

KALORIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN FESTEN LEGIERUNGEN DER SYSTEME EISEN-ANTIMON, KOBALT-ANTIMON UND NICKEL-ANTIMON

BRUNO PREDEL UND WOLFGANG VOGELBEIN

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

(Eingegangen am 2. Juni 1977)

ABSTRACT

In order to obtain the formation enthalpies of solid alloys in the Fe-Sb, Co-Sb and Ni-Sb systems a high-temperature calorimeter has been constructed. With this device, the solution enthalpies of the alloys and their components have been determined. The absolute values of the negative formation enthalpies which were calculated from the solution enthalpies increase within the series Fe-Sb → Co-Sb → Ni-Sb. The maximum values of the enthalpies of formation are: $\Delta H^B = -0.044$ kJ g-at.⁻¹ (at 57 at.-% Fe); $\Delta H^B = -27$ kJ g-at.⁻¹ (at 52 at.-% Co) and $\Delta H^B = -33$ kJ g-at.⁻¹ (at 51 at.-% Ni). These, for the most part highly negative, values are indicating that considerable non-metallic contributions to the bonding energies are existing in these systems. This leads to the formation of NiAs-phases in the central parts of the concentration ranges.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Erschliessung der Bildungsenthalpien fester Legierungen der Systeme Fe-Sb, Co-Sb und Ni-Sb wurde ein Hochtemperatur-Kalorimeter konstruiert, mit dem die Lösungsenthalpien der Mischphasen und der entsprechenden Komponenten ermittelt worden sind. Der aus den Lösungsenthalpien gewonnene Betrag der negativen Bildungsenthalpien nimmt in der Reihenfolge Fe-Sb → Co-Sb → Ni-Sb zu. Die Maximalwerte der Bildungsenthalpien sind $\Delta H^B = -0,044$ kJ g-At.⁻¹ für 57 At.-% Eisen, $\Delta H^B = -27$ kJ g-At.⁻¹ für 52 At.-% Kobalt und $\Delta H^B = -33$ kJ g-At.⁻¹ für 51 At.-% Nickel. Die zum Teil hohen negativen Werte weisen auf erhebliche nichtmetallische Bindungsanteile hin, die bei mittleren Konzentrationen zur Bildung einer Phase vom NiAs-Typ führen.

EINFÜHRUNG

Die Systeme Eisen-Antimon, Kobalt-Antimon und Nickel-Antimon sind

unter anderem charakterisiert dadurch, dass in ihnen Nickel-Arsenid-Phasen auftreten. Der NiAs-Typ gehört zu den häufigsten Strukturen intermetallischer Verbindungen. Trotz des einfachen Kristallbaus scheinen die Bindungsverhältnisse recht unübersichtlich zu sein. Es liegen offenbar — je nach den individuellen Gegebenheiten — mehr kovalente (Pearson¹, Dehlinger²) oder mehr ionische Bindungsanteile (Wever und Wintermann³) vor. Einige NiAs-Phasen sind Halbleiter (z.B. MnTe⁴).

Die Komponenten der NiAs-Phasen sind einerseits Übergangsmetalle und andererseits Hauptgruppenelemente (B-Metalle oder Nichtmetalle). Unter den Übergangsmetallen zeichnen sich dabei die Elemente Eisen, Kobalt und Nickel dadurch aus, dass ihre Atomradien nahezu gleich sind ($r_{\text{Fe}} = 1,274 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co}} = 1,252 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ni}} = 1,246 \text{ \AA}$) und dass auch die Paulingschen Elektronegativitäten sich praktisch nicht unterscheiden¹⁻⁸. Wenn diese Eigenschaften für die Energetik der Bildung von NiAs-Phasen allein massgeblich sind, ist zu erwarten, dass bei gleichbleibendem B-Metall-Partner eine Variation der 2. Komponente innerhalb der Gruppe der Eisenmetalle keine wesentliche Änderung der Bildungsenthalpie bedingt. Das scheint indessen nach den bisher in der Literatur vorliegenden Daten^{5, 6} nicht der Fall zu sein.

Kalorimetrische Untersuchungen der Bildungsenthalpien in den Systemen Fe-Sb, Co-Sb und Ni-Sb sind von Körber und Oelsen⁵ durchgeführt worden, und zwar sind "Bildungsenthalpien für den Gusszustand" ermittelt worden. Es wurde die gesamte Wärmetönung beim Vermischen der flüssigen Komponenten und der anschliessenden Erstarrung im Kalorimeter gemessen. Dabei besteht die Gefahr, dass der Endzustand der Gesamtreaktion nicht hinreichend definiert ist und zudem die Messunsicherheit erheblich sein kann.

