

BEITRAG ZUR KENNTNIS DER ÜBERSCHUSSVOLUMINA FLÜSSIGER LEGIERUNGEN DER SYSTEME INDIUM–WISMUT, INDIUM–BLEI, INDIUM–ZINK UND BLEI–ZINN

BRUNO PREDEL UND AHMAD EMAM

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

(Eingegangen am 22. Februari 1973)

ABSTRACT

For the systems indium–bismuth, indium–lead, indium–zinc and lead–tin the temperature dependence of the density of liquid alloys was determined by means of a pycnometric method, the measurement in each system being carried out for the whole range of concentrations. Examination of the excess volumes estimated from these values shows that, in general, a simple correlation between the enthalpies of mixing and ΔV , which would be expected on the basis of models, does not exist. In the system Bi–In there are positive excess volumes in spite of negative ΔH values. At concentrations between 30 and 60 atom % Bi the curves of ΔV against concentration indicate that in this concentration range there is a very strong tendency for compound formation.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe einer pyknometrischen Methode sind in den Systemen Indium–Wismut, Indium–Blei, Indium–Zink und Blei–Zinn die Dichten flüssiger Legierungen jeweils des gesamten Konzentrationsbereichs in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt worden. Eine Betrachtung der aus diesen Grössen ermittelten Überschussvolumina zeigt, dass eine aufgrund von Modellvorstellungen zu erwartende einfache Korrelation zwischen den Mischungsenthalpien und ΔV nicht allgemein gegeben ist. Im System Bi–In sind trotz negativer ΔH -Werte positive Überschussvolumina vorhanden. Bei Konzentrationen zwischen 30 und 60 At.-% Bi ist im Gang der ΔV -Werte mit der Konzentration die Auswirkung einer in diesem Bereich offenbar besonders stark ausgeprägten Tendenz zur Verbindungsbildung erkennbar.

EINFÜHRUNG

In zahlreichen Fällen ist für die Auswertung experimenteller Primäresultate zur Ermittlung wichtiger physikalischer Grössen flüssiger Metalle und Legierungen die genaue Kenntnis der Dichte bzw. des Molvolumens unerlässlich. Erwähnt seien zum Beispiel Ermittlungen des spezifischen elektrischen Widerstandes, der Viskosität und der für eine Erschliessung der strukturellen Gegebenheiten wesentlichen, über Röntgenbeugungsuntersuchungen gewinnbaren Radialverteilungsfunktionen. Dane-

ben können aus Dichtemessungen die Überschussvolumina ΔV gewonnen werden, die neben den üblicherweise meist betrachteten thermodynamischen Überschussfunktionen, der freien Überschussenthalpie ΔG^{ex} , der Mischungsenthalpie ΔH und der Überschussentropie ΔS^{ex} , Aufschluss über die zwischenatomaren Wechselwirkungen in der betrachteten Legierung liefern können.

Das Überschussvolumen einer Lösung, ΔV , d.h. die bei der Legierungsbildung aus den Komponenten eintretende Änderung des Molvolumens ist definiert gemäss:

$$\Delta V = \frac{X_A \cdot M_A + X_B \cdot M_B}{\rho_L} - \left[\frac{X_A \cdot M_A}{\rho_A} + \frac{X_B \cdot M_B}{\rho_B} \right]. \quad (1)$$

Es bedeuten X den Atombruch, M das Atomgewicht und ρ die Dichte der bezeichneten Komponenten A bzw. B der Legierung. ρ_L ist die Dichte der entsprechenden Mischphase. In der Regel ändert sich das Volumen bei der Bildung der meisten flüssigen Legierungen in der Grössenordnung von 1%. Aus Gl. (1) ist zu erkennen, dass die Dichten der Komponenten und der Legierung mit hoher Genauigkeit vorliegen müssen, um die meist sehr kleinen Beträge von ΔV mit brauchbarer Genauigkeit zu gewinnen. Zweifellos ist dies der wesentliche Grund dafür, dass bei der Erschliessung der Energetik der Legierungsbildung den Grössen ΔH , ΔG^{ex} und ΔS^{ex} der Vorzug gegeben wird vor der Betrachtung der Überschussvolumina. Es sei indessen daran erinnert, dass, wie beispielsweise schon die Verknüpfung

$$\Delta V = \frac{d}{dp} \Delta G^{ex} \quad (2)$$

andeutet, eine Korrelation zwischen allen vier genannten Grössen gegeben ist.

