

**Untersuchungen zu Thermodynamik und Konstitution
von Silber-Zinn-Calcium-,
Silber-Scandium- und Gold-Scandium-Legierungen**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

Vorgelegt von
Stefan Gerbes

Kiel
2002

Referent/in:.....

Korreferent/in:.....

Tag der mündlichen Prüfung:.....

Zum Druck genehmigt: Kiel, den.....

Der Dekan

Inhalt

Inhalt	2
I. Einleitung	4
I.1. Allgemeines	4
I.2. Das System Silber-Zinn-Calcium	7
I.2.1. Das System Silber-Calcium	7
I.2.2. Das System Calcium-Zinn	8
I.2.3. Das System Silber-Zinn	9
I.3. Das System Silber-Scandium	10
I.3. Das System Gold-Scandium	12
II. Theoretische Grundlagen	14
II.1 Thermodynamische Grundlagen	14
II.2 Modellvorstellungen zum Legierungsverhalten	19
II.3 Der Verzerrungsanteil	21
II.3.1 Das statistische Modell	21
II.3.2 Das elastische Modell	23
II.4 Der elektronische Beitrag	27
III. Experimentelles	32
III.1 Probenherstellung	32
III.1.1 Herstellung der Scandium-Legierungen	32
III.1.2 Herstellung der Calcium-Referenzen	34
III.1.3 Herstellung der Silber-Zinn-Legierungen	34
III.1.4 Herstellung der ternären Silber-Calcium-Zinn-Legierungen	35
III.2 Messung der Elektromotorischen Kraft (EMK)	36
III.2.1 Meßmethode	36
III.2.2 EMK-Messungen an kompakten Proben	43
III.2.3 Coulometrische Titration	48
III.3 Röntgendiffraktometrische Bestimmung der Gitterkonstanten	57
III.3.1 Meßprinzip	57

Inhalt	3
III.3.2 Durchführung der Messung	59
III.4 Differentialthermoanalyse (DTA)	62
III.4.1 Meßprinzip	62
III.4.2 Auswertung einer DTA-Kurve	63
III.4.3 Durchführung der Messungen	64
IV. Ergebnisse	66
IV.1 Ergebnisse im System Silber-Zinn-Calcium	66
IV.2 Das System Silber-Scandium	72
IV.2.1 Aktivitätsmessungen	72
IV.2.2 Röntgenmessungen	74
IV.2.3 DTA-Messungen	77
IV.3 Das System Gold-Scandium	78
IV.3.1 Aktivitätsmessungen	79
IV.3.2 Röntgenmessungen	83
IV.3.3 DTA-Messungen	84
V. Diskussion	83
V.1 Das Lösungsverhalten des Calciums in flüssigen Silber-Zinn-Calcium-Legierungen	83
V.1.1 Aufteilung des Exzeßpotentials	83
V.1.2 Beschreibung der Resultate nach anderen Modellen	88
V.1.3 Behandlung nach dem Modell der regulären Lösung	88
V.1.3 Behandlung nach der Coordination-Cluster -Theorie	89
V.2 Die Systeme Gold-Scandium und Silber-Scandium	92
VI. Zusammenfassung	104
VII. Anhang	106
VII.1 Literaturverzeichnis	106
VII.2 Verzeichnis der Abbildungen	111
VII.3 Verzeichnis der Tabellen	113
VII.4 Tabellen	115

I. Einleitung

I.1. Allgemeines

Viele Eigenschaften eines Metalls lassen sich durch Hinzulegen einer oder mehrerer anderer Komponenten in weiten Bereichen variieren. Für den Einsatz und die gezielte Entwicklung metallischer Werkstoffe ist die Kenntnis des Legierungsverhaltens von großem Interesse. Thermodynamische Daten geben Aufschluß über die Stabilität von Legierungen und sind darüber hinaus auch von theoretischer Bedeutung; in dieser Arbeit sollen unter anderem Modellvorstellungen zum Legierungsverhalten an Hand von experimentellen Daten überprüft werden.

Bei der Untersuchung der thermodynamischen Stabilität von Palladium- und Platin-Legierungen konnten die Abweichungen vom idealen Mischungsverhalten auf zwei gegenläufige Effekte zurückgeführt werden [1-12]. Einen *elektronischen Effekt*, der auf dem Übergang der Elektronen des elektropositiveren Partners in die Bänder der Legierung beruht und der einen negativen, die Legierungsbildung fördernden Beitrag zu den thermodynamischen Mischungsfunktionen zu Folge hat. Beim Einbau von Fremdatomen in das Wirtsmetall führt der Größenunterschied der Komponenten zu einer Verzerrung der Wirtsmatrix, die einen positiven, die Legierungsbildung hemmenden Verzerrungs- oder *Dilatationsbeitrag* zu den thermodynamischen Funktionen liefert.

Diese Vorstellungen waren zunächst auf Mischkristalle beschränkt, konnten aber auch auf intermetallische Verbindungen übertragen werden [13-17]. Dabei verliert der Verzerrungsanteil an Gewicht, da die ausgebildete Struktur dem unterschiedlichen Raumbedarf der Komponenten Rechnung trägt. In flüssigen Legierungen spielt der Verzerrungsanteil wegen der fehlenden Fernordnung ebenfalls eine geringere Rolle.

Der Einfluß der Valenzelektronenkonzentration auf das thermodynamische Verhalten ternärer Legierungen ist von Wagner [18] folgendermaßen beschrieben worden: „Die Aktivität eines gelösten Metalls 2 wird durch eine dritte Komponente erhöht, wenn die Metalle 2 und 3 die Elektronenkonzentration in gleicher Richtung ändern; umgekehrt wird die Aktivität erniedrigt,

wenn die Metalle 2 und 3 die Elektronenkonzentration in entgegengesetzter Richtung ändern.“

In der vorliegenden Arbeit sollten diese theoretischen Vorstellungen zur Deutung des Lösungsverhaltens von ternären Silber-Zinn-Calcium und von binären Silber-Scandium und Gold-Scandium-Legierungen herangezogen werden. Diese Systeme sind auch praktisch von Interesse.