Ferner haben Predel und Ruge⁶ die Bildungsenthalpie der stöchiometrischen Verbindung NiSb lösungskalorimetrisch ermittelt. Dabei wurde die Legierung von Zimmertemperatur in das auf 883 K im Kalorimeter gehaltene Zinnbad geworfen. Durch die notwendige Berücksichtigung des Wärmehalts zwischen Zimmertemperatur und Kalorimetertemperatur können merkliche Unsicherheiten in das Endergebnis eingebracht werden. Dies sollte bei den im folgenden beschriebenen Experimenten vermieden werden.

EXPERIMENTELLE HINWEISE

Die Bildungsenthalpien fester Legierungen der Systeme Fe-Sb, Co-Sb und Ni-Sb wurden über die Bestimmung der Lösungsenthalpien in flüssigem Zinn als Lösungsmittel ermittelt. Das für diesen Zweck konstruierte Hochtemperatur-Kalorimeter ist in Bild 1 wiedergegeben.

Der Korundtiegel mit dem Zinnbad ist in einem massiven zweiteiligen Block aus zunderfestem Stahl (Thermax) untergebracht. Die zu untersuchende feste Legierungsprobe fällt über eine Schleuse in den oberen Teil des Thermaxblocks und wird hier auf die Kalorimetertemperatur vorgeheizt. Erst wenn die Probe die Kalorimetertemperatur erreicht hat, wird sie in das Bad eingeworfen. Die dargestellte Kalorimeterkonstruktion erlaubt es, beliebig viele Proben nacheinander auf die Mess-

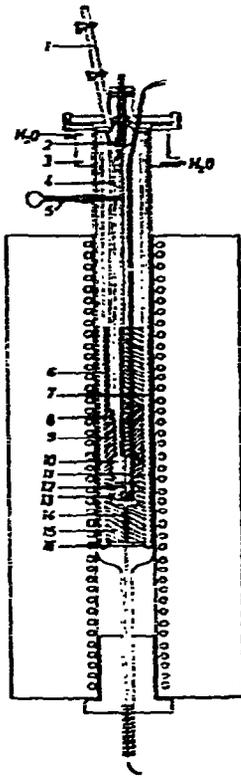


Bild 1. Aufbau des Kalorimeters. 1 = Probenschleuse; 2 = bewegliche Aufhängung des Blocks; 3 = Wasserkühlung; 4 = bewegliches Fallrohr; 5 = Schubstange zur Bewegung des Fallrohrs; 6 = obere Wärmeabschirmung aus Ergon; 7 = Haltestangen; 8 = schiefe Ebene; 9 = oberer Thermaxblock; 10 = Öffnung in 9 zur Aufnahme des Rührers während der Aufheiz- und Abkühlzeit; 11 = oberes Thermoelement mit bleigefülltem Schutzrohr; 12 = Rührer; 13 = Tiegel; 14 = unteres Thermoelement; 15 = unterer Thermaxblock; 16 = Halteschrauben.

temperatur vorzuwärmen und in das Bad einzuwerfen. Die Eichung erfolgte durch direktes Einwerfen von kleinen Proben aus festem Zinn von Zimmertemperatur in das Zinnbad. Die Temperaturdifferenz zwischen dem Zinnbad und dem Thermaxblock wird als Funktion der Zeit registriert. Die Fläche unter dem "thermischen Effekt" bei einer Lösungsreaktion ist ein Mass für die dabei auftretende Lösungsenthalpie. Zum raschen Konzentrationsausgleich im Bad wird während der Lösungsreaktion mechanisch gerührt.

Die Legierungen wurden aus Pulvern in evakuierten Quarzampullen zusammengesintert, um die Gefahr von Inhomogenitäten zu vermeiden, die beim Erstarren aus der Schmelze auftreten können, vor allem aber, um Verluste an Antimon durch Verdampfung zu unterbinden. Die Reinheit der eingesetzten pulverförmigen Metalle war: Eisen > 99,9% Fe; Kobalt > 99,9% Co, Nickel > 99,9% Ni und Antimon > 99,999% Sb. Da bei der Sinterung eine erhebliche Reaktionsenthalpie auftritt, wurden einige der antimonreichsten Legierungen bei 800 K gesintert. Alle Legierungen wurden mindestens 4 Wochen bei 1060 K homogenisiert.