In Systemen, in denen intermetallische Verbindungen auftreten, kann sich die Tendenz zur Bildung dieser Verbindungen mehr oder weniger stark auch auf die Eigenschaften der flüssigen Legierungen auswirken. Beispielsweise kann das an einem anomalen Verlauf der Viskosität in dem betreffenden Konzentrationsbereich erkannt werden, in dem im festen Zustand die zugehörige intermetallische Phase existent ist¹. Auch die thermodynamischen Eigenschaften können in den entsprechenden Konzentrationsbereichen von einem regulären Verhalten erheblich abweichen². Ferner können die Überschussvolumina als Sonde für solche, auf bestimmte Konzentrationsbereiche beschränkte Bindungs- und Strukturanomalien dienen. In der Tat ist dies verschiedentlich versucht worden. Da die Überschussvolumina jedoch in der Regel aus Dichtemessungen gewonnen werden und, wie bereits angedeutet, kleine Messfehler bereits eine erhebliche Unsicherheit der ΔV -Werte zur Folge haben, ist beim augenblicklichen Stand der experimentellen Möglichkeiten eine Kontrolle vorliegender Messdaten zur Erhöhung der Zuverlässigkeit der Aussage gelegentlich von Nutzen. Unter diesem Gesichtspunkt sind die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen durchgeführt worden.

Die Überschussvolumina flüssiger Wismut-Indium-Legierungen sind in drei verschiedenen Untersuchungen ermittelt worden³⁻⁵. Die Resultate der beiden erst-

genannten Arbeiten geben Hinweise auf Bindungs- und Strukturanomalien in Konzentrationsbereichen, in denen im festen Zustand intermetallische Phasen auftreten. Daneben sind indessen erhebliche Diskrepanzen vorhanden. Die folgenden Untersuchungen sollten eine Klärung herbeiführen.

Auch für flüssige Blei-Zinn-Legierungen wird eine Anomalie angegeben⁶, die von anderen Autoren nicht bestätigt werden konnte⁷. Es lag nahe, hier ebenfalls ergänzende Messungen durchzuführen. Weitere Ermittlungen von ΔV -Werten wurden in den Systemen Indium-Blei und Indium-Zink vorgenommen, für die bereits erste Ergebnisse von Kleppa und Mitarb.⁸ und Predel und Emam⁹ vorliegen.

EXPERIMENTELLE HINWEISE

Zur Ermittlung der Dichte der Legierungen wurde eine pyknometrische Methode angewandt. Bezüglich des Messprinzips und der experimentellen Durchführung sei auf eine frühere Arbeit verwiesen⁹. Es sei lediglich erwähnt, dass, anders als bei unseren früheren Untersuchungen, die Temperaturänderung im Pyknometer kontinuierlich erfolgte, und zwar um $1^\circ\text{C}/\text{Min}$.

Der Reingehalt der eingesetzten Metalle war: Wismut mit 99,9995% Bi, Indium mit 99,9995% In, Blei mit 99,999% Pb und Zink mit 99,9985% Zn.

EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Dichten reiner Metalle

Zur Kontrolle sind die Dichten der metallischen Elemente, die in den weiter unten beschriebenen Legierungen als Komponenten fungieren, erneut ermittelt worden. Die auf den Schmelzpunkt des jeweiligen Elements extrapolierten Werte sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Abweichung von den Literaturwerten ist in jedem Falle kleiner als 0,1%.

TABELLE 1
DICHTEN REINER METALLE (in g cm^{-3})

<i>Metall</i>	<i>Literaturwert⁹</i>	<i>Diese Arbeit</i>
Bi	10,06	10,05 _s
In	7,03	7,03 _s
Pb	10,60	10,59 _s
Sn	6,98	6,98 _s
Zn	6,66	6,66 _s

Das System Wismut-Indium

Es wurden Dichtemessungen an 24 verschiedenen Legierungen des gesamten Konzentrationsbereichs durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 als Funktion der Temperatur dargestellt. In Abb. 2 ist als Beispiel eine Dichteisotherme für 300°C

wiedergegeben. Die Überschussvolumina sind in Abb. 3 gemeinsam mit Literaturdaten und Werten für die Überschussentropien und die Mischungsenthalpien eingezeichnet.

Die von uns gefundenen ΔV -Werte sind merklich höher als die früher erhaltenen^{3,4}. Die von Petrescu⁴ für 115°C mitgeteilten Daten deuten bei 50 At.-% Bi ein relatives Minimum der ΔV - X -Kurve an. Diese Anomalie ist nur bei Temperaturen wenig oberhalb der Liquiduslinie zu finden. Bereits bei 220°C ist sie nach Angaben von Petrescu⁴ praktisch nicht mehr nachweisbar. Damit stimmt unser Befund überein, dass für Konzentrationen um $X_{Bi} = 0.5$ bei 300°C kein relatives Minimum der ΔV -Werte vorliegt (vgl. Abb. 3).

