

# Beitrag zur Konstitution und Thermodynamik von Entmischungssystemen

Von Bruno Predel in Münster/Westfalen

(Aus dem Institut für Metallforschung der Universität Münster)

Durch chemische Bindungsverhältnisse und Atomradiendifferenzen bedingt, tritt bei einer erheblichen Anzahl binärer metallischer Systeme nur eine geringe Tendenz zur gegenseitigen Lösung der Komponenten im festen und flüssigen Zustand auf. Diese Gegebenheit ermöglicht es beispielsweise, geeignete flüssige Metalle als Kühlmittel in Kernreaktoren zu verwenden. Ein gewisser Angriff der metallischen Konstruktionsteile des Kühlsystems ist indessen, zumindest bei langer Betriebsdauer, nicht zu vermeiden. Die Art und das Ausmaß der Korrosionserscheinungen sind, außer durch die Kinetik von Lösungs- und Diffusionsprozessen, im wesentlichen durch die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsgleichgewichtes bedingt. Die an heißen Stellen des Kühlkreislaufes in Lösung gehenden Bestandteile des Behältermaterials werden an kälteren Stellen wieder ausgeschieden, wodurch das Löslichkeitsgleichgewicht stets gestört ist und damit ein kontinuierlicher Massetransport zu den kalten Teilen des Kühlsystems hin aufrechterhalten wird.

Für geringe Löslichkeiten besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentrationen und der entsprechenden partiellen Mischungsenthalpie und Mischungsentropie bei unendlicher Verdünnung. Unter diesem Gesichtspunkt sind verschiedentlich Untersuchungen von Entmischungssystemen durchgeführt worden<sup>1) bis 5)</sup>, deren Ergebnisse nicht nur technische Bedeutung haben, sondern auch für theoretische Betrachtungen hinsichtlich der Struktur metallischer Schmelzen interessant sind. Zudem kann die thermodynamische Auswertung einer experimentell leicht zugänglichen Liquiduskurve hier einen guten Überblick über die Energetik des Systems liefern. Für die meisten Entmischungssysteme dürfte dies zur Zeit die einfachste und beste Möglichkeit sein, die Zustandfunktionen zu ermitteln, da die Anwendung der sonst üblichen experimentellen Methoden zur Bestimmung thermodynamischer Daten infolge der bei bequem zugänglichen Temperaturen oft nur engen Löslichkeitsbereiche unzuverlässig ist.

Das besondere Kennzeichen eines Systems mit stark ausgeprägter Entmischungstendenz ist das Auftreten einer begrenzten Löslichkeit auch im flüssigen Zustand. Das Ausmaß der in binären metallischen Systemen auftretenden Mischungslücken ist in den meisten Fällen allerdings noch nicht bekannt. Bei den bisher untersuchten Systemen sind ferner die in der Literatur mitgeteilten Löslichkeitsgrenzen im flüssigen Zustand nicht immer verlässlich, da, wie bereits früher erörtert<sup>4) 5)</sup>,

häufig experimentelle Methoden angewandt wurden, die insbesondere in der Nähe des kritischen Punktes unzulänglich sind.

Der kritische Entmischungspunkt dürfte zudem bei einigen Systemen oberhalb der Siedetemperatur der betreffenden Legierung liegen. Ohne Schwierigkeiten kann in diesen Fällen aus den an Hand der Liquiduskurven des Systems ermittelten thermodynamischen Größen die kritische Temperatur errechnet werden. Wie im folgenden gezeigt werden soll, gelingt dies mit geeigneten Ansätzen für die Konzentrationsabhängigkeit der Zustandfunktionen allerdings nur dann in befriedigender Weise, wenn die Überschüßentropien des Systems berücksichtigt werden, zu deren zuverlässiger Ermittlung die Liquiduskurve mit entsprechend hoher Genauigkeit vorliegen muß.

Um die geringe Anzahl der verfügbaren Beispiele zu erweitern, an denen die Anwendbarkeit der Methode zur einfachen Ermittlung des kritischen Punktes aus einigen leicht zugänglichen thermodynamischen Größen überprüft werden kann, wurden die Systeme Aluminium-Indium und Zink-Thallium unter den dargelegten Gesichtspunkten untersucht. Eine genaue Bestimmung der Liquiduskurve im System Aluminium-Kadmium sollte ferner die Möglichkeit liefern, den hier oberhalb der Siedetemperatur der Legierung liegenden kritischen Punkt zu ermitteln.

## Versuchsdurchführung

Als experimentelle Methode zur Ermittlung der Gleichgewichtsverhältnisse in den genannten Systemen diente die Differential-Thermoanalyse, die sich bereits bei früheren Untersuchungen von Entmischungssystemen auch zur Festlegung der Mischungslücken im flüssigen Zustand bewährt hatte<sup>4) bis 7)</sup>. Die Aufnahme von Abkühlungskurven erfolgte an Probenmassen von etwa 2 bis 10 g. Die Legierungen wurden aus Metallen folgender Reinheit hergestellt: Aluminium 99,9986 Gew.-% Al, Indium 99,999 Gew.-% In, Kadmium 99,97 Gew.-% Cd, Zink 99,995 Gew.-% Zn, Thallium 99,999 Gew.-% Tl. Die Proben waren in Korundtiegeln untergebracht und wurden durch Argon vor Oxydation geschützt.

## Versuchsergebnisse

### Aluminium-Indium

Die Fest-Flüssig-Gleichgewichte im System Aluminium-Indium sind schon mehrfach untersucht worden<sup>8)</sup>. Ferner haben A. N. Campbell<sup>9)</sup> und Mitarbeiter

<sup>1)</sup> Th. Heumann und B. Predel, Z. Metallkde. 49 (1958) 90.

<sup>2)</sup> B. Predel, Z. Metallkde. 52 (1961) 507.

<sup>3)</sup> M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York (1958).

<sup>4)</sup> A. N. Campbell, L. B. Buchanan, J. M. Kuzmak und R. H. Tuxworth, J. Amer. Chem. Soc. 47 (1925) 1962.

<sup>5)</sup> O. J. Kleppa und J. A. Weil, J. Amer. Chem. Soc. 73 (1951) 4848.

<sup>6)</sup> O. J. Kleppa, J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) 6047.

<sup>7)</sup> J. L. White, A Thermodynamic Analysis of Solubility in Liquid Metal Systems, U. S. Naval Research Laboratory, Washington, D. C. (1960).

<sup>8)</sup> B. Predel, Z. Metallkde. 50 (1959) 663.