ERPROBUNG DES HOCHTEMPERATUR-KALORIMETERS

Zur allgemeinen Erprobung und insbesondere zur Überprüfung des Kalorimeters auf systematische Fehler wurde die Lösungsenthalpie von festem Silber in flüssigem Zinn bestimmt. Die Lösungsenthalpie ΔH_i^L eines Metalls i ist mit der partiellen Mischungsenthalpie ΔH_i dieser Komponente in flüssigem Zinn verknüpft durch:

$$\Delta H_i^L = \lim_{x_i \rightarrow 0} \overline{\Delta H}_i \quad (1)$$

x_i bedeutet den Atombruch der Komponente i .

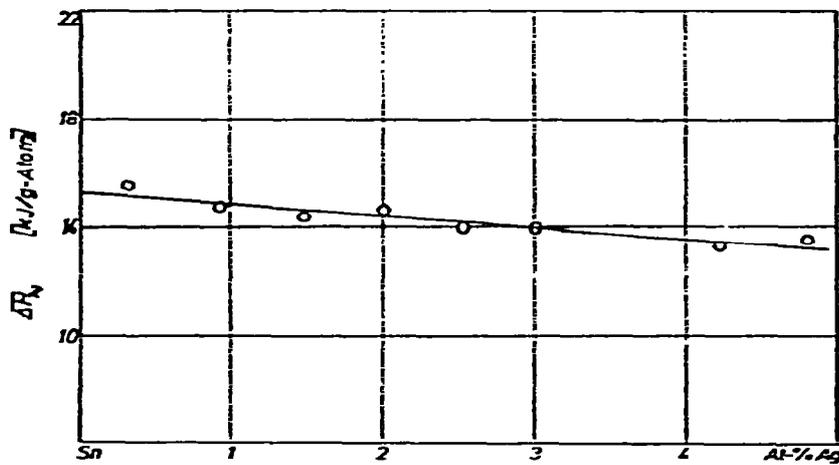


Bild 2. Partielle Mischungsenthalpien des festen Silbers in flüssigen Silber-Zinn-Legierungen bei 1087 K.

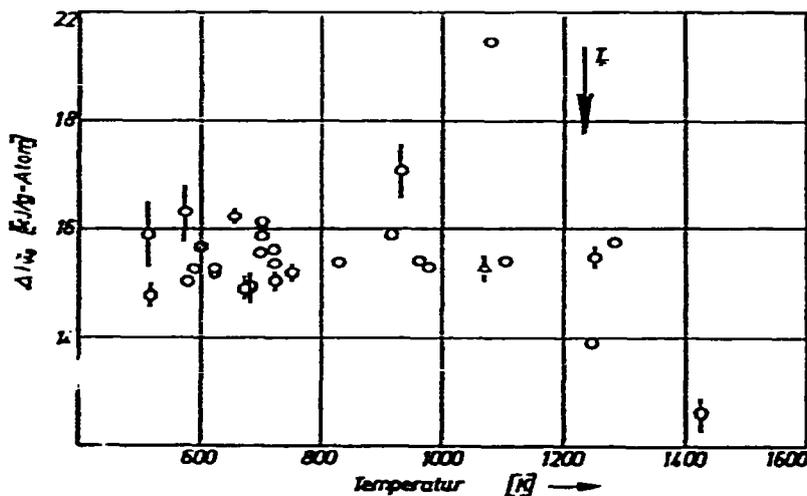


Bild 3. Lösungsenthalpien von festem Silber in flüssigem Zinn als Funktion der Temperatur. Δ , Diese Arbeit; \circ , zitiert nach de Boom⁷. T_s = Schmelztemperatur des Silbers.

Bild 2 gibt die für 1087 K gewonnenen partiellen Mischungsenthalpien des festen Silbers in flüssigen Silber-Zinn-Legierungen wieder. Die durch Extrapolation auf $x_i = 0$ gewonnene Lösungsenthalpie ist in Bild 3 dargestellt. In diesem Bild sind alle bisher bekannten, von de Boom⁷ gesammelten Werte für die Lösungsenthalpie des Silbers in flüssigem Zinn als Funktion der Temperatur wiedergegeben. Der von uns erhaltene Wert ordnet sich zwanglos ein.