Das System Blei-Indium

Die an neun Legierungen ermittelten Dichten sind in Abb. 4 gegen die Temperatur und die für 400°C aus den ρ - T -Geraden interpolierten ρ_{400} -Werte in Abb. 5 gegen die Volumenkonzentration aufgetragen. Die Überschussvolumina sind

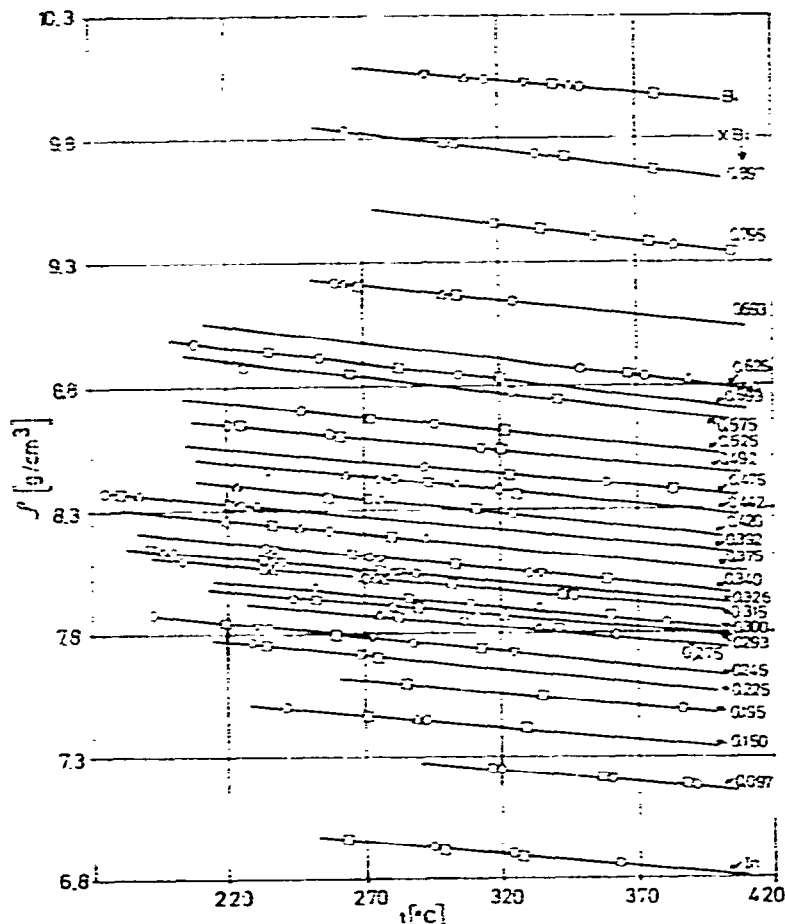


Abb. 1. Dichte flüssiger Wismut-Indium-Legierungen als Funktion der Temperatur.

in Abb. 6 dargestellt. Sie stimmen weitgehend mit den Werten einer früheren Untersuchung überein³. Der auffälligen Abweichung des ΔV -Wertes bei $X=0,5$ kann keine besondere Bedeutung beigemessen werden. Sie dürfte experimentell bedingt sein.

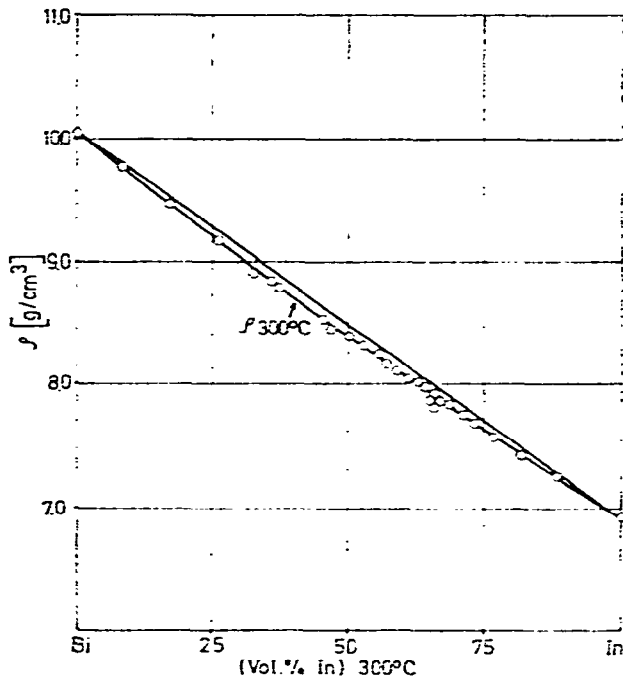


Abb. 2. Dichte flüssiger Wismut-Indium-Legierungen als Funktion der Volumenkonzentration bei 300°C.

