

THERMODYNAMISCHE UNTERSUCHUNG DES SYSTEMS GOLD–NICKEL

BRUNO PREDEL UND ERNST ZEHNPFUND

Institut für Metallforschung der Universität Münster, Westfalen (B.R.D.)

(Eingegangen den 28. Juni 1973)

ABSTRACT

The enthalpies of solution of solid nickel in liquid gold at 1110°C in the concentration range between 0 and 42.2 at. % nickel were determined with the aid of a high temperature calorimeter. The enthalpies of solution of gold–nickel solid solutions of the entire concentration range in liquid copper were determined in like manner. From the experimental results the enthalpies of mixing of the liquid and solid gold–nickel solutions could be obtained. An evaluation of the melting equilibria provided the excess entropies and the free enthalpies of mixing of the liquid alloys. Besides the change of the interatomic attraction on alloy formation, the marked difference in atomic radii of the components in the gold–nickel system is of considerable influence on the thermodynamic properties of both the solid and the liquid alloys. This is shown in a discussion.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe eines Hochtemperaturkalorimeters wurden die Lösungsenthalpien von festem Nickel in flüssigem Gold bei 1110°C im Konzentrationsbereich zwischen 0 und 42,2 At.-% Nickel bestimmt. Desgleichen wurden die Lösungsenthalpien von Gold–Nickel-Mischkristallen des gesamten Konzentrationsbereichs in flüssigem Kupfer bei 1110°C ermittelt. Aus den experimentellen Ergebnissen konnten die Mischungsenthalpien der flüssigen und festen Gold–Nickel-Lösungen gewonnen werden. Eine Auswertung der Schmelzgleichgewichte lieferte die Überschussentropie und die freien Mischungsenthalpien der flüssigen Legierungen. Ausser durch die Änderung der zwischenatomaren Wechselwirkungen bei der Legierungsbildung ist, wie in einer diesbezüglichen Erörterung gezeigt werden konnte, im System Gold–Nickel die merkliche Atomradiendifferenz der Komponenten von erheblichem Einfluss auf die thermodynamischen Eigenschaften sowohl der festen als auch der flüssigen Legierungen.

EINFÜHRUNG

Im Hinblick auf die von Münster und Sagel¹ sowie von Flinn et al.² aufgeworfene Frage nach einer Nahordnung in Au–Ni-Mischkristallen ist dieses System

bereits oft Gegenstand thermodynamischer Untersuchungen gewesen. Die thermodynamischen Aktivitäten sind von Seigle et al.³ sowie von Sellars und Maak⁴ aus der EMK geeigneter galvanischer Zellen ermittelt worden. Kalorimetrische Bestimmungen der Mischungsenthalpien der Mischkristalle sind durchgeführt worden von Day und Hultgren⁵ sowie von Oriani und Murphy⁶. Die Untersuchung der letztgenannten Autoren beschränkte sich auf relativ enge Konzentrationsbereiche in der Nähe der reinen Komponenten. Für flüssige Au–Ni-Legierungen liegen Mischungsenthalpien von Oriani und Murphy⁷ vor. Eine Überprüfung der thermodynamischen Eigenschaften unter Einschluss der in den bekannten Schmelzgleichgewichten enthaltenen Informationen liess eine erneute Bestimmung der Mischungsenthalpien flüssiger und fester Au–Ni-Lösungen als nützlich erscheinen.

EXPERIMENTELLE HINWEISE

Zur Ermittlung der Mischungsenthalpien flüssiger und fester Gold–Nickel-Lösungen wurde ein Kalorimeter eingesetzt, das Messungen bis 1150°C ermöglicht. Das Messprinzip und die Durchführung der Experimente sind im wesentlichen in einer früheren Publikation beschrieben⁸. Aufgrund der Begrenzung der Messtemperatur auf Werte unterhalb 1150°C waren nur die Mischungsenthalpien im goldreichen Teil des Systems der experimentellen Untersuchung zugänglich. Zudem war es infolge des hohen Schmelzpunktes von Nickel nicht möglich, die Mischungsenthalpien der flüssigen Legierungen direkt zu messen; sie wurden aus der Wärmetönung beim Auflösen des festen Nickels in flüssigem Gold erschlossen. Bei der Durchführung des Experiments wurde Nickel wenig oberhalb der Goldschmelze im Kalorimeter gehalten, bis Temperaturengleich zwischen den zu vermischenden Komponenten eingetreten war. Erst dann wurde unter gleichzeitigem Rühren der Schmelze der Lösungsvorgang durchgeführt. Die Kalorimetertemperatur betrug in allen Fällen 1110°C. Als Schutzgas diente Argon.