LÖSUNGSENTHALPIEN DER REINEN ELEMENTE EISEN, KOBALT, NICKEL UND ANTIMON

Zur Bestimmung der Bildungsenthalpien ΔH^B der intermetallischen Verbindungen sind gemäss

$$\Delta H^B = [x_A \Delta H_A^L + (1 - x_A) \Delta H_B^L] - \Delta H_V^L \quad (2)$$

neben der Lösungsenthalpie der Verbindung, ΔH_V^L , naturgemäss noch die Lösungsenthalpien der reinen Komponenten, ΔH_A^L und ΔH_B^L erforderlich. Sie wurden analog wie die oben mitgeteilten Lösungsenthalpien des Silbers ermittelt. Es sei erwähnt, dass sich reines Eisen und einige Eisenlegierungen bei 1091 K und 1106 K relativ langsam in flüssigem Zinn lösen. Um die Lösungsgeschwindigkeit zu steigern, wurden die Proben stark zerkleinert oder — im Falle des reinen Eisens — zu einer 0,2 mm dicken Folie ausgewalzt und zu einem Knäuel zusammengewickelt. Aufgrund der Schwierigkeiten beim Lösungsvorgang konnten die Lösungsenthalpien von Eisen und Eisenlegierungen nicht mit gleich guter Genauigkeit ermittelt werden wie die entsprechenden Daten für die anderen untersuchten Legierungen und Reinmetalle.

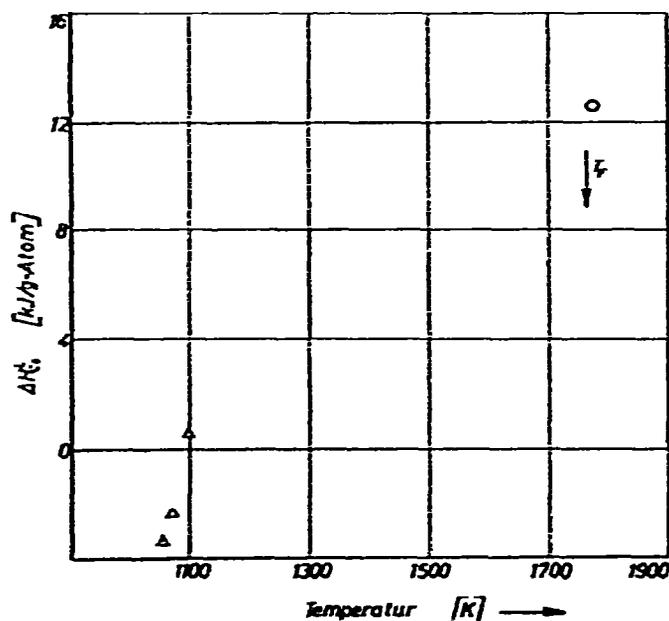


Bild 4. Lösungsenthalpien des festen Kobalts in flüssigem Zinn als Funktion der Temperatur. Δ , Diese Arbeit; O, Körber und Oelsen, zitiert nach de Boom⁷. T_f = Schmelztemperatur des Kobalts.

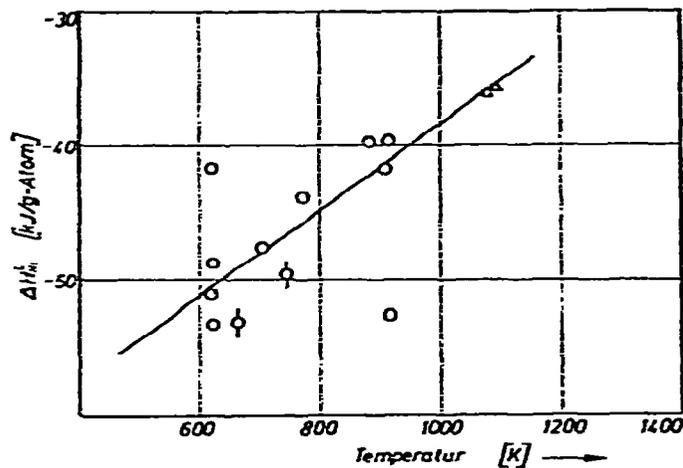


Bild 5. Lösungsenthalpien des festen Nickels in flüssigem Zinn als Funktion der Temperatur. Δ , Diese Arbeit; \circ , zitiert nach de Boom⁷.

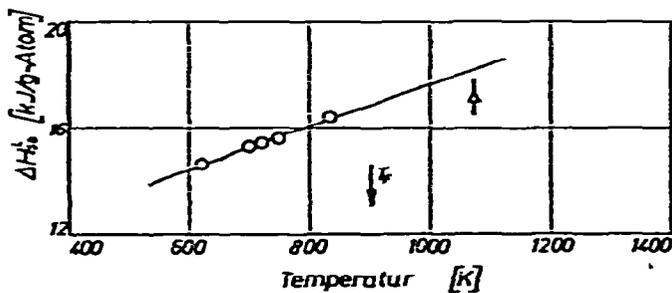


Bild 6. Lösungsenthalpien des festen Antimons in flüssigem Zinn als Funktion der Temperatur. Δ , Diese Arbeit; \circ , zitiert nach de Boom⁷. T_f = Schmelztemperatur des Antimons.

