rothery-Verbindungen werden neben den bekannten Verbindungen mit Edelmetallen der I. Gruppe des Periodensystems im allgemeinen auch intermetallische Phasen gezählt, die aus Elementen der Eisengruppe (Eisen, Kobalt, Nickel) einerseits und höherwertigen Elementen wie Aluminium oder Gallium andererseits gebildet werden. Bei einer VEK von 1,5 tritt eine geordnete kub.rz. Phase auf. Die Bildungsenthalpien dieser β -Hume-Rothery-Phasen sind relativ hoch. Im Falle von NiAl ist $\Delta H^S = -15,976 \text{ kcal g-At.}^{-1}$ (Lit. 4). Es liegt aufgrund der für Elektronenverbindungen auffallend hohen Bildungsenthalpien und aufgrund zahlreicher anderer besonderer Eigenschaften (z.B. konstitutionelle Leerstellen, Magnetismus, Diffusionsverhalten) nahe, bei dieser interessanten Verbindungsgruppe den thermodynamischen Gegebenheiten und ihren Ursachen nachzugehen. Im folgenden soll dies durch thermodynamische Untersuchungen am Beispiel des Systems Nickel-Gallium erfolgen.

EXPERIMENTELLE HINWEISE

Um eine möglichst weitgehende Erschliessung der thermodynamischen Eigenschaften der festen Legierungen des Systems Nickel-Gallium zu gewährleisten, wurden die Bildungsenthalpien lösungskalorimetrisch mit flüssigem Zinn als Lösungsmittel und die freien Bildungsenthalpien über die EMK geeigneter galvanischer Festkörperzellen ermittelt. Bezüglich der Versuchsdurchführung sei folgendes kurz mitgeteilt.

Das Hochtemperatur-Lösungskalorimeter

Die Versuchsanordnung entspricht weitgehend derjenigen, die in einer früheren Untersuchung zur Ermittlung der Bildungsenthalpien von Laves-Phasen eingesetzt worden war². Um parasitäre Oxydationsreaktionen zu vermeiden, wurde das Zinnbad vor den Lösungsversuchen mit Wasserstoff gesättigt und die Ver-

suchsanordnung während der gesamten Versuchszeit unter Wasserstoff als Schutzgas gehalten. Durch Rühren mittels eines in das Bad eintauchenden Rührers wurde der Lösungsvorgang beschleunigt.

Die Messungen wurden bei 1093 K durchgeführt. Die Proben sind von Zimmertemperatur in das Bad eingeworfen worden. Die Eichung des Kalorimeters erfolgte durch Einwerfen abgewogener Mengen Zinn in das Zinnbad. Der Wärmeinhalt und die Schmelzenthalpie des Zinns sind aus der Literatur hinreichend genau bekannt³.

Durch eine Vielzahl von Voruntersuchungen konnte gezeigt werden, dass bei der Durchführung der lösungskalorimetrischen Experimente keine wesentlichen systematischen Fehler auftraten. Die bedeutsamen Beiträge zum gesamten Messfehler rühren von schwankenden Schwierigkeiten bei der Auflösung der Legierungsproben in flüssigem Zinn her. Die Standardabweichung σ der Bildungsenthalpien setzt sich additiv zusammen aus den Abweichungen der Lösungsenthalpien der reinen Stoffe Nickel und Gallium sowie der Standardabweichung der Lösungsenthalpie der Nickel-Gallium-Legierungen:

$$\sigma = \sigma_{\text{Ni}} x_{\text{Ni}} + \sigma_{\text{Ga}} x_{\text{Ga}} + \sigma_{\text{Ni-Ga}} \quad (1)$$

Durch eine grössere Anzahl von Messungen für die Lösungsenthalpien der reinen Metalle wurde erreicht, dass deren Standardabweichungsanteil am Gesamtmessfehler nur die Hälfte ausmacht. Die andere Hälfte geht zu Lasten der Standardabweichung der Lösungsenthalpie der Legierung. Die gesamte Standardabweichung beträgt $\sigma = \pm 0,5 \text{ kcal g-At.}^{-1}$.