Im Anschluss an den Lösungsvorgang erfolgte die Eichung in der bereits früher beschriebenen Weise⁸. Der Eicheffekt wurde durch Einwerfen von Silber von 20°C in das Kalorimeter erzeugt. Die zur Auswertung erforderlichen Werte für den Wärmeinhalt und die Schmelzenthalpie des Silbers wurden dem Tabellenwerk von Hultgren und Mitarb.⁹ entnommen.

Nach dem ersten Mess- und Eichvorgang bei niedrigem Nickelgehalt wurde in einem zweiten Schritt nochmals eine bestimmte Nickelmenge aufgelöst und aus dem dabei auftretenden Wärmeeffekt und dem vorausgegangenen Messwert die Lösungsenthalpie für die nun vorliegende Legierungskonzentration ermittelt. In dieser Weise wurde so weit fortgefahren, bis eine Legierungskonzentration erreicht war, bei der bei der Versuchstemperatur von 1110°C Erstarrung zu erwarten war und die Lösungsgeschwindigkeit sehr gering wurde. In einem Versuchsgang konnten so die Mischungsenthalpien des gesamten bei 1110°C flüssigen Legierungsbereichs des Systems Gold–Nickel erschlossen werden.

Die Mischungsenthalpien der Gold–Nickel-Mischkristalle wurden bestimmt

aus der Lösungsenthalpie beim Auflösen der betreffenden Legierungen in flüssigem Kupfer bei 1110°C. Die Konzentration der Legierungskomponenten im Kupferbad, in dem die Auflösung der Legierungen im Kalorimeter erfolgte, blieb stets unter 1,5 At.-%, so dass die Gültigkeit der für unendliche Verdünnung üblichen Gesetzmässigkeiten angenommen werden kann. Aus den gemessenen Lösungsenthalpien resultieren die Mischungsenthalpien ΔH^S nach Abzug der Lösungsenthalpien der unvermischten Komponenten im flüssigen Kupfer bei derselben Temperatur.

Da die meisten der untersuchten Gold-Nickel-Legierungen unterhalb 1110°C schmelzen, wurden die Proben von 20°C aus in das Kalorimeter eingebracht. Im Vergleich zu dem Vorgehen bei der Bestimmung der Mischungsenthalpien der flüssigen Legierungen wird dadurch die Messunsicherheit etwas erhöht, da infolge des im Messeffekt enthaltenen grossen Wärmeinhalts der Probe zwischen Messtemperatur und 20°C die Mischungsenthalpie als relativ kleine Differenz zweier grosser Wärmeeffekte resultiert.

Die zu untersuchenden Mischkristalle wurden unter Wasserstoff erschmolzen, die Legierungen durch hinreichend langes Tempern (28 Tage bei 880°C) homogenisiert und anschliessend in Wasser abgeschreckt.

Die Reinheit der eingesetzten Metalle war: Gold mit 99,999% Au und Nickel mit 99,99% Ni. Als Badflüssigkeit im Kalorimeter bei der Bestimmung der Mischungsenthalpien der Gold-Nickel-Mischkristalle diente geschmolzenes Elektrolyt-Kupfer. Der von uns experimentell gewonnene, für die Ermittlung der Mischungsenthalpien der Mischkristalle benötigte Wert für die Summe ΔH^* aus Wärmeinhalt zwischen 20 und 1110°C und der Lösungsenthalpie von Gold und Nickel in flüssigem Kupfer bei 1100°C betragen: $\Delta H_{Ni}^* = 11760 \text{ cal g-Atom}^{-1}$ und $\Delta H_{Au}^* = 3540 \text{ cal g-Atom}^{-1}$. Der zur Ermittlung der Mischungsenthalpie der flüssigen Legierungen erforderliche Wert für die Schmelzenthalpie des Nickels bei 1110°C wurde aus Angaben von Hultgren et al.⁹ und neueren Messergebnissen von Braun et al.¹⁰ erschlossen. Er beträgt: $\Delta H_{1110^\circ\text{C}}^f = 4040 \text{ cal g-Atom}^{-1}$.

EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Die Mischungsenthalpien der Mischkristalle des Systems Gold-Nickel wurden im gesamten Konzentrationsbereich bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 grafisch dargestellt. Mit eingezeichnet sind die ebenfalls aus lösungskalorimetrischen Untersuchungen von Day und Hultgren⁵ und ähnlichen Untersuchungen von Oriani und Murphy⁶ gewonnenen ΔH^S -Werte. Unsere Ergebnisse stimmen mit den Literaturdaten gut überein.

Die Mischungsenthalpien flüssiger Gold-Nickel-Legierungen wurden von uns im Bereich von 0 bis 42,2 At.-% Ni ermittelt. Sie sind gemeinsam mit den von Hultgren und Mitarb.⁹ angegebenen, auf Messungen von Oriani und Murphy⁷ basierenden Werten in Abb. 2 als Funktion der Konzentration dargestellt. Auch hier liegt eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen vor. Es sei noch

erwähnt, dass die kalorimetrisch gewonnenen ΔH^L -Werte auch mit Ergebnissen in Einklang sind, die in neuester Zeit von Neckel et al.¹¹ bei massenspektrografischen Untersuchungen an flüssigen Au–Ni-Legierungen gewonnen worden sind.

Aus den integralen Mischungsenthalpien sind in bekannter Weise die partiellen Grössen der beiden Komponenten berechnet worden. Die resultierenden Werte sind in Abb. 1 bzw. in Abb. 2 mit eingezeichnet.

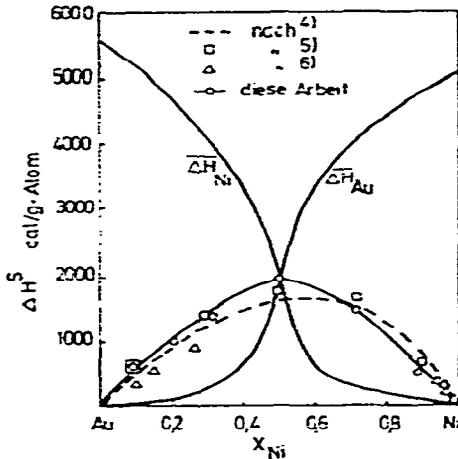


Abb. 1. Mischungsenthalpien von Au–Ni-Mischkristallen.

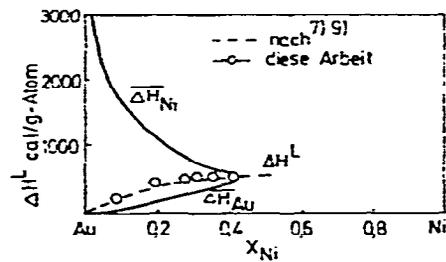


Abb. 2. Mischungsenthalpien flüssiger Au–Ni-Legierungen.

THERMODYNAMISCHE AUSWERTUNG

Aus Gleichgewichtsmessungen nach der EMK-Methode sind die freien Mischungsenthalpien der Gold–Nickel-Mischkristalle bekannt⁴, so dass mit den kalorimetrisch gewonnenen ΔH^S -Werten unmittelbar auch die Überschussentropien gegeben sind. Entsprechende Gleichgewichtsmessungen an flüssigen Gold–Nickel-Lösungen sind bisher nicht durchgeführt worden. Bei Kenntnis der thermodynamischen Daten der Mischkristalle können indessen anhand der Schmelzgleichgewichte unter Zuhilfenahme der ΔH^L -Werte die übrigen thermodynamischen Zustandsgrössen geschmolzener Gold–Nickel-Legierungen gewonnen werden.