TABELLE I

LÖSUNGSENTHALPIEN FESTER METALLE IN FLÜSSIGEM ZINN

Metall	Temperatur (K)	Wärmeinhalt (J g-At. ⁻¹)	Lösungswärme (J g-At. ⁻¹)
Ag	1087	0	15244 ± 263
Sb	298/1068	21690	16964 ± 736
Fe	1090	0	38615 ± 832
Co	1054	0	- 3256 ± 452
	1068	0	- 2246 ± 312
	1093	0	422 ± 80
Ni	1078	0	-36289 ± 357
	298/1093	25163	-35915 ± 522

TABELLE 2

GEMESSENE BILDUNGSENTHALPIEN IM SYSTEM EISEN-ANTIMON

Eisen (At.-%)	Gemessener Effekt (J g-At. ⁻¹)	Wärme- inhalt (J g-At. ⁻¹)	Lösungs- enthalpie (J g-At. ⁻¹)	Bildungsenthalpie	
				(J g-At. ⁻¹)	(cal g-At. ⁻¹)
55	25873 ± 1265	—	25873	2999 ± 1385	717 ± 331
57	29349 ± 1094	—	29349	-44 ± 1234	-10 ± 295

TABELLE 3

GEMESSENE BILDUNGSENTHALPIEN IM SYSTEM KOBALT-ANTIMON

Kobalt (At.-%)	Gemessener Effekt (J g-At. ⁻¹)	Wärme- inhalt (J g-At. ⁻¹)	Lösungs- enthalpie (J g-At. ⁻¹)	Bildungsenthalpie	
				(J g-At. ⁻¹)	(cal g-At. ⁻¹)
34	37813 ± 1119	—	37813	-27435 ± 1221	-6557 ± 292
52	33650 ± 4809	—	33650	-26759 ± 4823	-6396 ± 1153
54	31577 ± 1603	—	31577	-25073 ± 1640	-5993 ± 329
56	21984 ± 2067	—	21984	-15868 ± 2094	-3792 ± 500
94	124 ± 296	—	124	-1369 ± 332	-327 ± 79
96	-133 ± 164	—	-133	-1499 ± 221	-358 ± 53
98	-1714 ± 264	—	-1714	-306 ± 303	-73 ± 73

TABELLE 4

GEMESSENE BILDUNGSENTHALPIEN IM SYSTEM NICKEL-ANTIMON

Nickel (At.-%)	Gemessener Effekt (J g-At. ⁻¹)	Wärme- inhalt (J g-At. ⁻¹)	Lösungs- enthalpie (J g-At. ⁻¹)	Bildungsenthalpie	
				(J g-At. ⁻¹)	(cal g-At. ⁻¹)
49	23409 ± 269	—	23409	-32543 ± 494	-7778 ± 118
51	23108 ± 424	—	23108	-33308 ± 586	-7961 ± 140
53	20033 ± 615	—	20033	-31298 ± 731	-7429 ± 175
55	19668 ± 270	—	19668	-31998 ± 470	-7648 ± 112
71	-113 ± 5	—	-113	-20739 ± 331	-4957 ± 79
73	-1958 ± 155	—	-1958	-19959 ± 363	-4770 ± 87
75	-4742 ± 542	—	-4742	-18240 ± 632	-4360 ± 151
92	-23342 ± 400	—	-23342	-8695 ± 521	-2078 ± 124
94	-25457 ± 396	—	-25457	-7645 ± 521	-1827 ± 125
96	-25044 ± 229	—	-25044	-9124 ± 413	-2181 ± 99
98	-26685 ± 567	—	-26685	-8548 ± 666	-2043 ± 159