Galvanische Festkörperzelle zur Ermittlung partieller freier Bindungsenthalpien

Der Aufbau der galvanischen Festkörperzelle lehnt sich prinzipiell an die Konstruktion der galvanischen Kette an, mit der Rapp und Maak⁵ erstmals EMK-Messungen zur Ermittlung partieller freier Bildungsenthalpien von Legierungen mittels eines Oxidelektrolyten mit Sauerstoffionenleitung durchgeführt haben. Die Kette hatte folgenden Aufbau:



Zur Ermittlung der partiellen freien Bildungsenthalpien von Ni-Ga-Legierungen aus der EMK dieser Kette ist die genaue Kenntnis der EMK der Kette



erforderlich. Dies ist in hinreichendem Umfang der Fall⁶.

Zur Herstellung der Legierungen für die kalorimetrischen wie für die EMK-Messungen dienten Nickel mit 99,99% Ni und Gallium mit 99,999% Ga. Die gegossenen Legierungen wurden bei 900°C mindestens eine Woche lang zur Homogenisierung getempert.

EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Bild 1 gibt die durch Lösungskalorimetrie erhaltenen Bildungsenthalpien als Funktion der Konzentration wieder. Eingezeichnet sind ferner ΔH^S -Werte, die von Pratt et al.⁷ kalorimetrisch und aus EMK-Messungen erhalten worden sind. Auch die für die Phase NiGa von Jacobi et al.⁸ gefundenen Bildungsenthalpien sind mit dargestellt. Die Übereinstimmung unserer Ergebnisse mit denen der letztgenannten Autoren ist gut. Den Resultaten der EMK-Messungen haftet gewiss ein beträchtlicher Fehler an, da die ΔH^S -Werte aus der Temperaturabhängigkeit der EMK-Werte zu ermitteln sind, was erfahrungsgemäss in der Regel nicht mit grosser Genauigkeit gelingt. Dies gilt naturgemäss auch für die ΔH^S -Werte, die aus unseren EMK-Messungen erhalten wurden und in Bild 1 ebenfalls mit aufgenommen sind.

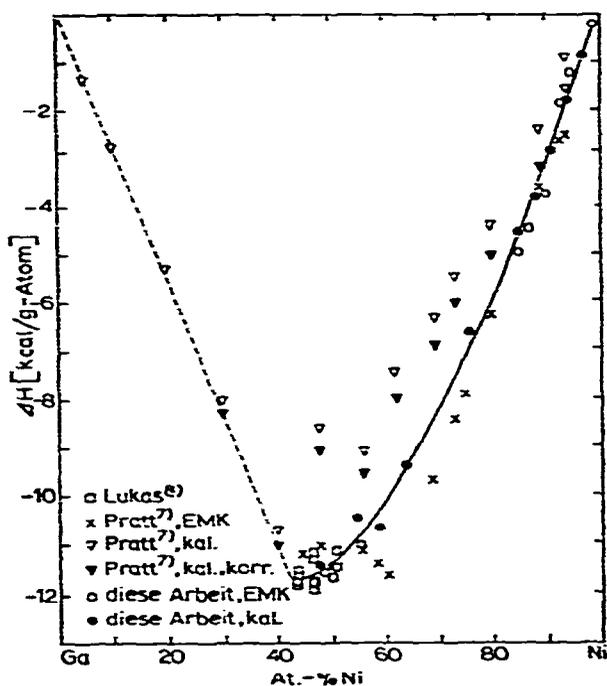


Bild 1. Bildungsenthalpien fester Nickel-Gallium-Legierungen bezogen auf festes Nickel und festes Gallium; als Ausgangsphasen der Legierungsbildung.

Bemerkenswert ist indessen, dass die kalorimetrischen Messungen von Pratt et al.⁷ merklich kleinere negative ΔH^S -Werte liefern, als sie von uns gefunden werden. Ein Teil dieser Diskrepanz dürfte auf die Verwendung eines nicht völlig richtigen Wertes für die Lösungsenthalpie des Nickels in Zinn bei der Auswertung der lösungskalorimetrischen Primärresultate der genannten Autoren zurückzuführen sein. In Bild 2 sind die Lösungsenthalpien des Nickels in Zinn bei unendlicher Verdünnung als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Untersuchungen zur Ermittlung der Bildungsenthalpien von Ni-Ga-Legierungen⁷ wurden offenbar bei 656 K (Lit. 9 und