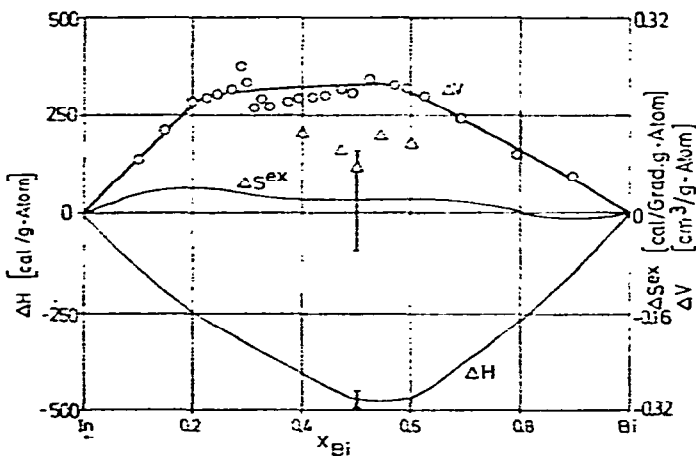


Abb. 3. Überschussvolumina, Mischungsenthalpien und Überschussentropien flüssiger Wismut-Indium-Legierungen als Funktion der Konzentration. Δ , nach Petrescu², $t = 115^\circ\text{C}$; \circ , diese Arbeit, $t = 300^\circ\text{C}$; ΔH und ΔS^{ex} nach Hultgren und Mitarb.¹¹ (I Fehlergrenze).

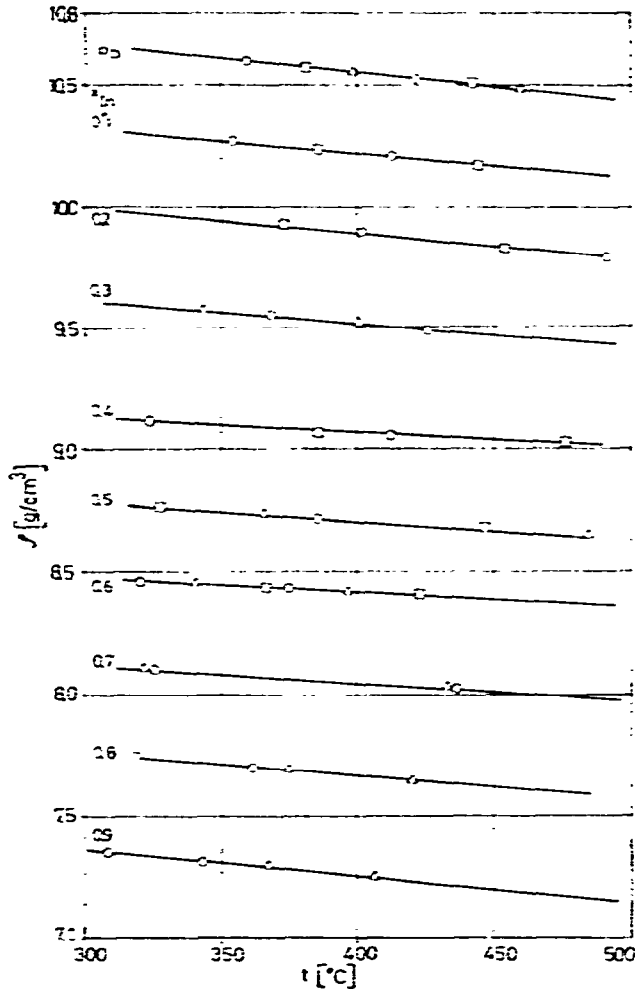


Abb. 4. Dichte flüssiger Blei-Indium-Legierungen als Funktion der Temperatur.

Das System Blei-Zinn

Die Dichten von neun verschiedenen flüssigen Blei-Zinn-Legierungen wurden in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abb. 7 und Abb. 8 grafisch dargestellt. Die Überschussvolumina gibt Abb. 9 wieder.

Dichtemessungen an flüssigen Blei-Zinn-Legierungen sind bereits des öfteren durchgeführt worden. Eine Zusammenstellung der in der Literatur vorliegenden Resultate geben Veazey und Roe⁷. In Abb. 8 sind der Übersichtlichkeit halber lediglich die neuesten Ergebnisse (Thresh und Mitarb.¹²) eingezeichnet. Sie stimmen praktisch völlig mit unseren Dichtewerten überein. Dafür, dass bei Konzentrationen zwischen 70 und 90 At.-% Zinn relativ zu Legierungen mit benachbarten Konzentrationen eine ungewöhnlich hohe Dichte auftritt, wie sie von Toye und Jones¹³, angegeben wird, konnten keine Hinweise gefunden werden. Die Überschussvolumina haben sehr kleine Beträge und ein positives Vorzeichen.