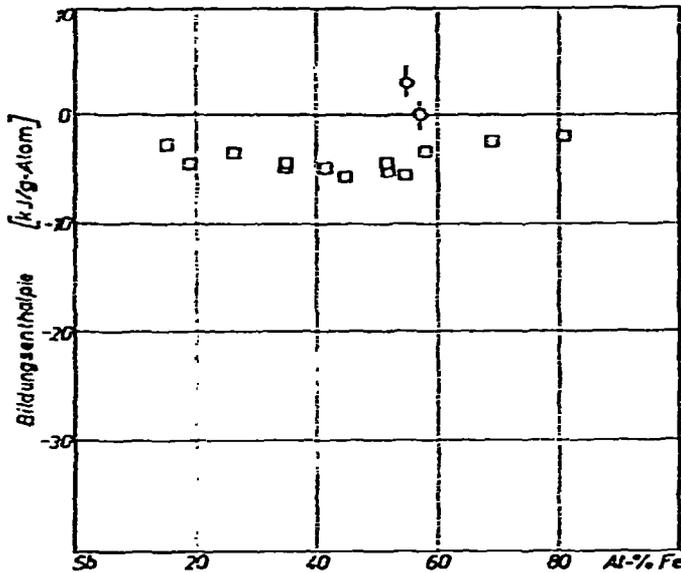


Bild 7. Bildungsenthalpien im System Eisen-Antimon. O, Diese Arbeit; □, Körber und Oelsen⁵.

Die ermittelten Lösungsenthalpien der festen Metalle Antimon, Eisen, Kobalt und Nickel sind gemeinsam mit den von de Boom⁷ gesammelten ΔH^L -Werten in den Bildern 4–6 wiedergegeben und in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie fügen sich in die Summe der Ergebnisse früherer Arbeiten ein — soweit Vergleichswerte in der Literatur vorliegen. Für die Lösungsenthalpie des Eisens in flüssigem Zinn sind keine Literaturangaben bekannt.

BILDUNGSENTHALPIEN VON FESTEN PHASEN DER BINÄREN SYSTEME DES ANTIMONS MIT EISEN, KOBALT BZW. NICKEL

Die gemäss Gl. (2) aus den experimentellen Daten gewonnenen Bildungsenthalpien (ΔH^B) sind in Tabelle 2–4 zusammengefasst und in Bilder 7–9 mit den in der Literatur vorliegenden ΔH^B -Werten verglichen.

Im System Ni-Sb stimmen die von uns erzielten Bildungsenthalpien mit den von Körber und Oelsen⁵ mitgeteilten gut überein. Weniger gut ist indessen die Übereinstimmung in den Systemen Fe-Sb und Co-Sb. Dabei ist kein systematischer Gang der Diskrepanz zu erkennen. Die bereits oben erwähnten Schwierigkeiten bei der von Predel und Ruge⁶ durchgeführten Ermittlung der Bildungsenthalpien der Verbindung NiSb dürften ferner für die Abweichung des von diesen Autoren mitgeteilten ΔH^B -Wertes von unseren Ergebnissen verantwortlich sein.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Zur einfachen Orientierung über die Lage der untersuchten Legierungen in den einzelnen Phasenbereichen sind in Bilder 10–12 die jeweiligen Zustandsdiagramme^{8–10}

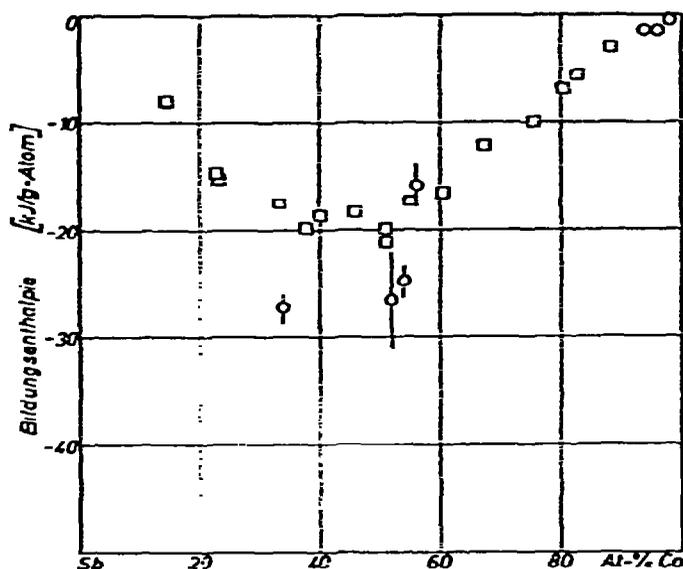


Bild 8. Bildungsenthalpien im System Kobalt-Antimon. O, Diese Arbeit; □, Körber und Oelsen⁵.