<sup>9)</sup> B. Predel, Z. Phys. Chem., N. F. 24 (1960) 206.



versucht, auch die Löslichkeitsgrenzen im flüssigen Zustand zu ermitteln. Die in der Literatur vorliegenden Ergebnisse sind gemeinsam mit den Resultaten unserer Untersuchungen in Bild 1 a wiedergegeben. Der Zweiphasenbereich im flüssigen Zustand ist merklich kleiner als bisher angenommen wurde. Der kritische Punkt

folgt, ist ein „Einfrieren“ des ursprünglichen Gleichgewichtszustandes in hinreichendem Maße kaum zu erwarten. Die mit sinkender Temperatur fortschreitende Entmischung der Probe täuscht folglich zu geringe gegenseitige Löslichkeiten vor (vgl. Bild 1 a). Bei der Differential-Thermoanalyse hingegen stellt die unver-

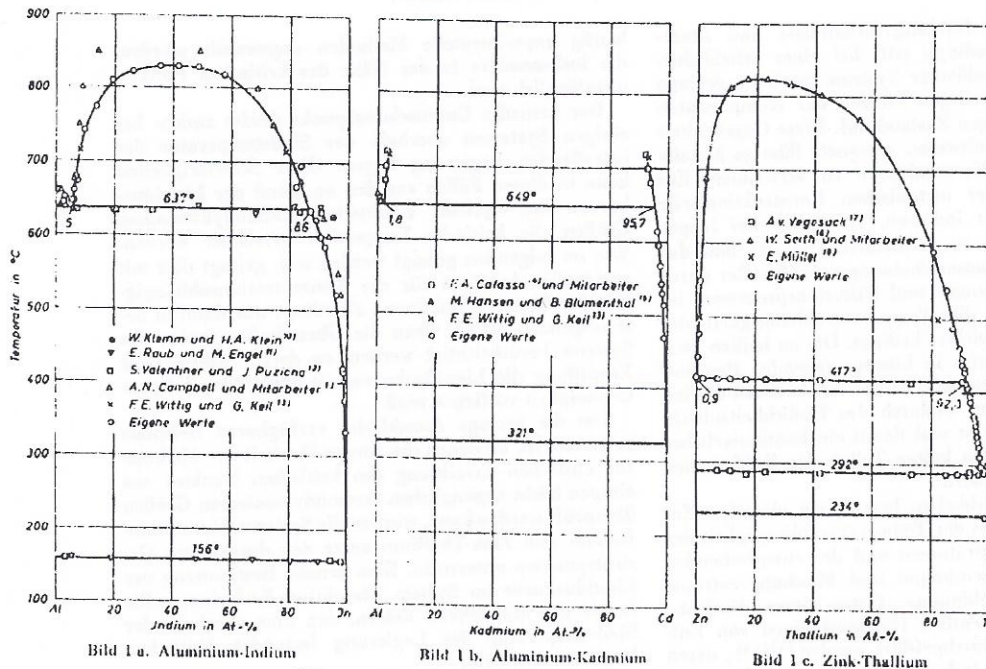


Bild 1 a. Aluminium-Indium

Bild 1 b. Aluminium-Kadmium

Bild 1 c. Zink-Thallium

Bild 1 a bis c. Zustandsbilder der untersuchten Systeme

liegt bei 830 °C und etwa 40 At.-% In, wohingegen A. N. Campbell<sup>10)</sup> und Mitarbeiter 375 °C und 27 At.-% In angeben.

Diese Diskrepanz ist zweifellos auf die unterschiedliche Anwendbarkeit der experimentellen Methoden zurückzuführen. Bei den von A. N. Campbell<sup>10)</sup> und Mitarbeitern zur Ermittlung der Mischungslücken angewandten Verfahren der isothermen Gleichgewichtseinstellung erfolgte die Analyse der beiden im Zweiphasengebiet sich ausbildenden Schichten ohne vorherige Trennung bei der Gleichgewichtstemperatur erst nach Abkühlung der gesamten Probe bis zur vollständigen Erstarrung. Da die Gleichgewichtseinstellung bekanntlich in der Schmelze außerordentlich schnell er-

zügliche Einstellung des flüssigen Zweiphasengleichgewichtes einen besonderen Vorteil dar, denn das bedingt die große Schärfe, mit der auch kleine, von der Entmischung herrührende thermische Effekte erfaßt werden können.

Bei kalorimetrischen Untersuchungen erhielten F. E. Wittig und G. Keil<sup>13)</sup> für 715 °C die Grenzlöslichkeiten flüssiger Aluminium-Indium-Legierungen. Sie stimmen mit unseren Resultaten gut überein.

#### Aluminium-Kadmium

Das System Aluminium-Kadmium weist im flüssigen Zustand eine beträchtliche Mischungslücke auf, deren Ausdehnung lediglich in dem engen Temperaturbereich zwischen 649 °C (Monotektikum) und 720 °C durch isotherme Analyse ermittelt wurde<sup>14)</sup>. Für 715 °C ergeben sich die maximalen Löslichkeiten ferner aus kalorimetrischen Messungen von F. E. Wittig und G. Keil<sup>13)</sup>. Untersuchungen bei höheren Temperaturen, die durch den niedrigen Siedepunkt des Kadmioms (765 °C) erschwert werden, sind bisher nicht durchgeführt worden. Die in der vorliegenden Arbeit ermittelte Löslichkeitskurve von festem Aluminium in flüssigem Kadmium (vgl. Bild 1 b) soll im folgenden als Grundlage zur Ermittlung des kritischen Punktes dienen.

<sup>10)</sup> W. Klemm und H. A. Klein, Z. anorg. Chem. 256 (1948) 240.

<sup>11)</sup> E. Raub und M. Engel, Z. Metallkde. 37 (1946) 148.

<sup>12)</sup> S. Valentiner und I. Puzicha, Z. Metallforsch. 2 (1947) 127.

<sup>13)</sup> F. E. Wittig und G. Keil, Z. Metallkde. 54 (1963) 576.

<sup>14)</sup> F. A. Cafasso, H. M. Feder und I. Johnson, J. Phys. Chem. 66 (1962) 1028.

<sup>15)</sup> M. Hansen und B. Blumenthal, Metallwirtschaft 10 (1931) 925.

<sup>16)</sup> W. Seith, H. Johnen und J. Wagner, Z. Metallkde. 46 (1955) 773.

<sup>17)</sup> A. v. Vegesack, Z. anorg. Chem. 52 (1907) 30.

<sup>18)</sup> E. Müller, Dissertation Universität München 1958.

D  
bei  
H.  
Diffe  
die  
turen  
Aus  
Liter  
die  
der  
Bild  
gen  
und  
Erge

D  
dynam  
kan  
Schri  
schri

AG  
Misc  
(  
Ent  
ferer  
Schri  
tem  
folg

und

ergi

Σ

Dab  
mist  
part  
und

l  
gige

(7).

gege

eine

tan

Mis

für

wer

Kl.

sow

AS?