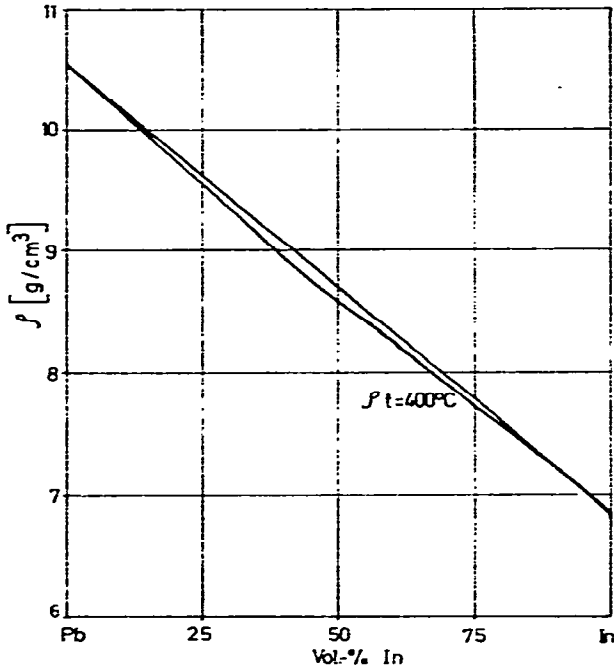


Abb. 5. Dichte flüssiger Blei-Indium-Legierungen als Funktion der Volumenkonzentration bei 400°C.

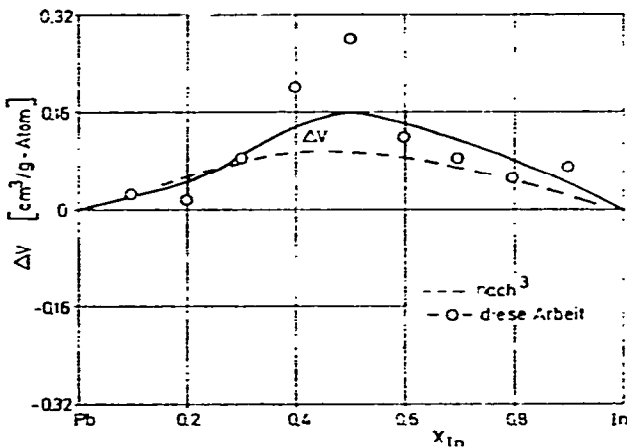


Abb. 6. Überschussvolumen flüssiger Blei-Indium-Legierungen als Funktion der Legierungskonzentration bei 400°C. ---, nach Ref. 3; —○—, diese Arbeit.

Das System Indium-Zink

Die an Legierungen des gesamten Konzentrationsbereichs ermittelten Dichten sind in Abb. 10 als Funktion der Temperatur und in Abb. 11 in Abhängigkeit von der Volumenkonzentration dargestellt. Abb. 12 gibt die Überschussvolumina wieder. Die durch direkte Messungen der Volumenänderung bei der Legierungsbildung von

Kleppa und Mitarb.⁸ gewonnenen ΔV -Werte sind mit eingetragen. Sie stimmen innerhalb der Streuung unserer ΔV -Werte mit den letzteren weitgehend überein. Insbesondere wird die auffällige Unsymmetrie der von Kleppa und Mitarb.⁸ gefundenen ΔV - X -Kurve bestätigt.

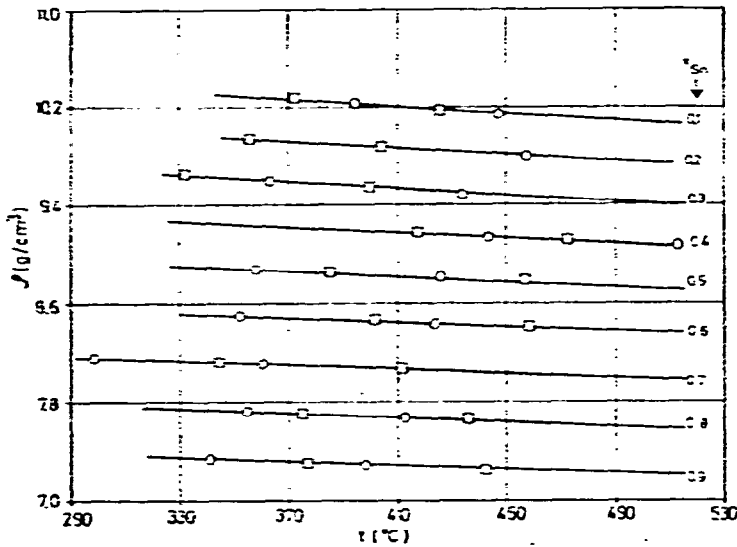


Abb. 7. Dichte flüssiger Blei-Zinn-Legierungen als Funktion der Temperatur.