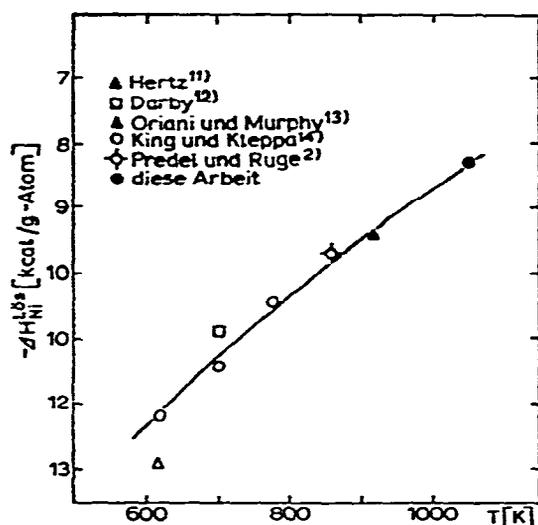


Bild 2. Lösungsenthalpien des Nickels in Zinn bei unendlicher Verdünnung als Funktion der Temperatur bezogen auf festes Nickel.

10) durchgeführt. Der offensichtlich benutzte Wert für die Lösungsenthalpie des Nickels in Zinn von $-10981 \text{ cal g-At.}^{-1}$ bei 698 K (Lit. 13) erscheint dem Betrage nach, wie ein Blick auf Bild 2 lehrt, zu gering zu sein. Angemessener erscheint bei einer Temperatur von 656 K eine Lösungsenthalpie von $-11,8 \text{ kcal g-At.}^{-1}$ zu sein. Berücksichtigt man dies, dann resultieren Werte, die im nickelreichen Gebiet mit unseren lösungskalorimetrisch gewonnenen Bildungsenthalpien übereinstimmen. Auch bei mittleren Nickelgehalten wird die Diskrepanz geringer.

In Bild 3 sind die über EMK-Messungen mit der galvanischen Festkörperzelle (2) gewonnenen integralen freien Mischungsenthalpien fester Nickel-Gallium-

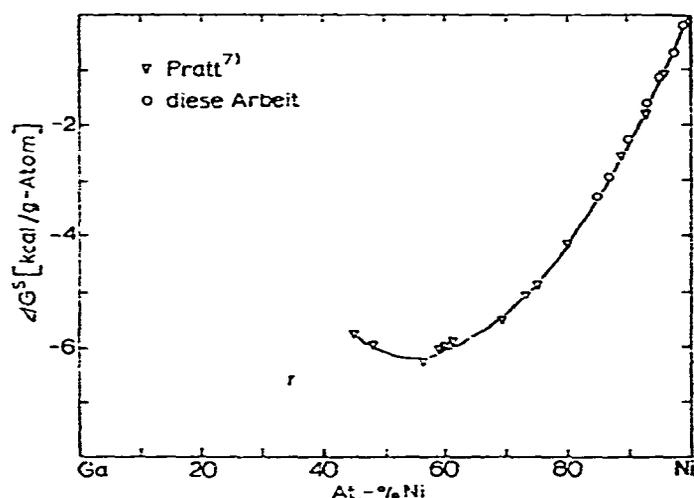


Bild 3. Integrale freie Bildungsenthalpien fester Nickel-Gallium-Legierungen bei 1100 K bezogen auf festes Nickel und festes Gallium als Ausgangsphasen der Legierungsbildung.

Legierungen mit den von Pratt et al.⁷ mitgeteilten ΔG^S -Werten verglichen. Es liegt eine gute Übereinstimmung vor.

Aus der Temperaturabhängigkeit der EMK der Festkörperzelle (2) ergeben sich Werte für die Bildungsenthalpien, die in Bild 1 mit eingezeichnet sind. Sie ordnen sich, wie bereits erwähnt, in den Gang der kalorimetrisch ermittelten ΔH^S -Werte mit der Konzentration ein. Schliesslich sind in bekannter Weise aus unseren kalorimetrisch ermittelten ΔH^S -Werten und den über die EMK-Messungen gewonnenen ΔG^S -Werten die Bildungsentropien ΔS^S ermittelt worden. Wie ein Blick auf Bild 4 lehrt, weisen die Bildungsentropien erhebliche negative Werte auf. Die unmittelbar aus der Temperaturabhängigkeit der EMK der Festkörperzelle (2) ermittelten und die von Pratt et al.⁷ in ähnlicher Weise gewonnenen Bildungsentropien zeigen generell den gleichen Verlauf, sind jedoch naturgemäss mit einem grösseren Fehler behaftet als die aus ΔG^S - und ΔH^S -Werten errechneten.