Silber und Gold werden auf Grund ihres edlen Charakters schon lange für die Herstellung von Schmuck und Münzen eingesetzt. Beiden Metallen ist auch ihre hohe Duktilität gemeinsam, weswegen diese Metalle für die oben genannten Verwendungen legiert werden müssen, um eine gewisse Härte zu bekommen.

Silber hat unter den Metallen die höchste elektrische Leitfähigkeit und einen kleinen Kontaktwiderstand, weshalb es in der Elektrotechnik auch in Legierungen mit anderen Metallen wie z.B. Platin, Palladium, Kupfer und Zinn vielfach Anwendung findet.

Daneben wird Silber, da es von Alkalien nicht angegriffen wird, als Gefäßmaterial und auch als Oxidations-Katalysator in der Prozeßtechnik eingesetzt. Für letztere Anwendung sind Skelettkatalysatoren nach Art des Raney-Nickel vorgeschlagen worden, die aus Silber-Calcium-Legierungen durch Herauslösen der unedlen Komponente zugänglich sind.

Silber-Legierungen werden wegen ihrer Oxidationsbeständigkeit und ihrer hohen Festigkeit gern als Hartlote zum Verbinden von Bauteilen aus Kupfer, Edelstahl oder Nickel-Legierungen eingesetzt. Im Bestreben, auf Blei und Cadmium in elektrotechnischen Bauteilen zu verzichten, werden vermehrt Silber-Zinn-Legierungen als Weichlote genutzt [21].

In der Dentaltechnik werden für die Amalgam-Füllungen als feste Komponente (Feilung) Silber-Zinn-Kupfer-Legierungen eingesetzt, die dann bei Raumtemperatur mit dem Quecksilber legiert werden.

Des Weiteren erhöht Silber zusammen mit Calcium und Zinn als Zusatz in den Bleilegierungen der Elektroden die Lebensdauer und die Temperaturstabilität von Bleiakkumulatoren.

Gold findet neben seiner Bedeutung für das Finanzwesen (Deckung von Währungen und Geldanlage) und für Schmuckzwecke auch technische Anwendung; in der Elektrotechnik wird es als Material für Kontakte aller Art in der Schwachstromtechnik eingesetzt, da sich auf ihm kaum isolierende Deckschichten bilden.

Gold-Zinn und Gold-Germanium-Legierungen werden wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes und ihrer hohen Festigkeit als Hartlote benutzt [21].

Die hervorstechenden Eigenschaften des Zinns sind seine Weichheit, ein niedriger Schmelzpunkt und die relative Beständigkeit gegen Luft, Wasser, schwache Säuren und schwache Laugen. Deshalb dient es als schützender Überzug anderer Metalle wie z.B. von Eisen im Weißblech. Seine Weichheit macht man sich für die Herstellung von Legierungen für Achslager zu Nutze [21], des niedrigen Schmelzpunktes wegen wird Zinn oft als Hauptkomponente in Loten eingesetzt.

Die Anwendungen für Calcium beruhen hauptsächlich auf der hohen chemischen Reaktivität dieses Erdalkalielementes. So überzieht sich kompaktes Calcium schon an der Luft mit einer Oxidschicht, fein verteiltes Metall entzündet sich spontan.

In der industriellen Metallurgie wird hochreines Calcium im Tonnenmaßstab zur Herstellung von Sondermetallen wie Zirkonium, Thorium, Vanadium oder Uran eingesetzt. Ein weiteres Einsatzgebiet liegt in der Raffination von Stahl, Aluminium und anderen Metallen, wo die hohe Reaktivität zur Entfernung von Verunreinigungen wie Schwefel und Sauerstoff ausgenutzt wird. Weiterhin findet Calcium als härtender Legierungszusatz in Blei-Legierungen Verwendung.

Scandium gehört zu den Seltenerdmetallen und ist mit einem Anteil von $5.1 \cdot 10^{-4}$ Gew.-% in der Erdrinde vertreten, damit etwa so häufig wie Germanium, 10000 mal häufiger als Gold und noch 50 mal so häufig wie Silber [22]. Da es aber kaum in eigenen Erzen vorkommt, sondern stets nur als geringe Beimengung, ist seine Gewinnung aufwendig. Es ist ein unedles Leichtmetall, daß sich wie Aluminium, an der Luft mit einer Oxidschicht überzieht und dann gegen Luft und Luftfeuchtigkeit stabil ist. Erst seit in der Ukraine ergiebige Lagerstätten entdeckt worden sind, wird Scandium in geringen Mengen (1- 2%) als Zusatz zu Aluminiumlegierungen eingesetzt. Scandium verkleinert die Korngröße und verbessert dadurch die Festigkeit, die Kaltverformbarkeit und die Schweißbarkeit des Materials; Bauteile können so filigraner dimensioniert werden, was zu Gewichtseinsparungen von 10 bis 20 Prozent führt.

I.2. Das System Silber-Zinn-Calcium

Zu diesem ternären System liegt noch kein Phasendiagramm vor; die drei binären Randsysteme sind aber gut untersucht. Ihnen ist die vollständige Mischbarkeit in der Flüssigkeit bei nur begrenzter (Zinn in Silber) bis zu minimaler Löslichkeit im Festkörper gemein. Da nur ternäre Legierungen bis zu einem Calcium-Gehalt von 3 At.-% hergestellt wurden, ist von den beiden Randsystemen mit Calcium nur der Bereich geringer Calcium-Konzentration von Interesse. In den Abb. I.1- I.3 sind die von Massalski et al. [23] angegebenen Diagramme dargestellt.

I.2.1. Das System Silber-Calcium

Abb. I.1 zeigt das Phasendiagramm des Systems Silber-Calcium nach Baren [24].