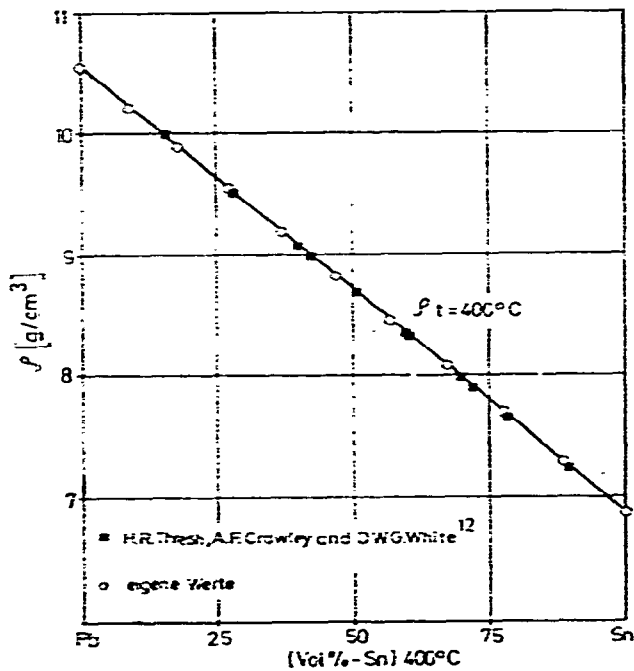


Abb. 8. Dichte flüssiger Blei-Zinn-Legierungen als Funktion der Volumenkonzentration bei 400°C.
■, nach Ref. 12; ○, diese Arbeit.

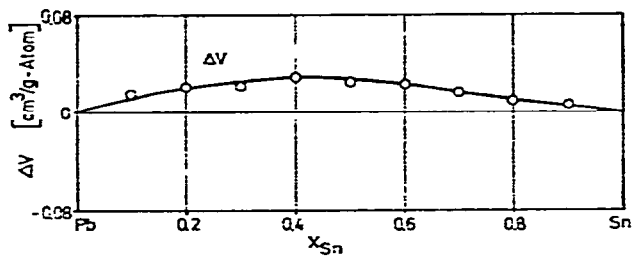


Abb. 9. Überschussvolumina flüssiger Blei-Zinn-Legierungen bei 400°C als Funktion des Atombruchs.

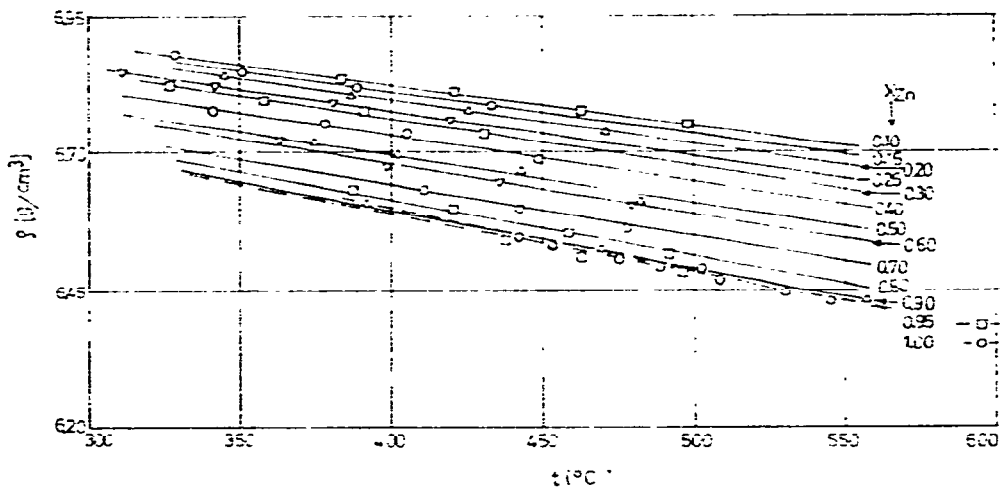


Abb. 10. Dichte flüssiger Indium-Zink-Legierungen als Funktion der Temperatur.

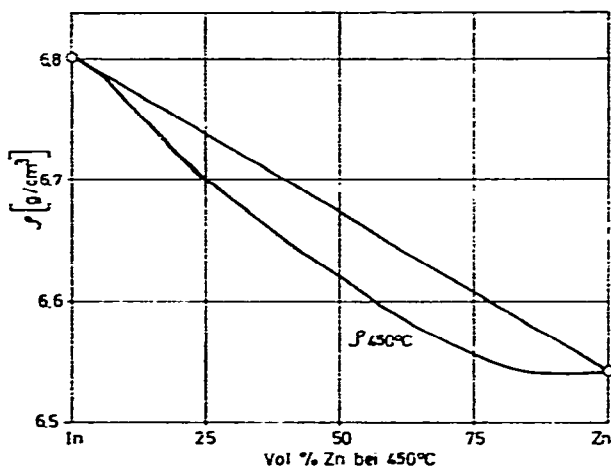


Abb. 11. Dichte flüssiger Indium-Zink-Legierungen als Funktion der Volumenkonzentration bei 450°C .