Kol

sich

---

(19)



Zink-Thallium

Die Mischungslücke im System Zink-Thallium ist bei Temperaturen oberhalb 650 °C von W. Seith, H. Johnen und J. Wagner<sup>15)</sup> mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse untersucht worden. Über die Gleichgewichtsverhältnisse bei tieferen Temperaturen, die für die beabsichtigte thermodynamische Auswertung erforderlich sind, liegen indessen in der Literatur keine Angaben vor. Es wurden daher sowohl die Liquiduskurven des Systems als auch der Verlauf der Mischungslücke unterhalb 600 °C bestimmt. Die in Bild 1 wiedergegebenen Resultate unserer Messungen schließen sich zwanglos an die von W. Seith<sup>16)</sup> und Mitarbeitern bei höheren Temperaturen erhaltenen Ergebnisse an.

Auswertung der Löslichkeitsgleichgewichte

Da die partiellen freien Enthalpien der im thermodynamischen Gleichgewicht koexistierenden Phasen bekanntlich gleich sind, kann für den speziellen Fall eines Schmelzgleichgewichts in einem binären System geschrieben werden:

$$G_A^l = G_A^s = G_A^l + IG_A^s \quad (1)$$

$G_A^l$  und  $G_A^s$  bedeuten dabei die partiellen freien Mischungsenthalpien der Komponente A für die flüssige (l) bzw. feste (s) Phase.  $G_A^l$  und  $G_A^s$  sind die freien Enthalpien von flüssigem bzw. festem A und die Differenz  $G_A^l - G_A^s = IG_A^s$  stellt dementsprechend die freie Schmelzenthalpie bei der betrachteten Gleichgewichtstemperatur T dar. Durch Verknüpfen von Gl. (1) mit folgenden bekannten Beziehungen

$$IG_A^s = H_A^s - T \cdot AS_A^s \quad (2)$$

$$IG_A^s = RT \cdot \ln a_A^s \quad (3)$$

und

$$IS_A^s = R \cdot \ln x_A^s + AS_A^s \quad (4)$$

ergibt sich unmittelbar

$$\Sigma = R \cdot \ln x_A^s + \frac{IG_A^s}{T} = R \cdot \ln a_A^s + \frac{H_A^s}{T} + IS_A^s \quad (5)$$

Dabei bedeuten x den Atombruch, a die thermodynamische Aktivität, R die Gaskonstante, H und IS die partielle Mischungsenthalpie bzw. Mischungsentropie und IS<sup>s</sup> die partielle Überschussentropie.

$H_A^s$  und  $IS_A^s$  sind natürlich konzentrationsabhängige Größen, was einer einfachen Auswertung von Gl. (5) entgegensteht. Wird in einem Diagramm  $\Sigma$  gegen 1/T aufgetragen, so resultiert im allgemeinen eine monoton gekrümmte Kurve, aus deren Grenztangente für sehr kleine Konzentrationen  $x_A^s$  die partielle Mischungsenthalpie und die partielle Überschussentropie für unendliche Verdünnung ( $\Delta H_A^{s\infty}$  und  $\Delta S_A^{s\infty}$ ) ermittelt werden können. Auf diese Weise haben z. B. O. J. Kleppa und J. A. Weil<sup>1)</sup>, ferner O. J. Kleppa<sup>2)</sup> sowie G. Alpaui und Th. Heumann<sup>19)</sup>  $\Delta H_A^{s\infty}$ - und  $\Delta S_A^{s\infty}$ -Werte für einige binäre Systeme bestimmt. Die Konstruktion der Grenztangente ist dabei oft recht unsicher. Ferner ist diese Form der Auswertung von

Löslichkeitsdaten auch deshalb nicht optimal, weil hierbei lediglich die Gleichgewichtsverhältnisse bei sehr geringen Konzentrationen ( $x_A^s < 0,005$ ) Gewicht haben, wo sie zudem infolge größerer experimenteller Schwierigkeiten oft nur mit geringer Genauigkeit bekannt sind. Zur Reduzierung dieser Komplikationen hat J. L. White<sup>3)</sup> in Gl. (5) folgende zweckmäßige und einfache Ansätze für die Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta H_A^s$  und  $\Delta S_A^s$  eingeführt:

$$\Delta H_A^s = \Delta H_A^{s\infty} \cdot (1 - x_A^s)^2 \quad (6)$$

$$\Delta S_A^s = \Delta S_A^{s\infty} \cdot (1 - x_A^s)^2 \quad (7)$$

Mit Gl. (5) folgt dann

$$\Sigma = \frac{\Sigma}{(1 - x_A^s)^2} = - \frac{\Delta H_A^{s\infty}}{T} + \Delta S_A^{s\infty} \quad (8)$$

Es sei bemerkt, daß Gl. (6) dem Modell der regulären Lösungen entlehnt ist. Dieses Modell hat sich in metallischen Lösungen bekanntlich als unzureichend erwiesen, und zwar in erster Linie infolge der Vernachlässigung der Überschussentropien. Die Berücksichtigung der Überschussentropien, für deren Konzentrationsabhängigkeit Gl. (7) der einfachste Ansatz ist, beseitigt hier diesen Mangel.

Sofern Gl. (6) und (7) für das untersuchte System in dem betrachteten Konzentrationsbereich eine hinreichend gute Näherung darstellen, muß sich folglich bei der Auftragung von  $\Sigma$  gegen 1/T eine Gerade ergeben, aus deren Anstiegswinkel  $\Delta H_A^{s\infty}$  und aus deren Ordinatenabschnitt  $\Delta S_A^{s\infty}$  ermittelt werden können. Wie J. L. White<sup>3)</sup> an einigen Beispielen zeigen konnte und auch aus dem folgenden hervorgeht, dürften die Ansätze gemäß Gl. (6) und Gl. (7) für viele Entmischungssysteme, zumindest bei mäßiger Verdünnung (etwa bis  $x_A^s = 0,1$ ) eine hinreichende Näherung sein. Damit ist die Möglichkeit gegeben, auch über einen größeren Konzentrationsbereich sich erstreckende Löslichkeitsdaten für die Bestimmung der thermodynamischen Funktionen nutzbringend einzusetzen. Die Darstellung der Löslichkeitsgrenzen der oben beschriebenen Systeme in den Koordinaten gemäß Gl. (8) ist in

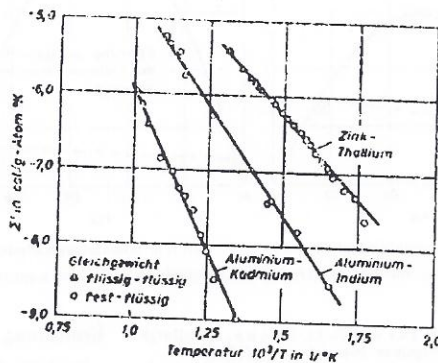


Bild 2. Zur Ermittlung thermodynamischer Zustandsfunktionen aus Löslichkeitsdaten gemäß Gl. (8)

Bild 2 wiedergegeben. Dabei wurden sowohl fest-flüssig- als auch flüssig-flüssig-Löslichkeitsgleichgewichte berücksichtigt.