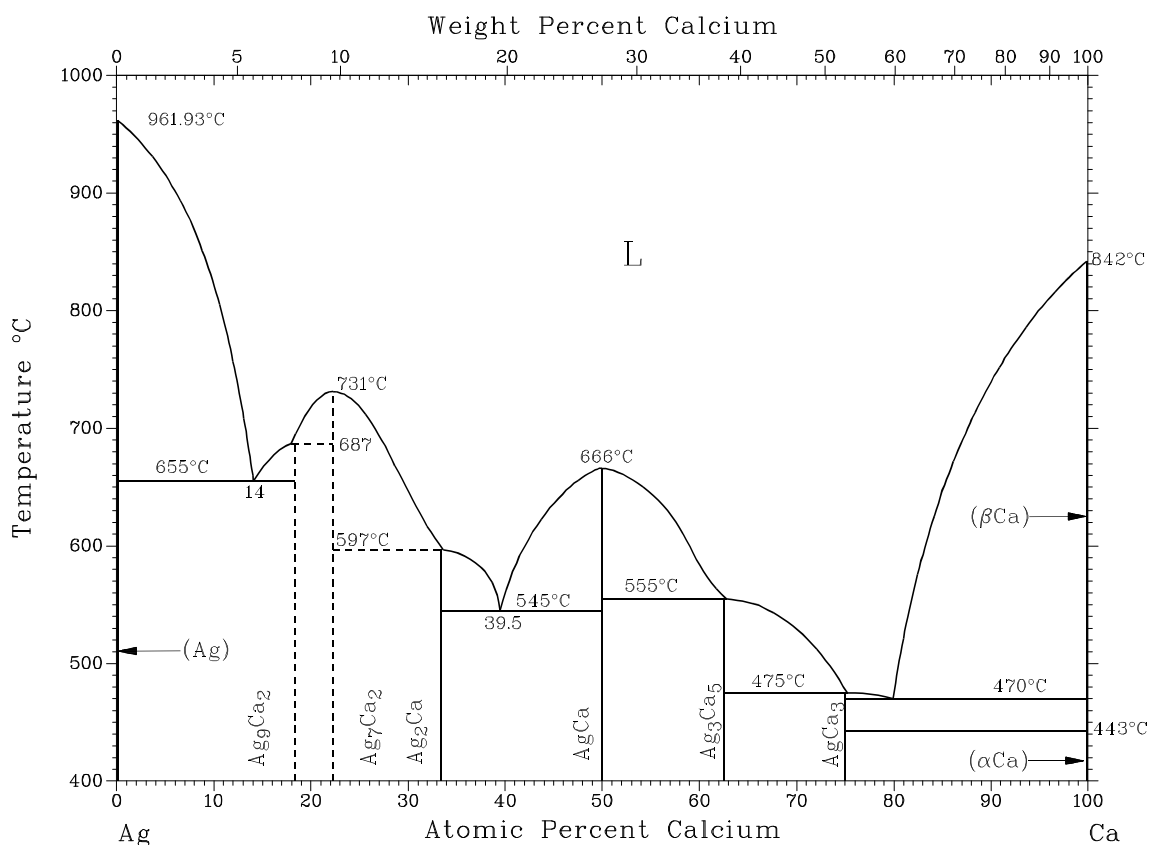


Abb. I.1: Phasendiagramm des Systems Silber-Calcium nach Baren [24]

Es basiert von 0 bis 50 At.-% Calcium auf differentialthermoanalytischen, röntgendiffraktome-

trischen und metallographischen Untersuchungen von Alexander et al. [25]. Für größere Calciumgehalte beruft es sich Baren [24] auf die Ergebnisse von Pascal et al. [26] und Campbell und Wood [27], die unabhängig von einander durch DTA- und Röntgenstruktur-Untersuchungen in diesem Bereich zu sich deckenden Ergebnissen gekommen sind.

Delcet und Egan [28] haben EMK-Messungen mit Hilfe einer Titrationsmethode in der flüssigen Phase bei 1073 K zwischen 10 und 70 At.-% Calcium durchgeführt. H. Fischbach [29] hat mit Hilfe der Knudsen-Effusionsmethode die Calcium-Aktivität zwischen 10 und 95 At.-% Calcium bestimmt; die Aktivitätswerte beider Autoren stimmen gut überein

I.2.2. Das System Calcium-Zinn

In Abb. I.2 Ist das Phasendiagramm des Systems Calcium-Zinn nach Massalski et al.[23] dargestellt, das auf thermoanalytischen und mikroskopischen Untersuchungen von Hume-Rothery [30] basiert.