Aufgrund der Gegebenheit, dass auf der Goldseite des Systems Gold–Nickel Solidus- und Liquidus-Temperaturen bei vorgegebener Konzentration relativ kleine Differenzen aufweisen¹², kann zunächst die Schmelzentropie der Mischkristalle, ΔS_{Lc}^f , näherungsweise ermittelt werden gemäss:

$$\Delta S_{Lc}^f = \frac{\Delta H_{Lc}^f}{T_{Lc}^f} \quad (1)$$

Dabei bedeuten ΔH_{Lc}^f die Schmelzenthalpie der betrachteten Legierung und T_{Lc}^f den arithmetischen Mittelwert aus der Solidus und Liquidus-Temperatur bei der vorge-

gegebenen Konzentration. Ferner gelten folgende Beziehungen:

$$\Delta S_{\text{Leg}}^f = \Delta S^{\text{ex,L}} - \Delta S^{\text{ex,S}} + X_{\text{Ni}} \Delta S_{\text{Ni}}^f + X_{\text{Au}} \Delta S_{\text{Au}}^f \quad (2)$$

$$\Delta S = \Delta S^{\text{ex}} - \Delta S^{\text{id}} \quad (3)$$

$$\Delta S^{\text{id}} = -R [X_{\text{Ni}} \ln X_{\text{Ni}} + X_{\text{Au}} \ln X_{\text{Au}}] \quad (4)$$

$$\Delta H_{\text{Leg}}^f = \Delta H^L - \Delta H^S + X_{\text{Ni}} \Delta H_{\text{Ni}}^f + X_{\text{Au}} \Delta H_{\text{Au}}^f \quad (5)$$

Aus den Gl. (2) bis (5) folgt:

$$\begin{aligned} \Delta S^{\text{ex,L}} = & \Delta S^{\text{ex,S}} - X_{\text{Ni}} \Delta S_{\text{Ni}}^f - X_{\text{Au}} \Delta S_{\text{Au}}^f + \\ & + \frac{1}{T_{\text{Leg}}^f} [X_{\text{Ni}} \Delta H_{\text{Ni}}^f + X_{\text{Au}} \Delta H_{\text{Au}}^f + \Delta H^L - \Delta H^S] \end{aligned} \quad (6)$$

Es bedeuten ΔS^{ex} die Überschussentropie und X den Molenbruch der bezeichneten Komponente. L und S kennzeichnen den flüssigen bzw. den festen Zustand.

Bei der Auswertung der von Hansen und Anderko¹² angegebenen Schmelzgleichgewichte wurden für die Schmelzentropien und die Schmelzenthalpien der Komponenten folgende Daten eingesetzt¹⁰: $\Delta S_{\text{Ni}}^f = 2,34 \text{ cal g-Atom}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\Delta S_{\text{Au}}^f = 2,21 \text{ cal g-Atom}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\Delta H_{\text{Ni}}^f = 4040 \text{ cal g-Atom}^{-1}$; $\Delta H_{\text{Au}}^f = 3034 \text{ cal g-Atom}^{-1}$.

Die im Konzentrationsbereich zwischen 10 und 42 At.-% Nickel erhaltenen ΔS^{ex} -Werte sind in Abb. 3 gemeinsam mit den Überschussentropien der Mischkristalle als Funktion der Konzentration dargestellt. Sowohl feste als auch flüssige Gold-Nickel-Lösungen weisen positive Abweichungen von der idealen Mischungsentropie auf, und zwar im festen Zustand merklich grössere als im flüssigen. Abbildung 4 gibt schliesslich die gemäss der Helmholtz-Gibbsschen Gleichung resultierenden integralen freien Mischungsenthalpien flüssiger Gold-Nickel-Legierungen wieder.

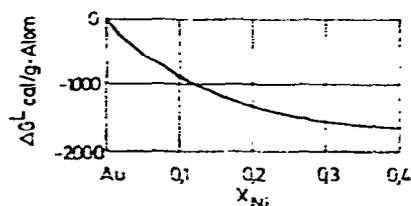
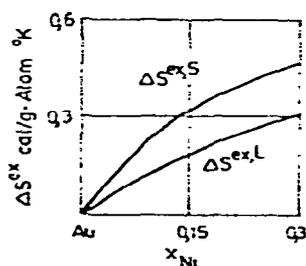


Abb. 3. Integrale Überschussentropien flüssiger und fester Au-Ni-Legierungen.