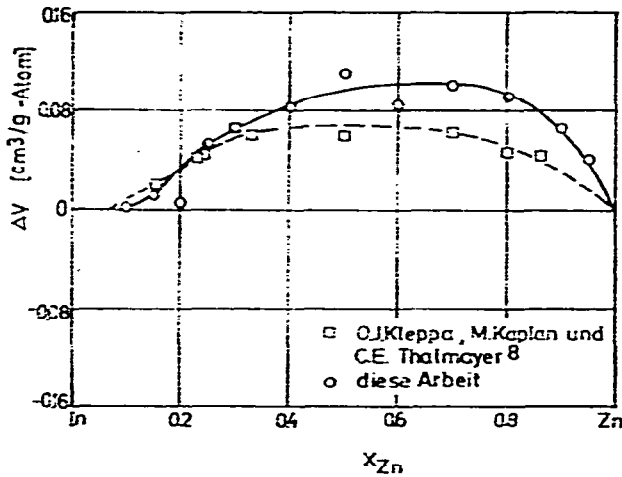


Abb. 12. Überschussvolumen flüssiger Indium-Zink-Legierungen bei 450°C als Funktion des Atombruchs. □, nach Ref. 8; ○, diese Arbeit.

DISKUSSION

Wie eingangs kurz angedeutet, sind grundsätzlich Beziehungen zwischen dem Überschussvolumen und den übrigen thermodynamischen Überschussfunktionen gegeben. Zur atomistischen Deutung der realen Zusammenhänge sind von Scatchard¹⁴ vereinfachende Modellvorstellungen entwickelt worden. Unter Annahme eines quasikristallinen Aufbaus der Schmelze mit zentralen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Atomen resultieren daraus für kleine Beträge der Überschussvolumina nach Kleppa¹⁵ die Beziehungen:

$$\Delta S_{\text{Vol}} = \frac{\alpha}{\beta} \Delta V \quad (3)$$

$$\Delta H_{\text{Vol}} = T \cdot \frac{\alpha}{\beta} \Delta V \quad (4)$$

α bedeutet den thermischen Ausdehnungskoeffizienten und β die isotherme Kompressibilität der flüssigen Legierung. ΔS_{Vol} und ΔH_{Vol} sind von der Volumenänderung bei der Legierungsbildung herrührende Anteile an der gesamten Mischungsentropie bzw. Mischungsenthalpie der betreffenden flüssigen Mischphase. Vereinfachend kann nach Scatchard angenommen werden, dass die Überschussentropie ΔS^{ex} in vielen Fällen durch den Wert von ΔV festgelegt ist.

In früheren Untersuchungen^{9,16} konnte gezeigt werden, dass diese Annahme häufig unzutreffend ist. Die ΔS_{Vol} -Werte sind in vielen Fällen merklich niedriger als die ΔS^{ex} -Werte. Neben der Volumenänderung bei der Legierungsbildung sind noch weitere Faktoren wirksam. Für die Mischungsenthalpien gilt dies in noch höherem Masse.

Im System Blei-Zinn weisen die flüssigen Legierungen relativ geringe positive

Mischungsenthalpien und kleine negative Überschussentropien auf¹¹. Die geringen positiven Überschussvolumina sind im Hinblick auf die ΔH -Werte verständlich, bezüglich der negativen ΔS^{ex} -Werte indessen nicht. Besser ist die Übereinstimmung bei den Blei-Indium-Legierungen, die keine sehr hohen positiven Mischungsenthalpien und Überschussentropien aufweisen¹¹. Auch für flüssige Indium-Zink-Legierungen wird das nach den Vorstellungen von Scatchard zu erwartende positive Vorzeichen der Überschussvolumina von den experimentellen Daten bestätigt. Bemerkenswert ist hier, dass, wie Abb. 13 zeigt, die Maximalbeträge von ΔH und ΔV in gleicher Weise von der äquiatomaren Zusammensetzung, wo sie in den meisten Systemen angetroffen werden, weg zu höheren Zink-Konzentrationen verschoben sind. Die Korrelation zwischen den thermodynamischen Daten und ΔV kommt darin besonders deutlich zum Ausdruck.

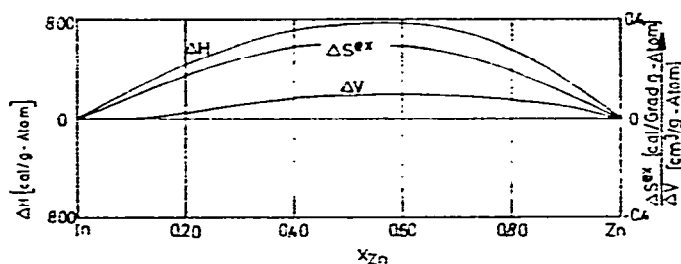


Abb. 13. Mischungsenthalpien, Überschussentropien und Überschussvolumina flüssiger Indium-Zink-Legierungen als Funktion des Atombruchs (ΔH und ΔS^{ex} nach Ref. 11).