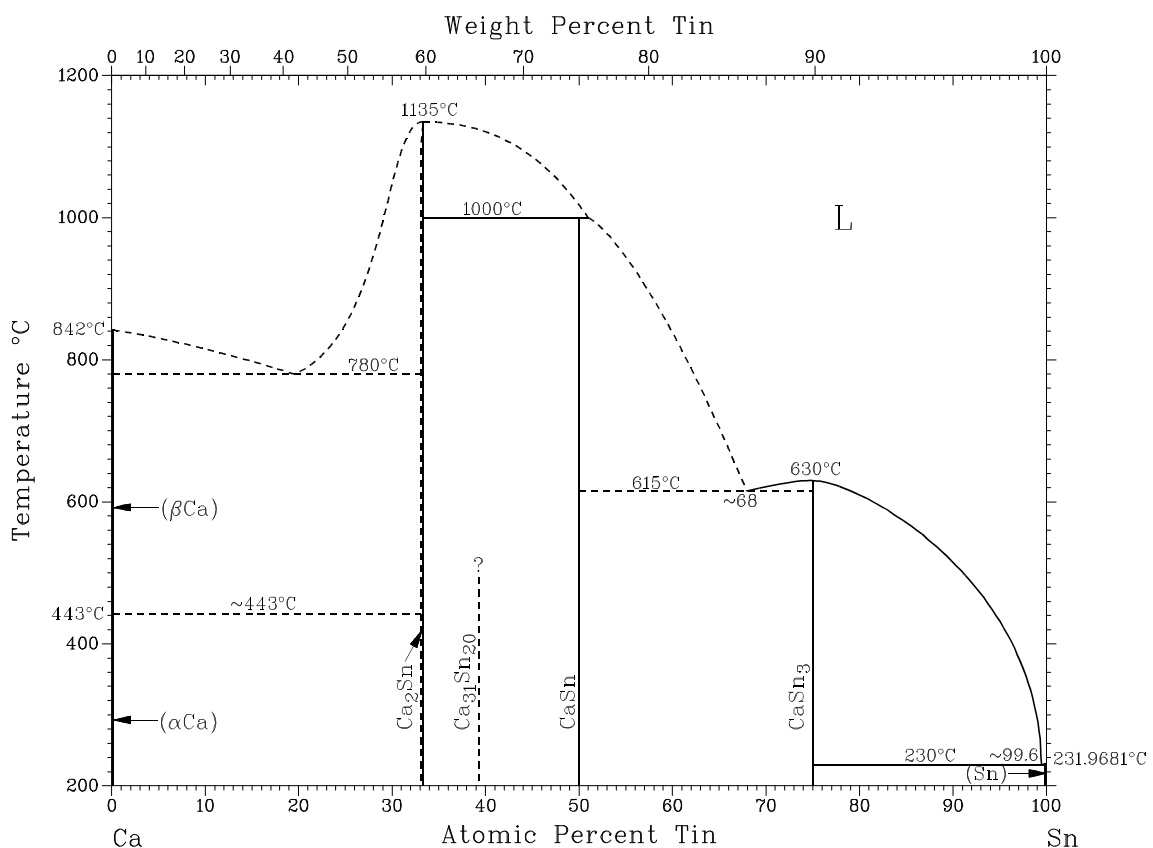


Abb. I.2: Das Phasendiagramm des Systems Calcium-Zinn nach Massalski et al. [23]

Delcet, Delgado-Brune und Egan [31] haben mit einer EMK-Methode die Calcium-Aktivität zwischen 2 und 30 At.-% Calcium in der flüssigen Phase bei 1073 K bestimmt.

Man beachte in dem Diagramm, daß Legierungen mit 10 At.-% Calcium, die in den Titrations-experimenten der vorliegenden Arbeit als Referenzelektroden eingesetzt wurden, knapp oberhalb von 793 K flüssig werden.

I.2.3. Das System Silber-Zinn

In Abb. I.3 ist das von Karakaya und Thompson [32] vorgeschlagene Phasendiagramm abgebildet. Grundlage bilden die metallographischen Untersuchungen von Murphy [33] und Hume-Rothery et al. [34], sowie Röntgenstrukturanalysen von Owen und Roberts [35] und von Umansky [36]. Auffällig ist, daß drei von den fünf auftretenden Phasen eine deutliche Phasenbreite aufweisen.

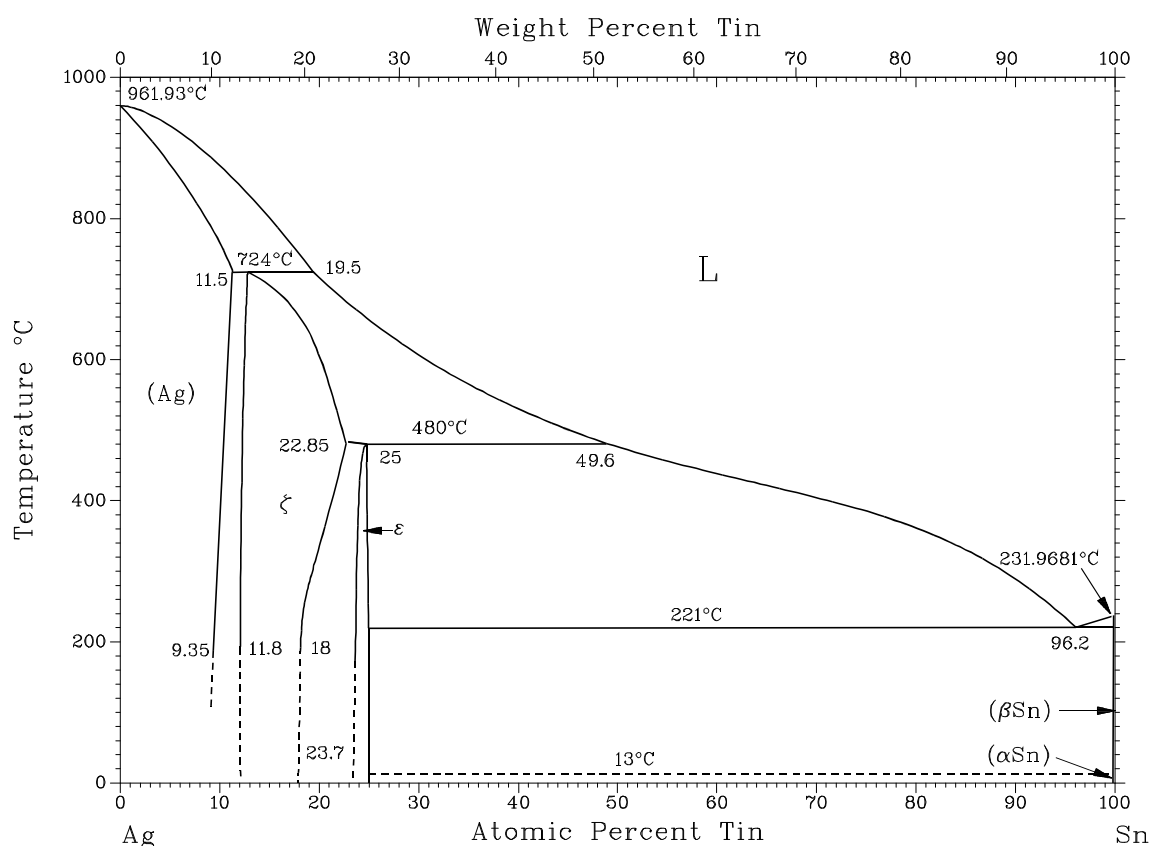


Abb. I.3: Phasendiagramm Silber-Zinn nach Karakayama und Thompson [32]

Die thermodynamischen Eigenschaften flüssiger Silber-Zinn-Legierungen sind oft studiert worden; es gibt zahlreiche kalorimetrische [37-44] und elektrochemische [45-54] Untersuchungen und eine mittels Dampfdruckmessung [55].