Abb. 4. Integrale freie Mischungsenthalpien flüssiger Au-Ni-Legierungen.

ERÖRTERUNG DER ERGEBNISSE

Bei der Bildung einer Legierung aus ihren Komponenten ändern sich bekanntlich in der Regel die zwischenatomaren Wechselwirkungskräfte. Sind ferner die Atom-

radien der Komponenten eines Substitutionsmischkristalls nicht gleich gross, so ist mit einer Gitterverzerrung zu rechnen, die einen Aufwand an Energie bei der Bildung dieser festen Lösung bedeutet. Schliesslich können noch strukturelle Differenzen zwischen Komponenten und Legierung von Einfluss auf die Energetik der Mischphasenbildung sein. Im vorliegenden Fall der Gold-Nickel-Mischkristalle entfällt dieser letztere Effekt. Es ist hier lediglich mit einem Zusammenspiel von Bindungs- und Verzerrungseinfluss zu rechnen. Die Atomvolumina von Gold und Nickel unterscheiden sich erheblich (35% bei 20°C). Es ist daher verständlich, dass in diesem System hohe positive ΔH^S -Werte auftreten und eine Mischungslücke bei tiefen Temperaturen vorliegt.

Die Gitterverzerrungsenergie kann gemäss folgender Beziehung¹³ abgeschätzt werden:

$$\Delta H_V = T_A \frac{\alpha_A}{\kappa_A} (V_A - V_B) X_A^2 X_B + T_B \frac{\alpha_B}{\kappa_B} (V_B - V_A) X_A X_B^2, \quad (7)$$

wobei $T_{A/B} = 0,4 T_S$, T_S = Schmelztemperatur in K, α = thermischer Ausdehnungskoeffizient und κ = Kompressibilität bedeuten.

Anhand der in der Literatur vorliegenden Werte für α und κ errechnet sich die maximale Verzerrungsenergie im Legierungssystem Gold-Nickel bei hohen Temperaturen zu $\Delta H_V = 954 \text{ cal g-Atom}^{-1}$. Daraus ist ersichtlich, dass die Gitterverzerrung zumindest einen erheblichen Einfluss auf die thermodynamischen Grössen dieses Systems hat.

Daneben ist zweifellos auch ein merklicher Bindungsanteil vorhanden. Das wird nahegelegt einmal durch die beträchtliche Differenz in den Elektronegativitäten nach Pauling ($\Delta\epsilon = 0,6$) und weiterhin dadurch, dass das nicht abgeschlossene $3d$ -Band des Nickels bei Zusatz von Gold durch die freien Elektronen des $6s$ -Bandes des Goldes aufgefüllt werden kann⁴. Der hierdurch auftretende negative Beitrag zur Mischungsenthalpie sollte auf der goldreichen Seite und der nickelreichen Seite unterschiedlich sein, da es als erwiesen gilt, dass bei der Konzentration von 30 At.-% Ni das $3d$ -Band des Nickels vollständig aufgefüllt ist⁴. Ein Elektronenübergang dieser Art könnte auch die Elektronenwolke des Nickelrumpfes aufweiten und somit die Atomradiendifferenz verringern, so dass der gemäss Gl. (7) geschätzte maximale Wert der Verzerrungsenergie von etwa $954 \text{ cal g-Atom}^{-1}$ möglicherweise zu hoch ist¹⁴. Eine aufgrund der elektronischen Verhältnisse zu erwartende Asymmetrie der ΔH - X -Kurven ist allerdings anhand der bisher vorliegenden kalorimetrischen Ergebnisse kaum zu erkennen. In der ΔH^S - X -Kurve deutet sich die zu erwartende Lage des ΔH_{\max}^S -Wertes bei $X_{\text{Ni}} > 0,5$ nur sehr schwach an. Für eine ähnliche Betrachtung der ΔH^L -Werte reichen unsere Ergebnisse nicht aus.