<sup>19)</sup> G. Alpaui und Th. Heumann, Acta Met. 13 (1965) 513.



Bei der Anwendung von Gl. (8) auf spezielle Gleichgewichtsverhältnisse können entsprechende Vereinfachungen vorgenommen werden. Bei den hier interessierenden einfachen Entmischungssystemen liegt im Falle der fest-flüssig-Gleichgewichte längs einer Liquiduskurve als feste Phase praktisch die reine, höherschmelzende Komponente vor, so daß in Gl. (8)  $a_A = 1$  gesetzt werden kann. Die Ermittlung der freien Schmelzenthalpie  $\Delta G_A$  für die jeweiligen Gleichgewichtstemperaturen erfolgt bei der hier durchgeführten Auswertung an Hand der in der Literatur<sup>20)</sup> bis<sup>22)</sup> angegebenen Schmelzwärmen sowie der spezifischen Wärmen der Komponente A im flüssigen und festen Zustand.

Bei der Auswertung von flüssig-flüssig-Löslichkeitsgleichgewichten fällt  $\Delta G_A$  natürlich fort. Indessen ist hier im allgemeinen der Betrag für die partielle freie Mischungsenthalpie der zweiten Gleichgewichtsphase,  $\Delta G_A'$ , nicht mehr zu vernachlässigen. Wenn die Gleichgewichtskonzentrationen  $x_A'$  nur wenig von 1 abweichen, kann in erster Näherung  $a_A = x_A'$  gesetzt werden.

Die partiellen thermodynamischen Zustandsfunktionen für unendliche Verdünnung, die für die in Bild 2 dargestellten Beispiele erhalten wurden, gibt Tabelle 1 wieder. Die daraus an Hand der Beziehungen

$$\Delta H = \Delta H_A^0 (1 - x_A) x_A \quad (9)$$

$$\Delta S = \Delta S_A^0 (1 - x_A) x_A \quad (10)$$

unmittelbar resultierenden integralen Größen sind in

Bild 3 in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung dargestellt. Zum Vergleich sind ferner die von F. E. Wittig und G. Keil<sup>23)</sup> in den Systemen Alu-

Tabelle 1. Partielle molare Mischungsenthalpien und Mischungsentropien bei unendlicher Verdünnung (A entspricht Zink bzw. Aluminium)

| System | $\Delta H_A^0$ in kcal/g-Atom | $\Delta S_A^0$ in cal/g-Atom·°K |
|--------|-------------------------------|---------------------------------|
| Zn-Tl  | 4,42 ± 0,09                   | 1,11 ± 0,02                     |
| Al-Cd  | 8,64 ± 0,21                   | 2,16 ± 0,05                     |
| Al-In  | 5,88 ± 0,12                   | 1,47 ± 0,03                     |

minium-Kadmium und Aluminium-Indium sowie von E. Müller<sup>18)</sup> für Zink-Thallium-Legierungen kalorimetrisch gewonnenen Mischungsenthalpien mit eingezeichnet. Da diese Messungen weit unterhalb der jeweiligen kritischen Temperatur durchgeführt wurden, erstrecken sie sich nur über enge Homogenitätsbereiche in den Randgebieten der Systeme. Darüber hinausgehende experimentelle Untersuchungen thermodynamischer Eigenschaften dieser Legierungen sind nicht bekannt. Die gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen  $\Delta H$ -Werten und den aus Löslichkeitsdaten berechneten erweist die Brauchbarkeit der angewandten Auswertungsmethode zumindest für die hier untersuchten Systeme.

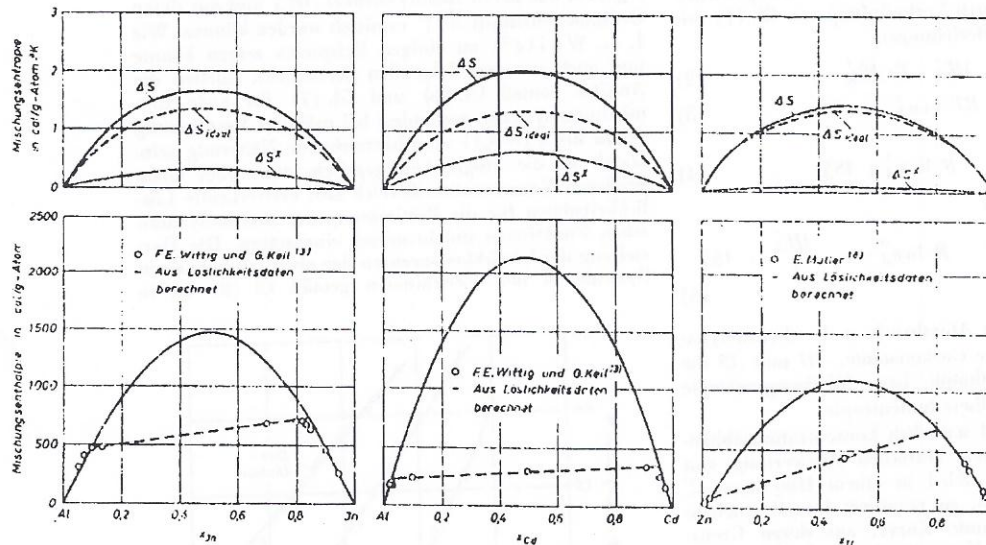


Bild 3 a. Aluminium-Indium  
Bild 3 b. Aluminium-Kadmium  
Bild 3 c. Zink-Thallium  
Bild 3 a bis c. Integrale molare Mischungsenthalpien und Mischungsentropien in den untersuchten Systemen

<sup>20)</sup> O. Kubaschewski und E. L. Evans, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, London (1958).

<sup>21)</sup> W. Oelsen, O. Oelsen und D. Thiel, Z. Metallkde, 46 (1955) 555.

<sup>22)</sup> R. Hultgren, R. I. Orr, P. D. Anderson und K. K. Kelley, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, J. Wiley and Sons, Inc., New York (1963).