Das Diagramm zeigt, daß bei 1073 K, der tiefsten Meßtemperatur der Titrationsexperimente, die binären Legierungen erst ab einem Zinnanteil von etwa 17 At.-% komplett flüssig sind; bei 1173 K liegt diese Grenze bei gut 8 At.-% Zinn.

I.3. Das System Silber-Scandium

Abb. I.4 zeigt das von Gschneidner und Calderwood [56] vorgeschlagene Phasendiagramm des Systems Silber-Scandium, das auf den Ergebnissen röntgenographischer Messungen von Gschneidner et al. [59] und auf differentialthermoanalytischen und metallographischen Untersuchungen von Stapf et al. [85] beruht.

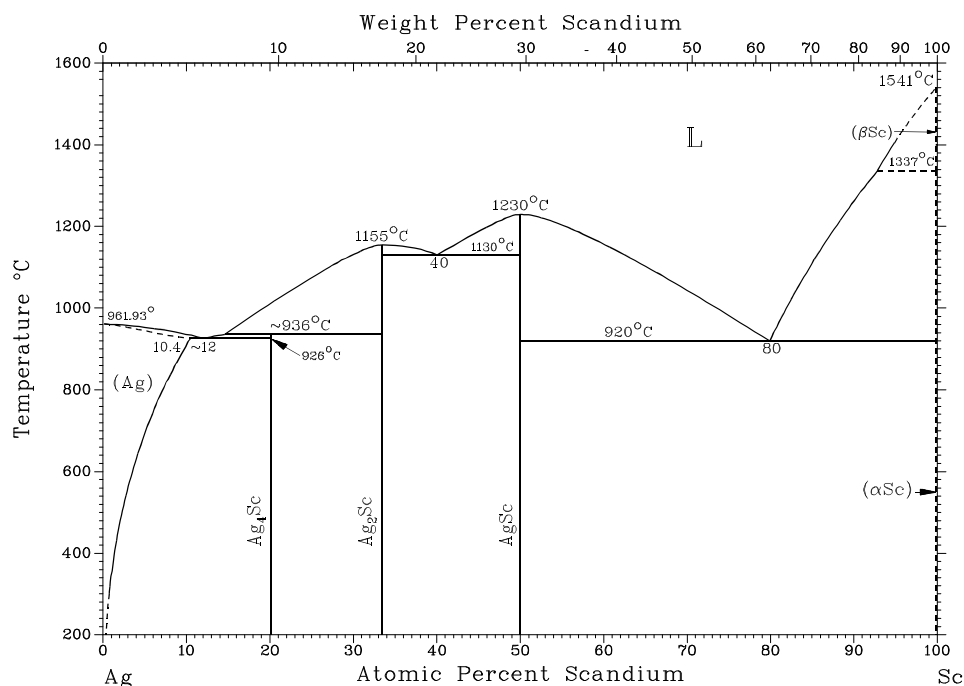


Abb. I.4: Phasendiagramm des Systems Silber-Scandium nach Gschneidner et al. [56]

Man beachte die große Temperaturabhängigkeit der Grenzlöslichkeit von Scandium in festem Silber. Es existieren daneben die Strichphasen Ag_4Sc , Ag_2Sc und AgSc . Alle drei Phasen wurden röntgenographisch nachgewiesen; Tab. I.1 gibt eine Übersicht über die Strukturen der bekannten Phasen in diesem System.

Phase	Kristallsystem	Strukturtyp	Raumgruppe	Autor
Ag_4Sc	tetragonal	MoNi_4	I4/m	Mc Masters et al [60], Reule et al. [57]
Ag_2Sc	tetragonal	MoSi_2	I4/mmm	Reule et al. [57]
AgSc	kubisch	CsCl	Pm3m	Aldred [62]

Tab. I.1: Kristallstrukturen der intermetallischen Phasen im System Silber-Scandium

Als erste haben Stapf et al. [58] auf Grund von metallographischen und thermoanalytischen Untersuchungen ein Phasendiagramm aufgestellt; dieses unterscheidet sich von dem in Abb. I.4 gezeigten hauptsächlich in der geringeren Breite der α -Phase.

Gschneidner et al. [59] haben über die Messung der Gitterparameter die Grenzlöslichkeit von Scandium in Silber in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Ihre Werte sind erheblich größer als die von Stapf et al. angegebenen. Die in Abb. I.4 dargestellte Grenzlöslichkeit folgt den Ergebnissen von Gschneidner et al..

Fitzner et al. [63] haben die Mischungsenthalpien bei 1473 K für Legierungen mit einem Scandium-Gehalt von 15 bis 65 At.-% sowie die Bildungsenthalpie für AuSc bei dieser Temperatur kalorimetrisch gemessen. P. Oelhafen [64] hat die Mischungsenthalpie einer Legierung mit 20 Gew.-% mittels Photoemissionsspektroskopie bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit sollten die Phasenverhältnisse überprüft und ein vollständiger Satz thermodynamischer Funktionen ermittelt werden.

I.3. Das System Gold-Scandium

In Abb. I.5 ist das von Moffat [65] vorgeschlagene Phasendiagramm dargestellt. Dieses beruht ausschließlich auf röntgenographischen Untersuchungen.