Die relativ hohen positiven Überschussentropien sind zweifellos auf die elastische Gitterverzerrung zurückzuführen. Auch die thermodynamischen Eigenschaften der flüssigen Gold-Nickel-Legierungen dürften weitgehend durch Fehlpassungseinflüsse infolge der Atomradiendifferenz bedingt sein. Naturgemäss ist der Atomradieneinfluss in der Schmelze geringer als im Festkörper. Damit in Übereinstimmung

ist der Befund, dass die Mischungsenthalpien der flüssigen Gold–Nickel-Legierungen etwa um den Faktor 2 geringer sind als die entsprechenden ΔH^S -Werte. In dieser Größenordnung wird der Unterschied des Einflusses einer Atomradiendifferenz auf feste und flüssige Lösungen auch in anderen metallischen Systemen gefunden¹⁵.

Wie bereits eingangs erwähnt, tritt im System Gold–Nickel bei tiefen Temperaturen eine Mischungslücke im festen Zustand auf. Die kritische Entmischungstemperatur liegt bei $t_K = 812^\circ\text{C}$ ¹². Der kritische Punkt einer Mischungslücke ist bekanntlich dadurch gekennzeichnet, dass die erste und die zweite Ableitung der freien Mischungsenthalpie nach der Konzentration gleich null sind. Diese Gegebenheit kann genutzt werden, um die Überschussentropie bei der kritischen Konzentration zu ermitteln. Unter vereinfachenden Bindungen, bei denen die Asymmetrie der Mischungslücke ausser acht bleibt, gilt, wie früher ausführlich dargelegt¹⁵, näherungsweise:

$$T_K = \frac{2\Delta H_{\max}}{R + 2\Delta S_{\max}^{\text{ex}}} \quad (8)$$

Wird der von uns gefundene Maximalwert der Mischungsenthalpie ΔH_{\max}^S eingesetzt, so ergibt sich mit der oben genannten kritischen Entmischungstemperatur folgender Wert für die maximale Überschussentropie: $\Delta S_{\max}^{\text{ex},S} = 0,74 \text{ cal g-Atom}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Dieser Wert stimmt völlig mit den durch Kombination der ΔH - und ΔG -Messergebnisse erhaltenen Überschussentropien überein.

DANK

Herrn Prof. Dr. Th. Heumann danken wir für die wohlwollende Förderung dieser Untersuchungen.

Desgleichen gilt unser Dank dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Forschungsmitteln.

LITERATUR

- 1 A. Münster und K. Sagel, *Proc. Symp. Phys. Chem. Metal. Solutions* (National Physical Laboratory, Teddington, 1958).
- 2 P. A. Flinn, B. L. Averbach und M. Cohen, *Acta Metal.*, 1 (1953) 664.
- 3 L. L. Seigle, M. Cohen und B. L. Averbach, *J. Metals*, 4 (1952) 1320.
- 4 C. M. Sellars und F. Maak, *Trans. Metal. Soc. AIME*, 236 (1966) 457.
- 5 G. F. Day und R. Hultgren, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 1532.
- 6 R. A. Oriani und W. K. Murphy, *Acta Metal.*, 8 (1960) 23.
- 7 R. A. Oriani und W. K. Murphy, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 199.
- 8 B. Predel und D. W. Stein, *J. Less-Common Metals*, 17 (1969) 377.
- 9 R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson und K. K. Kelley, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, Wiley, New York, 1963.
- 10 M. Braun, R. Kohlhaas und O. Vollmer, *Z. Angew. Phys.*, 25 (1968) 365.
- 11 A. Neckel, E. Buschmann und L. Erdelyi, private Mitteilung.
- 12 M. Hansen und K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1958.
- 13 Th. Heumann, *Z. Metallk.*, 42 (1951) 182.

- 14 A. Kubik und C. B. Alcock, *Metal Sci. J.*, 1 (1967) 19.
- 15 B. Predel, *Acta Metal.*, 14 (1966) 209.
- 16 E. Vogt, *Physikalische Eigenschaften der Metalle*, Bd. I, Akad. Verlagsges., Leipzig, 1958.
- 17 K. H. Schramm, *Z. Metallk.*, 53 (1962) 316.