### Ermittlung kritischer Entmischungstemperaturen

Der kritische Punkt einer Mischungslücke ist bekanntlich unter anderem dadurch gekennzeichnet, daß die erste und zweite Ableitung der partiellen freien Mischungsenthalpien nach der Konzentration hier gleich Null sind. Wird  $\Delta G_A$  mit Hilfe von Gl. (2) und (4)

ausge  
 $d \Delta G$   
dx  
und  
 $\frac{d^2 \Delta G}{dx^2}$   
Die  
kritisch  
praktisch  
schen  
tration  
ist. D  
ergeb  
mehr  
schen  
T<sub>k</sub>.  
Wi  
gen z  
bische.

wobei  
bedeut  
Für  
perim  
daß l  
lichen  
noch  
Tabelle

Tabelle

| System |
|--------|
| Zn-Tl  |
| Al-Cd  |
| Al-In  |
| Ga-Ge  |
| Bi-Z   |
| Pb-Z   |
| Cu-I   |
| Au-I   |
| Zn-I   |

nicht  
therm  
mit s  
regul  
erwä  
die r  
leren  
fachu  
Di  
entro  
unerl  
trisch  
maß  
keit  
<sup>23)</sup>  
AIMI  
<sup>24)</sup>



ausgedrückt, dann ist

$$\frac{d \Delta G_A}{dx_A} = \frac{d \Delta H_A}{dx_A} + \frac{RT_k}{x_A} - T_k \cdot \frac{d \Delta S_A^*}{dx_A} = 0 \quad (11)$$

und

$$\frac{d^2 \Delta G_A}{dx_A^2} = \frac{d^2 \Delta H_A}{dx_A^2} - \frac{RT_k}{x_A^2} - T_k \cdot \frac{d^2 \Delta S_A^*}{dx_A^2} = 0 \quad (12)$$

Diese Beziehungen sind für eine Ermittlung der kritischen Entmischungstemperatur nur von geringem praktischen Nutzen, da hierzu die Kenntnis der kritischen Legierungszusammensetzung und der Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta H_A$  und  $\Delta S_A^*$  erforderlich ist. Durch Einführung einiger allgemeiner Annahmen ergeben sich daraus indessen je nach den Gegebenheiten mehr oder weniger gute Näherungsbeziehungen zwischen den thermodynamischen Zustandsfunktionen und  $T_k$ .

Wird beispielsweise das Modell der regulären Lösungen zugrunde gelegt, wie dies in diesem Zusammenhang bisher im allgemeinen geschah, dann ergibt sich

$$T_k = \frac{2 \Delta H_m}{R} \quad (13)$$

wobei  $\Delta H_m$  die maximale integrale Mischungsenthalpie bedeutet.

Ein Vergleich der so ermittelten  $T_k$ -Werte mit experimentell bestimmten kritischen Temperaturen zeigt, daß bei den zur Zeit für eine solche Prüfung zugänglichen metallischen Entmischungssystemen Gl. (13) noch keine hinreichend gute Näherung darstellt (vgl. Tabelle 2). Das Auftreten erheblicher Diskrepanzen ist

Tabelle 2. Kritische Entmischungstemperaturen einiger binärer Systeme im flüssigen bzw. festen Zustand

| System | $T_k$ in °C   |               |                    | Quellennachweise für zugrundegelegte $\Delta H_m$ - und $\Delta S_A^*$ -Werte |
|--------|---------------|---------------|--------------------|---|
|        | nach Gl. (13) | nach Gl. (11) | experimentell      |   |
| Zn-Tl  | 837           | 754 ± 58      | 826                | diese Arbeit  |
| Al-Cd  | 1037          | 1010 ± 35     | —                  | diese Arbeit  |
| Al-In  | 1197          | 964 ± 27      | 830                | diese Arbeit  |
| Ga-Cd  | 342           | 322 ± 43      | 295 <sup>25)</sup> | diese Arbeit  |
| Bi-Zn  | 822           | 451 ± 262     | 605 <sup>26)</sup> | 27)   |
| Pb-Zn  | 1092          | 252           | 798 <sup>26)</sup> | 21) 27)   |
| Cu-Pb  | 1377          | 875           | 990 <sup>26)</sup> | 1)  |
| Au-Ni  | 1507          | 772 ± 166     | 812 <sup>26)</sup> | 27)   |
| Zn-Al  | 597           | 409 ± 359     | 352 <sup>26)</sup> | 27)   |

nicht überraschend. Erfahrungsgemäß weichen die thermodynamischen Eigenschaften realer Legierungen mit starker Entmischungstendenz beachtlich von denen regulärer Lösungen ab. Insbesondere ist, wie bereits erwähnt, die Annahme idealer Mischungsentropien für die meisten metallischen Systeme, vor allem bei mittleren Konzentrationen, eine zu weit gehende Vereinfachung.

Die Berücksichtigung des Einflusses der Überschussentropie auf die kritische Entmischungstemperatur ist unerlässlich. Wenn keine ungewöhnlich stark asymmetrische Mischungslücke vorliegt, sind die Ansätze gemäß Gl. (6) und (7) für die Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta H_A$  bzw.  $\Delta S_A^*$  auch noch für mittlere Legie-

rungsgehalte brauchbar. Damit ergibt sich aus Gl. (11) oder (12) unter Berücksichtigung von Gl. (9)

$$T_k \approx \frac{2 \Delta H_m}{R + 2 \Delta S_m^*} \quad (14)$$

Aufgrund der symmetrischen Ansätze gemäß Gl. (9) und (10) muß der kritische Entmischungspunkt bei  $x = 0,5$  liegen. Bei den meisten metallischen Entmischungssystemen ist dies annähernd erfüllt. Entsprechend weisen die integralen Mischungsenthalpien und Überschussentropien in diesem Bereich ihre Höchstwerte,  $\Delta H_m$  und  $\Delta S_m^*$ , auf.

Ein Blick auf Tabelle 2 zeigt, daß die nach Gl. (14) ermittelten kritischen Temperaturen, wie zu erwarten war, erheblich besser mit experimentellen Vergleichsdaten übereinstimmen, als die mit Gl. (13) erhaltenen  $T_k$ -Werte.

#### Mischungsentropien der Systeme Gallium-Kadmium und Blei-Zink

Die dargelegten Zusammenhänge können bei Kenntnis der kritischen Entmischungstemperaturen natürlich auch umgekehrt zur Ermittlung noch fehlender Zustandsfunktionen herangezogen werden. Insbesondere die Überschussentropien sind auf diesem Wege leicht zugänglich. Die  $\Delta S^*$ -Werte können dabei mit hoher Genauigkeit erhalten werden, wenn die kritische Konzentration nicht wesentlich von  $x = 0,5$  abweicht, was häufig erfüllt ist, und wenn ferner die Mischungsenthalpien mit entsprechender Sicherheit bekannt sind. Die kritische Temperatur ist im allgemeinen ohne große Schwierigkeit auf 1 °C genau (größenordnungsmäßig 0,1 % von  $T_k$ ) bestimmbar. Die Nützlichkeit von Gl. (14) soll im folgenden an zwei Systemen gezeigt werden.

**Gallium-Kadmium.** Der kritische Punkt der Mischungslücke in diesem System liegt bei  $x_{Ca} = 0,507$  und  $T_k = 295$  °C<sup>25)</sup>. Die integralen Mischungsenthalpien wurden von O. J. Kleppa<sup>25)</sup> und die partiellen freien Mischungsenthalpien des Kadmiums von B. Predel<sup>26)</sup> bestimmt. Die daraus sich ergebenden integralen Mischungsentropien sind als Funktion der Legierungszusammensetzung in Bild 4 dargestellt. Sie stimmen weitgehend mit der ebenfalls eingezeichneten Kurve für die integralen Mischungsentropien bei völlig statistischer Atomverteilung überein. Das ist insofern bemerkenswert, als die flüssigen Gallium-Kadmium-Legierungen durch eine stark ausgeprägte Entmischungstendenz gekennzeichnet sind.