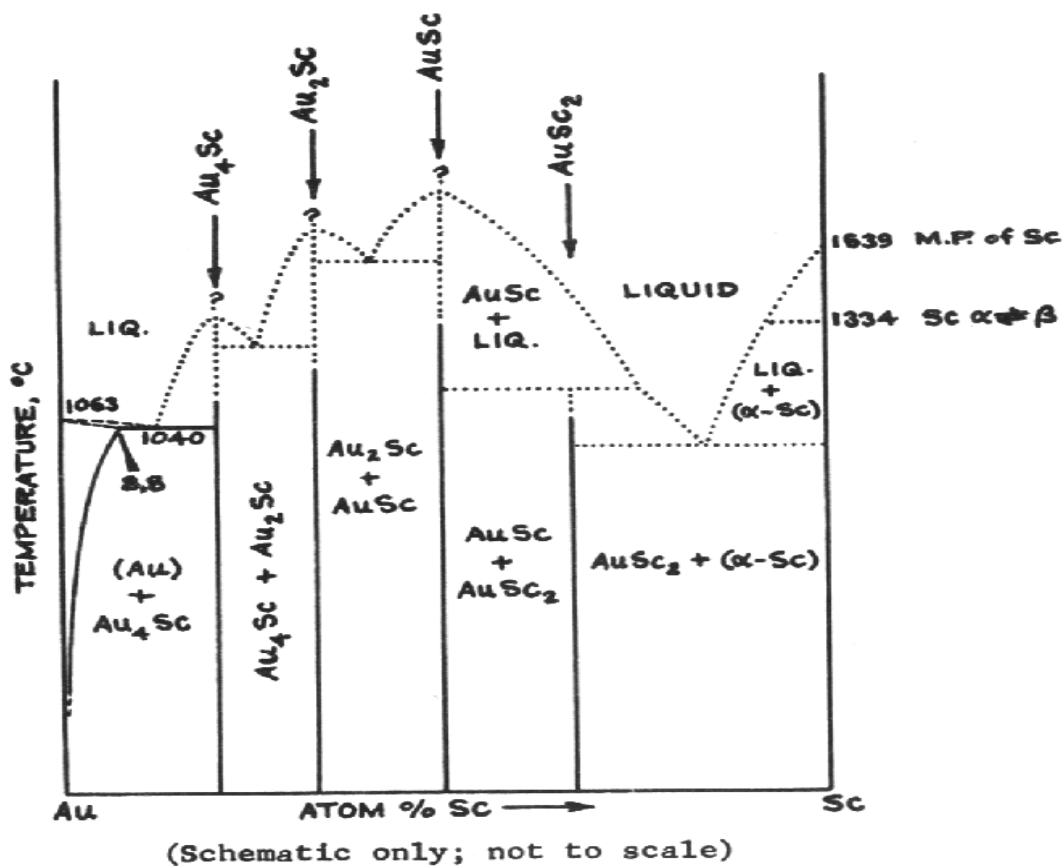


Abb. I.5: Das System Gold-Scandium nach Moffat [65]

Wie schon im System Silber-Scandium fällt die starke Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Scandium im festen Wirtsmetall auf. Gschneidner et al. [66] haben bis zu einem Scandium-Gehalt von 12 At.-% die Gitterkonstanten bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen gemessen, um die Temperaturabhängigkeit der Grenzlöslichkeit des Scandiums in Gold zu bestimmen. Aldred [62] hat die Phasen AuSc und AuSc₂ gefunden, von ersterer hat er auch die Struktur

bestimmen können, von letzterer lediglich berichtet, daß sie isostrukturell zu anderen AuSE_2 -Verbindungen sei. Da für alle diese eine Co_2Si -Struktur gefunden wurde [67], sollte auch AuSc_2 diese Struktur besitzen. Reule et al. [57] haben die Strukturen für die Verbindungen Au_4Sc und Au_2Sc ermittelt.

Au_4Sc , Au_2Sc und AuSc sind isotyp zu den jeweiligen Silber-Scandium-Verbindungen.

In Tab. I.2 sind die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen an den intermetallischen Phasen dieses Systems zusammengestellt.

Phase	Kristallsystem	Strukturtyp	Raumgruppe	Autor
Au_4Sc	tetragonal	MoNi_4	I4/m	Reule et al. [57]
Au_2Sc	tetragonal	MoSi_2	I4/mmm	Reule et al. [57]
AuSc	kubisch	CsCl	Pm3m	Aldred [62]
AuSc_2	orthorombisch	Co_2Si	Pnma	Aldred [62]

Tab. I.2: Kristallstrukturen der intermetallischen Phasen im System Gold-Scandium

Da keine thermoanalytischen Untersuchungen vorliegen, ist nichts über die Umwandlungsarten und -temperaturen bekannt.

Kleppa und Topor [68] haben die Mischungsenthalpien für flüssige Legierungen mit einem Scandium-Gehalt von 1 bis 5 At.-% bei 1379 K kalorimetrisch bestimmt. Auf dem gleichen Wege sind die Bildungsenthalpie der Phase AuSc von Fitzner et al.[63] bei 1473 K gemessen worden.

Es wurden über den gesamten Molenbruchbereich EMK- und DTA- und im Bereich der α -Phase auch Röntgenmessungen durchgeführt, um das System thermodynamisch vollständig zu beschreiben und die Phasenverhältnisse exakt festzulegen.

II. Theoretische Grundlagen

II.1 Thermodynamische Grundlagen

Thermodynamische Funktionen, die die Eigenschaften der ganzen Mischung beschreiben, werden *integrale* Funktionen genannt. Die am häufigsten verwendeten sind die *freie Enthalpie* G , die *Enthalpie* H und die *Entropie* S . Diese drei Funktionen sind durch die *Gibbs-Helmholz-Beziehung* miteinander verknüpft:

$$G = H - T \cdot S \quad (\text{II.1})$$

Diese Formel wird bei konstantem Druck angewandt; dabei ist T die *absolute Temperatur* in Kelvin. Die freie Enthalpie ist in der chemischen Thermodynamik eine zentrale Größe; sie ist ein wichtiges Kriterium um die Stabilität eines Systems oder eines Stoffes zu beurteilen. Kann ein System bei konstantem Druck und konstanter Temperatur mehrere Zustände einnehmen, so ist derjenige mit dem negativsten Wert für G der stabilste.