Anders als die bisher erörterten Systeme, die eine schwache Entmischungstendenz der flüssigen Legierungen aufweisen, treten im System Indium-Wismut, das durch die Existenz von drei intermetallischen Phasen im festen Zustand gekennzeichnet ist, einige Besonderheiten auf. Vorweg sei erwähnt, dass die bisher bekannten Überschussentropien eine so grosse Fehlerbreite besitzen¹¹, dass sie für eine Erörterung hier nicht brauchbar sind. Die Mischungsenthalpien sind indessen genau bekannt¹¹ (vgl. Abb. 3). Sie haben im mittleren Konzentrationsbereich beachtliche Beträge und — der Verbindungstendenz des Systems entsprechend — ein negatives Vorzeichen. Die daraus zu schliessende Verstärkung der zwischenatomaren Wechselwirkungen bei der Legierungsbildung sollte, wenn keine weiteren Faktoren wirksam sind, negative ΔV -Werte zur Folge haben. Bei der Legierungsbildung tritt jedoch eine Volumenexpansion ein. Offensichtlich ist hier die Grösse von ΔH und ΔV nicht von den gleichen Faktoren bestimmt.

Die im System Indium-Wismut auftretende Verbindung BiIn ordnet sich in energetischer Hinsicht in die Reihe der III-V-Verbindungen ein. Die Tendenz zur Bildung einer III-V-Verbindung ist auch noch, wie anhand einer systematischen Betrachtung der Mischungsenthalpien gezeigt werden konnte¹⁷, für die energetischen Verhältnisse bei der Legierungsbildung flüssiger III-V-Mischphasen verantwortlich. Hinsichtlich des Überschussvolumens ist offensichtlich die Tendenz in Richtung zur

Bildung von Bindungsverhältnissen wie in III-V-Verbindungen indessen nicht mehr dominierend. Ein Blick auf Abb. 3 zeigt jedoch, dass sich diese Tendenz trotz der positiven ΔV -Werte noch andeutet. Gegenüber einem regulären parabolischem Verlauf der ΔV - X -Kurve werden im Konzentrationsbereich zwischen 30 und 60 At.-% Bi experimentell zu niedrige ΔV -Werte gefunden. Ferner weist nach Petrescu⁴ die ΔV - X -Kurve bei $X_{\text{Bi}} = 0,5$ für Temperaturen knapp oberhalb des Liquiduspunktes ein relatives Minimum auf. In diesem Bereich treten im festen Zustand drei intermetallische Verbindungen auf (InBi , In_5Bi_3 , In_2Bi). Die Anomalie ist zweifellos auf einen gewissen negativen Volumenanteil zurückzuführen, der mit der in diesem Konzentrationsbereich verstärkten Tendenz zur Ausbildung von Bindungsverhältnissen zusammenhängen dürfte, die im festen Zustand zur Bildung thermodynamisch stabiler intermetallischer Phasen führen.

DANK

Herrn Professor Dr. Th. Heumann danken wir für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit. Desgleichen gilt unser Dank dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Gewährung eines Stipendiums (A.E.) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Forschungsmitteln.

LITERATUR

- 1 E. Gebhardt, M. Becker und K. Köstlin, *Z. Metallk.*, 47 (1956) 684.
- 2 B. Predel und U. Schallner, *Z. Metallk.*, 63 (1972) 119.
- 3 B. Predel und A. Emam, *J. Less-Common Metals*, 18 (1969) 385.
- 4 N. Petrescu, *Rev. Roum. Chim.*, 8 (1971) 1171.
- 5 N. L. Pokrovski, P. P. Pugchevichi und N. A. Golubév, *Zh. Fiz. Khim.*, 42 (1968) 1544.
- 6 T. C. Toye und E. R. Jones, *Proc. Phys. Soc. London*, 71 (1958) 88.
- 7 S. D. Veazey und W. C. Roe, *J. Mater. Sci.*, 7 (1972) 445.
- 8 O. J. Kleppa, M. Kaplan und C. E. Thalmayer, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 843.
- 9 B. Predel und A. Emam, *Mater. Sci. Eng.*, 4 (1969) 287.
- 10 C. J. Smithells, *Metals Reference Book*, Vol. II, Butterworths, London, 1955.
- 11 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 und Supplements bis 1972.
- 12 H. R. Thresh, A. F. Crawley und D. W. G. White, *Trans. Met. Soc. AIME*, 242 (1968) 819.
- 13 T. C. Toye und E. R. Jones, *Proc. Phys. Soc. London*, 71 (1958) 88.
- 14 G. Scatchard, *Trans. Faraday Soc.*, 33 (1937) 160.
- 15 O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 1542.
- 16 B. Predel und A. Emam, *Z. Metallk.*, 60 (1969) 469.
- 17 B. Predel und A. Emam, *Z. Metallk.*, im Druck.