In Analogie zu anderen metallischen Entmischungssystemen könnte eher vermutet werden, daß die Mischungsentropien auch in diesem Falle in Wirklichkeit etwas höher sind als die idealen  $\Delta S$ -Werte. Eine solche Tendenz zu positiven Überschussentropien deutet sich bereits bei den bisherigen Ergebnissen für hohe Kadmiumgehalte an (vgl. Bild 4). Aus der experimentell bestimmten kritischen Entmischungstemperatur und dem bekannten Wert für die maximale integrale Mischungsenthalpie ergibt sich mit Gl. (14) in der Tat auch im mittleren Konzentrationsbereich eine geringe positive Überschussentropie mit einem Maximalwert von  $\Delta S_m^* = + 0,11$  cal/g-Atom-°K. Die Rechnung ge-

<sup>25)</sup> D. D. Todd und W. A. Oates, Trans. Met. Soc. AIME 230 (1964) 245.

<sup>26)</sup> B. Predel, Z. Phys. Chem., N.F. 20 (1959) 150.

<sup>25)</sup> O. J. Kleppa, Acta Met. 6 (1958) 233.

<sup>26)</sup> B. Predel, Z. Metallkde. 49 (1958) 226.



wirkt im vorliegenden Falle dadurch an Sicherheit, daß die experimentell gefundene kritische Konzentration sehr nahe bei der äquiatomaren Zusammensetzung liegt und ferner die  $\Delta H-x$ -Kurve, die eine annähernd symmetrische Gestalt aufweist, in diesem Konzentrationsbereich ihren Maximalwert hat.

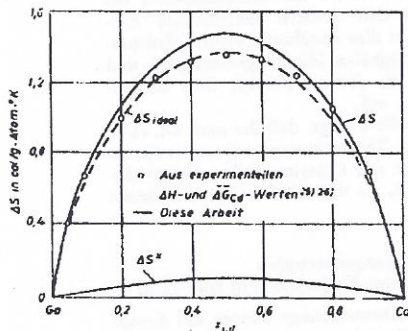


Bild 4. Integrale molare Mischungsentropien flüssiger Gallium-Kadmium-Legierungen

Mit Gl. (10) ergeben sich an Hand des erhaltenen  $\Delta S_m$ -Wertes integrale Überschüßentropien, die mit den zugehörigen Mischungsentropien in Bild 4 eingezeichnet sind.

Blei-Zink. Experimentelle Untersuchungen der thermodynamischen Eigenschaften flüssiger Blei-Zink-Legierungen sind verschiedentlich durchgeführt worden. Die meisten davon erlauben jedoch keine sehr genaue und umfassende Ermittlung aller Zustandsfunktionen (vgl. z. B. 22)). Auch die von B. Predel<sup>24)</sup> nach der Tau-

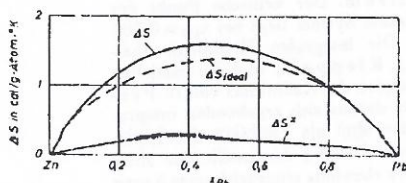


Bild 5. Integrale molare Mischungsentropien flüssiger Blei-Zink-Legierungen

punktmethode bestimmten thermodynamischen Aktivitäten des Zinks dürften zwar richtige Werte für die freien Mischungsenthalpien geliefert haben, bei den über den Temperaturkoeffizienten der Aktivitäten ermittelten Mischungsenthalpien und Mischungsentropien ist indessen, wie oft bei Dampfdruck- und EMK-Methoden, mit merklichen Fehlern zu rechnen. Nachdem kürzlich die integralen Mischungsenthalpien in diesem System von D. D. Todd und W. A. Oates<sup>23)</sup> mit hoher Genauigkeit kalorimetrisch bestimmt worden sind, kann mit Gl. (14) für  $x_Z = 0,5$  die Überschüßentropie ermittelt werden. Die kritische Entmischungstemperatur ist aus Untersuchungen von W. Seith, H. Johnen und J. Wagner<sup>10)</sup> bekannt (798 °C). Es ergibt sich  $\Delta S^* = 0,28 \text{ cal/g-Atom} \cdot ^\circ\text{K}$ .

Die kritische Konzentration der Blei-Zink-Mischungslücke liegt bei  $x_{Zn} = 0,7$ . Der erhaltene  $\Delta S^*$ -Wert dürfte

daher kaum so genau sein, wie die im System Gallium-Kadmium ermittelte Überschüßentropie. Die Genauigkeit reicht jedoch aus, um zu entscheiden, ob die Kombination der Mischungsenthalpien von D. D. Todd und W. A. Oates<sup>23)</sup> mit den von B. Predel<sup>24)</sup> gefundenen freien Mischungsenthalpien zu größenordnungsmäßig richtigen Mischungsentropien führt. Für  $x = 0,5$  liefern die genannten experimentell bestimmten  $\Delta H$ - und  $\Delta G$ -Werte  $\Delta S^* = 0,22 \text{ cal/g-Atom} \cdot ^\circ\text{K}$ . Das ist mit der oben berechneten Überschüßentropie in hinreichend guter Übereinstimmung. Die von J. Lumsden<sup>27)</sup> aus Dampfdruckmessungen von K. Jellinek und H. A. Wannow<sup>28)</sup> unter Zuhilfenahme des Zustandshildes berechneten Überschüßentropien liegen demgegenüber erheblich höher. Danach soll beispielsweise für die äquiatomare Zusammensetzung  $\Delta S^* = 0,66 \text{ cal/g-Atom} \cdot ^\circ\text{K}$  sein.

Die aus unseren früheren Dampfdruckmessungen und den Mischungsenthalpien von D. D. Todd und W. A. Oates<sup>23)</sup> im gesamten Konzentrationsbereich gemäß der Helmholtz-Gibbschen Gleichung berechneten integralen Mischungsentropien sind in Bild 5 dargestellt.

#### Beprechung der Ergebnisse

Die Möglichkeit zur unmittelbaren Messung thermodynamischer Zustandsfunktionen ist bei Systemen mit ausgedehnter Mischungslücke im flüssigen Zustand naturgemäß sehr begrenzt. Ihre Bestimmung wird in diesen Fällen sinnvollerweise durch Auswertung der Löslichkeitsgleichgewichte vorgenommen. Bei hinreichend sicher ermittelten Gleichgewichtsverhältnissen, wie sie ohne Schwierigkeiten bei nicht zu großen Verdünnungen mit der Differential-Thermoanalyse erfaßbar sind, können die partiellen Mischungsenthalpien und Mischungsentropien mit beachtlicher Genauigkeit erhalten werden.