Das Verhalten einer Komponente i in der Mischung wird durch die *partiellen* Größen beschrieben. Man bekommt diese durch partielle Differentiation der betreffenden integralen Funktion nach der Stoffmenge n_i der Komponente i . Partielle Größen werden durch einen Überstrich über und einen Index (für die Komponente, auf die sie sich beziehen) an ihrer Variablen gekennzeichnet. Die wichtigste partielle Größe ist die partielle molare freie Enthalpie, die als *chemisches Potential* μ_i bezeichnet und folgendermaßen definiert wird:

$$\overline{G}_i \equiv \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad (\text{II.2})$$

Die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials in einer Mischung ist gegeben durch:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \cdot \ln a_i \quad (\text{II.3})$$

Dabei ist:

- μ_i° das Standardpotential des reinen Stoffes bei $p = 101325 \text{ Pa}$ [69]
- R die allgemeine Gaskonstante ($R = 8.31441 \text{ J/(K mol)}$) [69]
- a_i die Aktivität der Komponente i

Die *Aktivität* a_i ist das Produkt aus dem Aktivitätskoeffizienten und dem *Molenbruch* x_i . Der *Aktivitätskoeffizient* beschreibt die Abweichung von einem als ideal angesehenen Bezugszustand der Komponente i . Als Bezugszustand kann man zum einen die unendliche Verdünnung (Henrysches Gesetz), zum anderen den reinen Stoff (Raoult'sches Gesetz) verwenden. Im ersteren Fall ist das Symbol für den Aktivitätskoeffizienten γ_i , im letzteren f_i .

Auf das Henrysche Gesetz ($\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1$) bezieht man sich zumeist, wenn die Komponente i unter den gegebenen Bedingungen nicht in reiner Form existieren kann oder die Komponenten einer Mischung in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen. Im folgenden wird mit der zweiten Konvention, mit dem Reinstoff als Bezugszustand gearbeitet. Für die Aktivität gilt also:

$$a_i = f_i \cdot x_i \quad (\text{II.4})$$

und:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} f_i = 1 \quad (\text{II.5})$$

Beziehungsweise:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} a_i = x_i \quad (\text{II.6})$$

Aus Gl. (II.3) ergibt sich damit:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \mu_i = \mu_i^\circ \quad (\text{II.7})$$

In einer idealen Mischung nimmt der Aktivitätskoeffizient über den gesamten Molenbruch den Wert eins an. Der Aktivitätskoeffizient f_i beschreibt die Abweichung vom Raoult'schen Gesetz $a_i = x_i$.

Wenn man die Differenz zwischen den thermodynamischen Funktionen der Komponente i in der Mischung und im Reinstoff bildet, erhält man *relative* Größen. Da es sich um Differenzen handelt, ist ihnen ein „ Δ “ vorangestellt. Für die chemischen Potentiale der Komponente i erhält man:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \cdot \ln a_i = \Delta \overline{G}_i \quad (\text{II.8})$$

$\Delta \overline{G}_i$ bezeichnet man als die *relative partielle freie Enthalpie*, die sich mit der Definition der Aktivität, Gl. (II.5) in einen *idealen* (Index id) und einen Überschuss- oder *Exzeß*-Anteil (Index: E) aufteilen läßt:

$$\Delta \overline{G}_i = RT \cdot \ln(f_i \cdot x_i) = RT \cdot \ln f_i + RT \cdot \ln x_i = \Delta \overline{G}_i^E + \Delta \overline{G}_i^{id} \quad (\text{II.9})$$

Die *relative partielle freie Exzeßenthalpie* wird auch als *Exzeßpotential* bezeichnet. Die Exzeßfunktionen stellen also die Abweichung vom idealen Verhalten dar und sind deshalb für die Interpretation der Ergebnisse von besonderem Interesse.

Mit elektrochemischen Methoden kann nur jeweils die Aktivität der unedelsten Komponente als Funktion von Temperatur und Zusammensetzung der Legierung gemessen werden. Ist die Zusammensetzung bekannt, kann mit Gl. (II.8) die relative partielle Enthalpie und nach Gl. (II.9) auch die relative freie Exzeßenthalpie der unedlen Komponente berechnet werden.

In binären Mischungen erhält man die jeweilige Größe für die zweite Komponente über die *Gibbs-Duhem-Beziehung*, wobei Druck und Temperatur konstant sind (hier für die relativen freien Exzeßenthalpien formuliert):

$$\sum x_i \cdot d\Delta \overline{G}_i^E = 0 \quad (\text{II.10})$$

Sind in einem binären System die Molenbrüche und die partiellen Größen für die eine Komponente bekannt, so können die entsprechenden Funktionen für die andere Komponente über die folgende Beziehung berechnet werden, die sich durch partielle Integration aus Gl. (II.10) ergibt und wieder für das Exzeßpotential formuliert ist (die unedlere Komponente erhält den Index „2“):

$$\Delta\overline{G}_1^E(x_2) = -\frac{x_2}{(1-x_2)} \Delta\overline{G}_2^E(x_2) + \int_0^{x_2} \frac{\Delta\overline{G}_2^E(x_2)}{(1-x_2)^2} dx. \quad (\text{II.11})$$

Sind beide partiellen relativen Exzeßfunktionen bekannt, kann die integrale relative Exzeßgröße berechnet werden:

$$\Delta G^E(x_2) = (1-x_2) \cdot \Delta\overline{G}_1^E(x_2) + x_2 \cdot \Delta\overline{G}_2^E(x_2) \quad (\text{II.12})$$

Ebenfalls zugänglich ist dann die relative integrale Größe (freie Mischungsenthalpie):

$$\Delta G(x_2) = \Delta G^E(x_2) + RT \cdot [(1-x_2) \ln(1-x_2) + x_2 \ln x_2] \quad (\text{II.13})$$