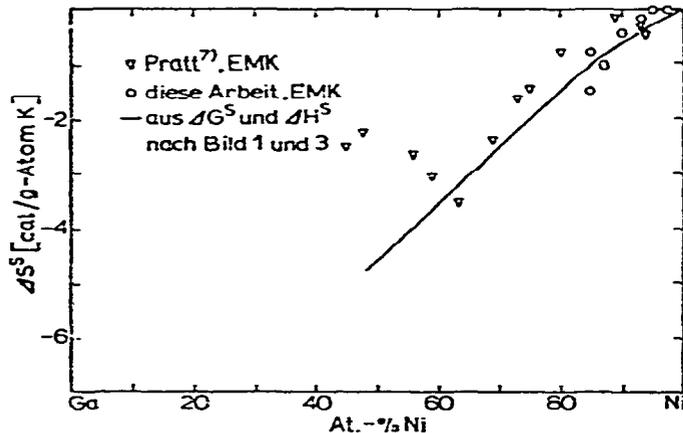


Bild 4. Bildungsentropien fester Nickel-Gallium-Legierungen bei 1100 K bezogen auf festes Nickel und festes Gallium als Ausgangsphasen der Legierungsbildung.

Mit Hilfe der quantitativen Differential-Thermoanalyse wurde schliesslich die Schmelzenthalpie einer Legierung mit 36 At.-% Ga bestimmt. Es ergab sich ein Wert von $\Delta H_{\text{Leg}}^f = 3,43 \text{ kcal g-At.}^{-1}$. Es sei bemerkt, dass der Messfehler hierbei erheblich ist. Er beträgt etwa 20% des Messwertes. Die Schmelzenthalpie ist mit der Differenz zwischen Bildungsenthalpie ΔH^S und Mischungsenthalpie ΔH^L folgendermassen verknüpft:

$$\Delta H_{\text{Leg}}^f = \Delta H^L - \Delta H^S + x_{\text{Ni}} \cdot \Delta H_{\text{Ni}}^f + x_{\text{Ga}} \cdot \Delta H_{\text{Ga}}^f \quad (4)$$

Mit den bekannten Werten für die Schmelzenthalpien der reinen Metalle Nickel und Gallium

$$\Delta H_{\text{Ni}}^f = 4,04 \text{ kcal g-At.}^{-1} \text{ (Lit. 15)}$$

$$\Delta H_{\text{Ga}}^f = 1,336 \text{ kcal g-At.}^{-1} \text{ (Lit. 3)}$$

folgt:

$$\Delta H^L - \Delta H^S = 0,28 \text{ kcal g-At.}^{-1}.$$

Diese geringe Differenz, die sich innerhalb der Fehlergrenzen von Null nicht unterscheidet, weist darauf hin, dass im System Nickel-Gallium, zumindest bei der diesbezüglich untersuchten Konzentration von 36 At.-% Ga, trotz der ungewöhnlich starken Verbindungstendenz die Bildungs- und Mischungsenthalpien nicht merklich verschieden sind.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Der Erörterung der erzielten Messergebnisse sei eine kurze Übersicht über das Zustandsdiagramm vorangestellt. Bild 5 gibt das Zustandsdiagramm Nickel-Gallium wieder. Es beruht auf Untersuchungen von Hellner¹⁶, Schubert und Mitarbeitern¹⁷⁻¹⁹ sowie von Pearson und Rimek²⁰. Der Nickel-Mischkristall ist bis

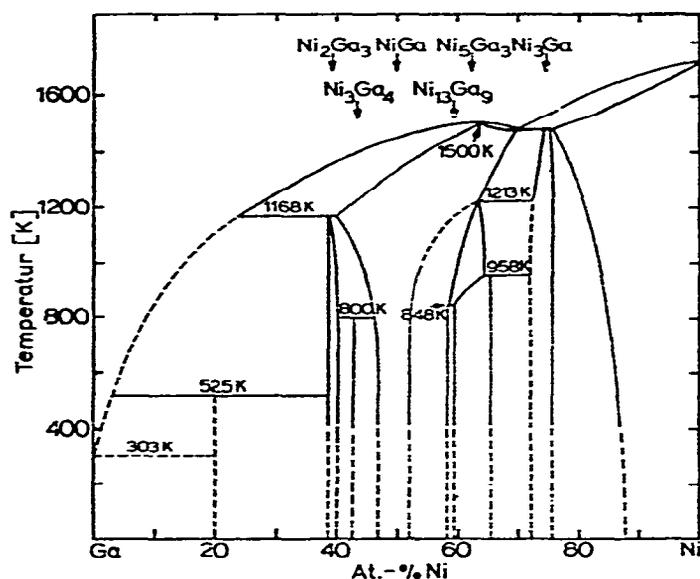


Bild 5. Zustandsdiagramm Nickel-Gallium nach¹⁴⁻¹⁸.