Die Zuverlässigkeit der Resultate hängt naturgemäß auch von der Gültigkeit der verwendeten Rechenansätze ab. Ein Vergleich der nach Gl. (8) erhaltenen Ergebnisse mit in den Randgebieten unmittelbar kalorimetrisch gemessenen Werten zeigt weiterhin, daß der verwendete Ansatz für die Konzentrationsabhängigkeit der Mischungsenthalpien in den untersuchten Systemen eine hinreichende Näherung darstellt. Da die Mischungsentropien entsprechend erhältlich sind, können so alle zur thermodynamischen Beschreibung eines Systems erforderlichen Größen in einfacher Weise erschlossen werden.

Die in Gl. (14) angegebene Näherungsgleichung zwischen den thermodynamischen Zustandsfunktionen und der kritischen Entmischungstemperatur liefert schließlich eine weitere einfache Möglichkeit, in geeigneten Fällen die maximale Mischungsenthalpie bzw. Mischungsentropie eines Systems zu ermitteln oder die Übereinstimmung mit entsprechenden experimentellen Resultaten zu kontrollieren. Sie dürfte in günstigen Fällen, wie am Beispiel der Gallium-Kadmium-Legierungen dargelegt wurde, zu thermodynamischen Daten mit hoher Genauigkeit führen.

Sowohl in den Systemen Gallium-Kadmium und Blei-Zink, die hier zur Erläuterung der Brauchbarkeit von

<sup>27)</sup> J. Lumsden, vgl. 25), S. 910.

<sup>28)</sup> K. Jellinek und H. A. Wannow, Z. Elektrochem. 41 (1935) 347.

Gl. (Gleichung) Alu (Aluminium) Thal. (Thalium) erhel (erhalten) teilun (teilweise) die (die) chem (chemisch) bei p (bei p) in d (in d) zwisc (zwischen) von (von) der f (der f) Lösu (Lösung)

Zu (Zu) wie (wie) müß (müssen) Änd (Änderung) der l (der l) das l (das l) entrc (enthalten) Ü (Ü) Meta (Metall) mögl (möglich) einer (einer) ande (andere) Kom (Komponente) z. B. (z. B.) Ro (Rost) Ei (Eisen) heit (Heute) r y (r y) 30 (30) gram (Gramm) B. W. (B. W.) und (und) deut (deutlich) anal (analytisch) radit (radioaktiv) Schli (Schließen) D. (D.) eines (eines) ande (andere) freie (freie) Beis (Beispiel) Entu (Entropie) gege (gegeben) V (V) n (n) Aton (Atom) weni (wenig) misc (misch) Anw (Anwendung) hyp (hypothese) misc (misch) theri (thermisch) tung (Tung)

25) Alloy (Legierung) 195 (195) 31 (31) 22 (22) 33 (33) Acta (Acta) 34 (34)



Gl. (14) dienen, als auch bei den hinsichtlich der Gleichgewichtsverhältnisse näher untersuchten Systemen Aluminium-Kadmium, Aluminium-Indium und Zink-Thallium ergaben sich Mischungsentropien, die z. T. erheblich höher sind, als sie bei völlig regelloser Verteilung der Komponenten zu erwarten wären. Wird die gesamte Mischungsenthalpie als Ausdruck der chemischen Wechselwirkungskräfte gedeutet, so sind bei positiven  $\Delta H$ -Werten mehr gleichartige Atompaare in der Lösung zu erwarten, als dies bei Gleichheit der zwischenatomaren Kräfte der Fall wäre. Als Folge davon ist eine Verminderung des „statistischen“ Anteils der Mischungsentropie anzunehmen, der für eine ideale Lösung bekanntlich gegeben ist durch

$$\Delta S_{ideal} = -R[x_A \ln x_A + x_B \ln x_B] \quad (15)$$

Zur Erklärung der positiven Überschussentropien, wie sie bei Entmischungssystemen die Regel sind, müssen zusätzlich noch andere Faktoren, wie z. B. die Änderung der spezifischen Wärmen beim Vermischen der Komponenten, angenommen werden, deren Beitrag das Defizit des statistischen Anteils an der Mischungsentropie übertrifft.

Überlegungen hinsichtlich der Mischbarkeit flüssiger Metalle führen indessen zu einer detaillierten Deutungsmöglichkeit. Für die Löslichkeit im festen Zustand sind einerseits die chemischen Wechselwirkungskräfte und andererseits die Größenverhältnisse der Atome der Komponenten von entscheidender Bedeutung. Das ist z. B. der Inhalt der bekannten Regel von W. Hume-Rothery<sup>29)</sup>.

Eine sehr anschauliche Bestätigung dieser Gegebenheit liefern die von L. S. Darken und R. W. Gurry<sup>30)</sup> aufgestellten Elektronegativität-Atomradius-Diagramme für Mischkristalle. Nach H. J. Axon<sup>31)</sup>, B. W. Mott<sup>32)</sup> und S. W. Strauss, J. L. White und B. F. Brown<sup>33)</sup> sowie S. W. Strauss<sup>34)</sup> deuten sich auch bei der Bildung flüssiger Legierungen analoge Einflüsse von chemischer Affinität und Atomradienverhältnis der Komponenten an. Quantitative Schlüsse konnten indessen bisher nicht gezogen werden.

Daß auch in flüssigen Legierungen die Substitution eines Atoms der Wirtsmatrix durch ein Fremdatom anderer Abmessungen einen positiven Beitrag zur freien Mischungsenthalpie liefert, zeigt Bild 6. Für das Beispiel der bisher untersuchten Bleilegierungen mit Entmischungstendenz sind hier die kritischen Punkte gegen die relative Atomvolumendifferenz  $\delta = 2(V_A - V_B)/(V_A + V_B)$  aufgetragen.  $V_A$  und  $V_B$  sind die Atomvolumina der Komponenten. Rückschlüsse aus den wenigen experimentell ermittelten kritischen Entmischungspunkten allein wären kaum möglich. Durch Anwendung von Gl. (14) wurden daher die  $T_c$ -Werte hypothetischer Mischungslücken für weitere zur Entmischung neigende Systeme aus den zugehörigen thermodynamischen Daten berechnet und zur Auswertung herangezogen.

<sup>29)</sup> W. Hume-Rothery, The Structure of Metals and Alloys, The Institute of Metals, London (1950).

<sup>30)</sup> L. S. Darken und R. W. Gurry, Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill Publ. Comp. Ltd., London (1953).

<sup>31)</sup> H. J. Axon, Nature, London 162 (1948) 997.

<sup>32)</sup> B. W. Mott, Phil. Mag. 2 (Ser. 6) (1957) 259.

<sup>33)</sup> S. W. Strauss, J. L. White und B. F. Brown, Acta Met. 6 (1958) 604.

<sup>34)</sup> S. W. Strauss, Acta Met. 10 (1962) 171.