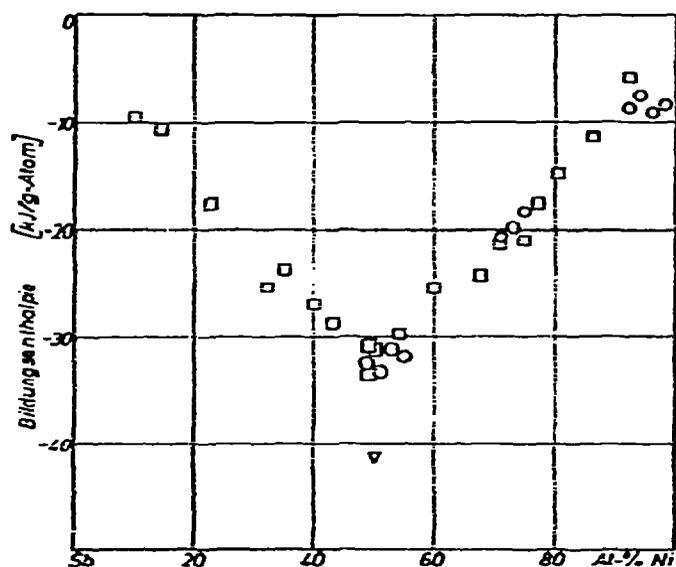
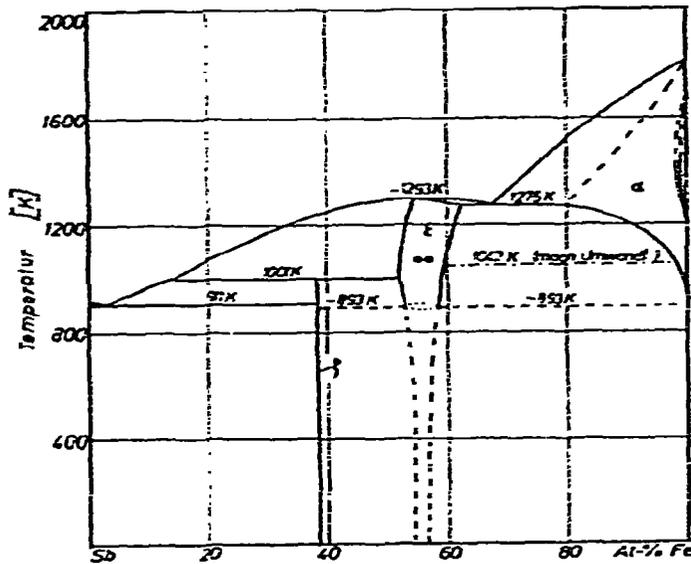
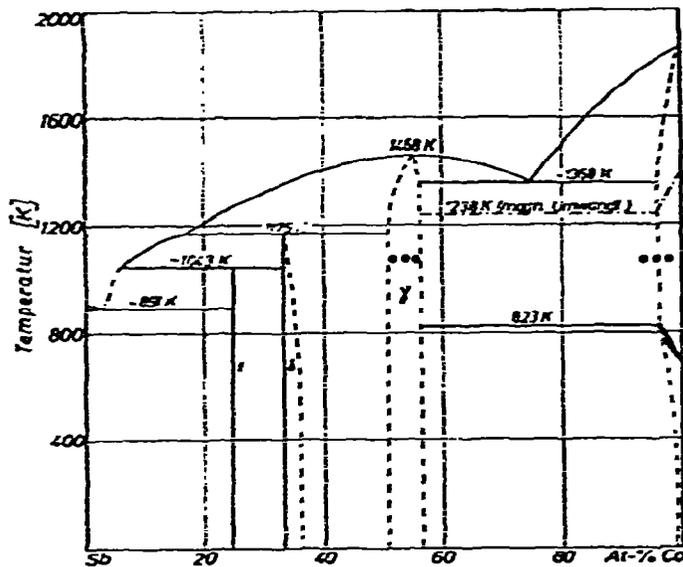


Bild 9. Bildungsenthalpien im System Nickel-Antimon. O, Diese Arbeit; ▽, Predel und Ruge⁶; □, Körber und Oelsen⁵.

wiedergegeben, in denen auch die Konzentrationen und Lösungstemperaturen der interessierenden Proben eingezeichnet sind.

Die Gesamtheit der vorliegenden Ergebnisse deutet an, dass in allen drei hier untersuchten Systemen die maximale Bildungsenthalpie im Konzentrationsbereich um $x = 0,5$ liegt. Der Betrag des Maximalwertes nimmt vom System Fe-Sb über das System Co-Sb zum System Ni-Sb erheblich zu.

Bild 10. Zustandsdiagramm Eisen-Antimon⁶ und untersuchte Legierungen (●).Bild 11. Zustandsdiagramm Kobalt-Antimon⁸ und untersuchte Legierungen (●).