75,7 At.-% Ni (1483 K) existiert (kub.fz., ungeordnet). Die Phase Ni₃Ga ist isomorph mit Cu₃Au. Ni₅Ga₃ ist orthorhombisch^{16,18}. Ni₅Ga₂ und Ni₁₃Ga₉ sind NiAs-Phasen. Die Hochtemperaturphase Ni₅Ga₂ besitzt ein teilweise aufgefülltes NiAs-Gitter, die Tieftemperaturphase Ni₁₃Ga₉ hat eine Überstruktur. Der Homogenitätsgrenzenbereich der NiGa-Phase mit CsCl-Struktur ist bei Zimmertemperatur relativ schmal (47 bis 52 At.-% Ni), erweitert sich jedoch zu höheren Temperaturen erheblich (40 bis 69,6 At.-% Ni bei 1168 bzw. 1477 K). Die bei 801 K peritektoid entstehende Phase Ni₃Ga₄ hat eine Überstruktur des CsCl-Gitters. Sie kann dadurch beschrieben

werden, dass die Achse des CsCl-Gitters vervierfacht wird und man die als Folge der konstanten Valenzelektronenkonzentration von 1,5 entstehenden Leerstellen ordnet. Auch die Phase Ni_2Ga_3 wird als Überstruktur des CsCl-Typs gedeutet. Sie ist hexagonal vom Ni_2Al_3 -Typ. NiGa_4 wird schliesslich als γ -Messingtyp aufgefasst, bei dem viele Punktlagen nicht besetzt sind.

Obwohl die gewonnenen ΔH^S -Werte zum Teil zu verschiedenen Phasen gehören, kann durch sie, wie Bild 1 zeigt, im ΔH^S - x -Diagramm eine glatte Linie gelegt werden, ohne dass ein Messpunkt weiter von dieser ausgleichenden Kurve entfernt ist, als seinem Messfehler entspricht. Offensichtlich sind die hypothetischen Umwandlungsenthalpien von Strukturen benachbarter Phasen nicht grösser als etwa $0,5 \text{ kcal g-At.}^{-1}$.

Ein deutlicher Einfluss der Struktur der Komponenten auf die Bildungsenthalpien der Legierungen zeigt sich indessen, wenn die Bildungsenthalpien der Nickel-Gallium-Legierungen mit denen analoger Nickel-Aluminium-Legierungen verglichen werden. In Bild 6 sind die ΔH^S -Werte der Nickel-Mischkristalle dieser Systeme als Funktion der Konzentration dargestellt. Die mit eingezeichnete Differenz $\Delta\Delta H^S$ der Bildungsenthalpien ist proportional dem Galliumgehalt. Sie kann daher der Enthalpie zugeordnet werden, die aufzuwenden ist, um das orthorhombische Gallium in eine hypothetische kub.fz. Struktur, wie sie beim Aluminium vorliegt, umzuwandeln. Die Extrapolation der $\Delta\Delta H^S$ - x -Linie auf die Konzentration $x_{\text{Ni}} = 0$ liefert den Wert für die hypothetische Umwandlung eines g-Atoms Gallium: ΔH_{Ga}^U (orthorhombisch \rightarrow kub.fz.) = $6,5 \pm 3 \text{ kcal g-At.}^{-1}$. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmt dieser Wert mit demjenigen überein, der früher auf anderem Wege²¹ zu $\Delta H_{\text{Ga}}^U = 2 \pm 1 \text{ kcal g-At.}^{-1}$ ermittelt worden ist.