Ähnlich wie die kritischen Lösungstemperaturen, sind auch die maximalen Mischungsenthalpien eindeutig von der Atomvolumendifferenz der Komponenten abhängig (vgl. Bild 7). Der Ordinatenabschnitt für

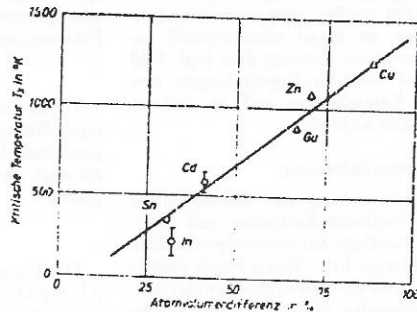


Bild 6. Kritische Entmischungstemperatur flüssiger Bleisysteme als Funktion der relativen Atomvolumendifferenz

$\delta = 0$  entspricht dem Beitrag der chemischen Bindungskräfte zur Mischungsenthalpie. Der Differenzbetrag gegenüber  $\Delta H_m$  ist auf eine Fehlpassung in der Flüssigkeitsstruktur zurückzuführen.

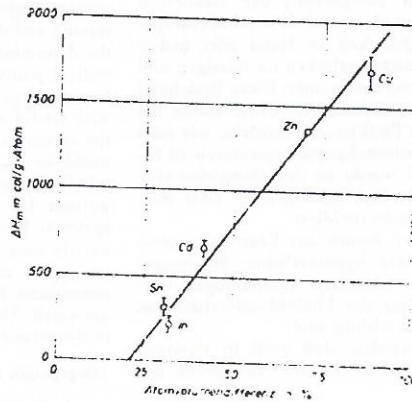


Bild 7. Maximale integrale Mischungsenthalpien flüssiger Bleilegierungen als Funktion der relativen Atomvolumendifferenz

Der von der chemischen Wechselwirkung herrührende Enthalpiebetrag ist klein und kann lediglich geringe Abweichungen der Atomverteilung von einer völlig regellosen Konfiguration bedingen. Der von der Atom-

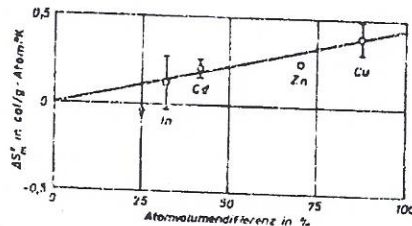


Bild 8. Maximale integrale Überschussentropien flüssiger Bleilegierungen als Funktion der relativen Atomvolumendifferenz



anordnung herrührende Anteil an der gesamten Mischungsentropie dürfte daher nur wenig kleiner sein als der nach Gl. (15) sich ergebende  $\Delta S$ -Wert. Die gefundenen positiven Überschussentropien sind zum größten Teil auf die Erzeugung der Fehlpassung bei der Vermischung verschieden großer Atome zurückzuführen. Eine Überprüfung an Hand experimentell gewonnener Überschussentropien bestätigt dies (vgl. Bild 8). Über weitere und vertiefte Begründungen und Konsequenzen dieser Vorstellungen soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

#### Zusammenfassung

Eine eingehende Untersuchung der Zustandsbilder Aluminium-Indium, Aluminium-Kadmium und Zink-Thallium lieferte die Grundlage zur thermodynamischen Auswertung der fest-flüssig-, bzw. flüssig-flüssig-Gleichgewichte. Es konnten integrale molare Mischungsenthalpien und Überschussentropien für die gesamten Konzentrationsbereiche der Systeme gewonnen werden. Nur für schmale Randbereiche der Systeme lagen bisher in der Literatur kalorimetrisch erhaltene Mischungsenthalpien vor. Diese stimmen mit den hier berechneten Werten überein, wodurch die Brauchbarkeit des angewandten Auswerteverfahrens erwiesen sein dürfte.

Ferner wurde eine einfache Näherungsbeziehung zwischen der kritischen Temperatur, der maximalen integralen Mischungsenthalpie und Überschussentropie abgeleitet, deren Brauchbarkeit an Hand aller bisher hierfür zugänglichen Mischungslücken im flüssigen und festen Zustand gezeigt werden konnte. Diese Beziehung ermöglicht es einerseits, thermodynamische Daten bei Kenntnis des kritischen Punktes zu ermitteln, wie auch andererseits kritische Entmischungstemperaturen zu berechnen. Der erste Fall wurde an den Beispielen Gallium-Kadmium und Blei-Zink demonstriert. Hier wurden die Überschussentropien revidiert.

Die zweite Möglichkeit konnte zur Ermittlung kritischer Entmischungspunkte hypothetischer Mischungslücken in unterkühlten Schmelzen herangezogen werden, die für eine Analyse der Löslichkeitsverhältnisse in metallischen Systemen wichtig sind.

Es konnte gezeigt werden, daß auch in flüssigen Legierungen ein Unterschied in der Atomgröße der

Komponenten analog wie in Mischkristallen eine Fehlpassungsenthalpie verursacht. Die chemischen Wechselwirkungskräfte sind in Entmischungssystemen nur gering, ebenso die dadurch bedingte Abweichung von einer statistischen Atomverteilung. Die positiven Mischungsentropien sind hier zum größten Teil auf die Fehlpassung zurückzuführen.

Herrn Prof. Dr. Th. Heumann bin ich für klärende Diskussionen dankbar. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei auch an dieser Stelle für finanzielle Unterstützung gedankt.

#### Summary

On Constitution and Thermodynamics of Systems with Miscibility Gaps. The thermodynamical evaluation of solid-liquid and liquid equilibria was based on an investigation of the phase diagrams Al-In, Zn-Tl, Al-Cd. From these the integral molar enthalpies of mixing and the excess entropies could be determined. Calorimetric values from the literature for small ranges of these diagrams agree with our calculated values.

An approximate relation was derived between the critical temperature, the maximum integral enthalpy of mixing and the excess entropy. This relationship allows the determination of thermodynamic data from known critical points or a calculation of critical temperatures for decomposition. The first case was demonstrated with Ga-Cd and Pb-Zn in which systems the values for the excess entropy were revised. The second possibility could be used for the determination of hypothetical miscibility gaps in supercooled melts, which are important for the analysis of solubilities in metallic systems. It was shown, that in liquid alloys different atomic sizes of the components create a misfit enthalpy analogous to solids. Chemical interactions and the consequent deviations from statistical atom distribution are small. The positive enthalpy of mixing is mainly due to the atomic misfit.

(Eingegangen am 28. Februar 1965)

III

F  
kraft  
Meta  
Vorr  
vonzent  
tron  
und  
Enc  
Ver  
die  
Leg  
Sys  
stru  
dies  
von  
thei  
van  
Bild  
des  
Kae  
grö817  
(19  
E. J  
A 2  
tall  
(19  
Pro