Die weitgehend dreieckförmige Gestalt der ΔH^B - x -Kurve im System Ni-Sb ist insofern bemerkenswert, als die drei bei der Versuchstemperatur von 1060 K existierenden festen Phasen recht unterschiedliche Kristallstrukturen aufweisen. Die Ni-Mischkristalle sind kubisch-flächenzentriert, die Phase um 50 At.-% Ni ist vom NiAs-Typ¹¹ und die mit β bezeichnete Hochtemperaturphase wurde hexagonal indiziert¹². Dennoch ordnen sich die ΔH^B -Werte dieser Phasen innerhalb der Streuungen der Messpunkte auf einer Geraden an. Das deutet darauf hin, dass die unterschiedlichen

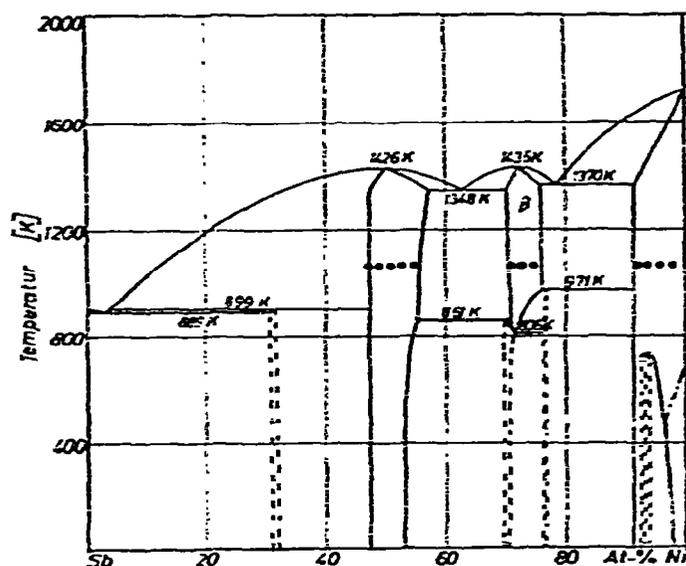


Bild 12. Zustandsdiagramm Nickel-Antimon⁸ und untersuchte Legierungen (●).

Strukturen hier keinen wesentlichen Einfluss auf die Energetik der Legierungsbildung haben. Analoges gilt für die Systeme Fe-Sb und Co-Sb.

Zweifellos sind die sehr erheblichen Bindungsstärken, die sich beim NiSb in der grossen Bildungsenthalpie von $\Delta H^B = -33,3 \text{ kJ g-At.}^{-1}$ bemerkbar machen, durch beträchtliche nichtmetallische Bindungsanteile bedingt. Sie nehmen offensichtlich in der Reihenfolge der Systeme Ni-Sb \rightarrow Co-Sb \rightarrow Fe-Sb ab und bewirken, dass bei der äquiatomaren Zusammensetzung eine maximale Stabilität der festen Legierungen gegeben ist. Hier liegt in allen Systemen eine Phase vom NiAs-Typ vor. Offensichtlich prägen die nichtmetallischen Bindungsanteile, die den Aufbau der NiAs-Struktur bei mittleren Konzentrationen bedingen, in groben Zügen auch die Energetik der übrigen festen Phasen des betreffenden Systems.

LITERATUR

- 1 W. B. Pearson, *Can. J. Phys.*, 35 (1957) 886.
- 2 U. Dehlinger, *Z. Metallk.*, 60 (1969) 8.
- 3 H. Wever und G. Wintermann, *Z. Metallk.*, 52 (1961) 329.
- 4 E. Teatum, K. Gschneidner and J. Waber, LA-2345, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., 1960.
- 5 F. Körber und W. Oelsen, *Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. Eisenforsch. Dusseldorf*, 19 (1937) 209.
- 6 P. Predel und H. Ruge, *Thermochim. Acta*, 3 (1972) 411.
- 7 R. Boom, *Heats of Solution of Metals in Liquid Tin, A Survey of Literature*, Universität von Amsterdam, 1974.
- 8 M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, Toronto, London, 1958.
- 9 R. P. Elliott, *Constitution of Binary Alloys, First Supplement*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- 10 F. A. Shunk, *Constitution of Binary Alloys, Second Supplement*, McGraw-Hill, New York, 1969.
- 11 U. Fürst und F. Halla, *Z. Phys. Chem.*, B40 (1938) 285.
- 12 L. A. Panteleimonov, A. Yu. Khanna, I. G. Sokolova und T. I. Fedoseeva, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. II; Khim.*, 19 (1964) 69.