Es sei noch bemerkt, dass auch die $\Delta\Delta H^S$ -Werte für nickelärmere Legierungen nur wenig von der aus Bild 6 extrapolatorisch erhältlichen $\Delta\Delta H^S$ - x -Geraden im mittleren Konzentrationsbereich abweichen. Die Genauigkeit der vorliegenden

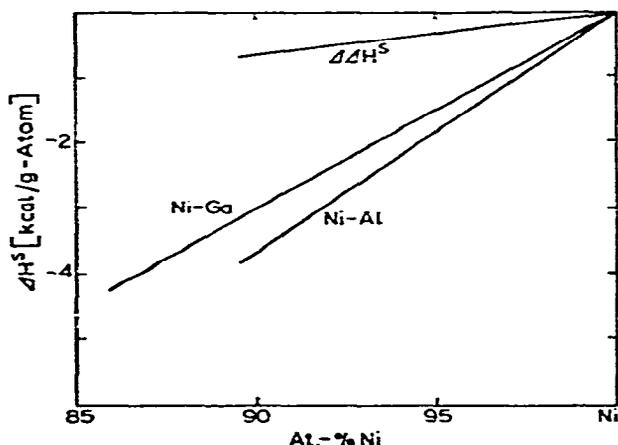


Bild 6. Zur Abschätzung der Enthalpieänderung bei der hypothetischen Phasenumwandlung $\text{Ga(orthorhombisch)} \rightleftharpoons \text{Ga(kub. fz.)}$. ΔH^S -Werte für Ni-Al-Mischkristalle nach⁹.

Grunddaten^{3,4,9} ist nicht hoch genug, um aus dieser Abweichung weitgehende Schlüsse ziehen zu können. Es liegt indessen nahe, dass insbesondere im mittleren Konzentrationsbereich die Bindungsverhältnisse im System Ni–Ga von denen im System Ni–Al deutlich abweichen. Die $\Delta\Delta H^S$ -Werte werden aber auch hier durch den Umwandlungsterm des Galliums dominierend bestimmt.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Bereitstellung von Forschungsmitteln.

LITERATUR

- 1 G. Schulze, *Z. Elektrochem.*, 43 (1939) 849.
- 2 B. Predel und H. Ruge, *Mater. Sci. Eng.*, 9 (1972) 141.
- 3 R. Hultgren, R. L. Orr und K. K. Kelly, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio 44073, 1973.
- 4 H. L. Lukas und E. Th. Henig, *Z. Metallk.*, 66 (1975) 98.
- 5 R. A. Rapp und F. Maak, *Acta Met.*, 10 (1962) 63.
- 6 *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio, 53rd ed., 1972.
- 7 J. N. Pratt, J. M. Bird und S. Martosudirdjo, *Thermodynamics of Alloys*, Final Technical Report, European Research Office, United States Army, London W. 1., England, Contract No. DAJA37-72-C-3034, March 1973.
- 8 H. Jacobi, D. Stöckel und H. L. Lukas, *Z. Metallk.*, 62 (1971) 305.
- 9 J. N. Pratt, A. W. Bryant und D. T. Underhill, *Thermodynamics of Alloys*, Final Technical Report, European Research Office, United States Army Contract No. DAJA37-70-C-0632, Jan. 1971.
- 10 A. W. Bryant und J. N. Pratt, Coll. Inst. du C.N.R.S. No. 201, *Thermochimie*, Marseille, 1972, p. 241.
- 11 J. Hertz, *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 262C (1966) 1652.
- 12 J. B. Darby, zitiert in J. N. Pratt, A. W. Bryant und D. T. Underhill, *Thermodynamics of Alloys*, Final Technical Report, European Research Office, United States Army, Contract No. DAJA37-70-C-0632, Jan. 1971.
- 13 R. A. Oriany und W. K. Murphy, *Acta Met.*, 8 (1960) 23.
- 14 R. C. King und O. J. Kleppa, *Acta Met.*, 12 (1964) 87.
- 15 O. Vollmer, R. Kohlhaas und M. Braun, *Z. Naturforsch.*, 21a (1966) 181.
- 16 H. Hellner, *Z. Metallk.*, 41 (1950) 480.
- 17 M. Ellner, S. Bhan und K. Schubert, *J. Less-Common Metals*, 19 (1969) 245.
- 18 M. Ellner, K.-J. Best, H. Jacobi und K. Schubert, *J. Less-Common Metals*, 19 (1969) 294.
- 19 S. Bhan und K. Schubert, *J. Less-Common Metals*, 17 (1969) 73.
- 20 W. B. Pearson und D. M. Rimek, *Can. J. Phys.*, 35 (1957) 1228.
- 21 B. Predel und D. W. Stein, *Acta Met.*, 20 (1972) 515.