Es ist allerdings zu beachten, daß in Zweiphasengebieten die Exzeßfunktionen nicht definiert sind und damit Gl. (II.11) nicht zur Gibbs-Duhem-Integration herangezogen werden darf. Daher wird die Integration über Zweiphasengebiete mit der relativen partiellen freien Enthalpie nach folgender Gleichung durchgeführt:

$$\Delta\overline{G}_1(x'_2) = \Delta\overline{G}_2(x''_2) \left(1 - \frac{1}{1-x'_2}\right) + \Delta\overline{G}_1(x'_2) + \frac{x'_2}{1-x'_2} \Delta\overline{G}_2(x'_2) \quad (\text{II.14})$$

x'_2 und x''_2 sind dabei Molenbrüche der koexistierenden Phasen. Für die freie Mischungsenthalpie ergibt sich:

$$\Delta G(x_2) = (1-x'_2) \left[\frac{\Delta G(x'_2)}{1-x'_2} + \Delta\overline{G}_2(x'_2) \left(\frac{1}{1-x''_2} - \frac{1}{1-x'_1} \right) \right] \quad (\text{II.15})$$

Hat man die Aktivitäten als Funktion der Temperatur ermittelt, so ist auch der Temperaturgang der freien Mischungsenthalpie bekannt und die relative integrale Entropie (Mischungsentropie) kann berechnet werden:

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{p,n} \quad (\text{II.16})$$

Damit ist auch die relative Integrale Enthalpie (Mischungsenthalpie) festgelegt:

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S \quad (\text{II.17})$$

Für eine binäre Mischung kann also über die Messung der Aktivität einer Komponente als Funktion der Temperatur ein vollständiger Satz thermodynamischer Funktionen ermittelt werden.

II.2 Modellvorstellungen zum Legierungsverhalten

Es gibt bisher keine umfassende Theorie der Legierungsbildung, die -ausgehend von den Eigenschaften der Metalle- eine quantitative Vorhersage der physikalischen, chemischen, thermodynamischen und metallurgischen Eigenschaften der Legierung erlaubt. Es existieren jedoch eine Vielzahl von empirischen Regeln und einfachen Modellen, die es ermöglichen, das Legierungsverhalten qualitativ abzuschätzen.

Für das Verständnis des Mischungsverhaltens von Metallen haben sich Palladium- und Platinlegierungen in vielerlei Hinsicht als Modellsysteme erwiesen. Die Abweichungen vom idealen Verhalten konnten dabei im Wesentlichen auf zwei Effekte zurückgeführt werden [1-12]:

- 1) Verzerrung des Wirtsgitters (*Dilatation*) beim Einbau von Fremdatomen
- 2) Elektronische Mischungseffekte bei der Legierungsbildung

Der erste Effekt, die Gitterverspannung, tritt als Folge des Größenunterschiedes der Atome der Komponenten auf. Er steuert, da er die Legierungsbildung behindert, stets einen positiven, endergonischen Beitrag zum Exzeßpotential bei.

Der zweite Anteil, der elektronische Mischungseffekt wird durch eine Veränderung der elektronischen Strukturen der Metalle bei der Legierungsbildung verursacht. Die unedleren Komponenten wirken dabei gegenüber einem edleren Wirtsmetall als Elektronendonatoren. Der Elektronenübergang fördert die Legierungsbildung und liefert einen negativen, exergonischen Beitrag zum Exzeßpotential. Die Größe des elektronischen Beitrages konnte für Palladium- und Platinlegierungen auf zwei Eigenschaften der reinen Komponenten zurückgeführt werden: Die Lage des Fermi-Niveaus des Wirtsmetalls und die effektive Wertigkeit der in dem Wirtsmetall gelösten Komponenten.

Im Rahmen dieser Modellvorstellung wird das Exzeßpotential auf einen die Legierungsbildung hemmenden und einen diese fördernden Anteil aufgeteilt.

Unter der vereinfachenden Annahme, daß sich elektronische und elastische Effekte nicht gegenseitig beeinflussen, kann das Exzeßpotential der Komponente i als Summe eines elektronischen Beitrages (Index e) und eines Dilatationsbeitrages (Index d) beschrieben werden:

$$\Delta \overline{G}_i^E = \Delta \overline{G}_i^{Ee} + \Delta \overline{G}_i^{Ed} \quad (\text{II.18})$$

Bei Substitutionsgitter-Legierungen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das Mischungsverhalten nach einem Ansatz von Redlich und Kister [70] durch die Differenz der relativen partiellen freien Exzeßenthalpien ($\Delta \overline{G}_i^E - \Delta \overline{G}_w^E$) zu beschreiben [6,4,15]. Dabei steht $\Delta \overline{G}_i^E$ für das Exzeßpotential der gelösten Komponente i und $\Delta \overline{G}_w^E$ für das Exzeßpotential des Wirtsmetalls. Dieser Ausdruck gibt die Änderung des Exzeßpotentials für den Fall an, daß Wirtsgitteratome gegen Fremdatome ausgetauscht werden.

Auch die Differenz der Exzeßpotentiale kann in einen elektronischen und einen elastischen Anteil aufgespalten werden:

$$(\Delta \overline{G}_i^E - \Delta \overline{G}_w^E) = (\Delta \overline{G}_i^{Ee} - \Delta \overline{G}_w^{Ee}) + (\Delta \overline{G}_i^{Ed} - \Delta \overline{G}_w^{Ed}) \quad (\text{II.19})$$

Die Verwendung der Differenz der partiellen freien Exzeßenthalpien hat den Vorteil, daß die Anzahl der Gitterplätze bei Variation der Zusammensetzung konstant bleibt. Im Grenzfall unendlicher Verdünnung ($x_i = 0$) sind die Größen für die Wirtskomponente in Gl. (II.19) nach dem Raoult'schen Gesetz gleich Null und Gl. (II.19) vereinfacht sich zu:

$$\Delta \overline{G}_i^E(x_i=0) = \Delta \overline{G}_i^{Ee}(x_i=0) + \Delta \overline{G}_i^{Ed}(x_i=0) \quad (\text{II.20})$$

Um die beschriebene Aufteilung praktisch vornehmen zu können, sind weitere Modellvorstellungen erforderlich, die es ermöglichen, einen der Beträge abzuschätzen und den anderen nach Gl. (II.19) zu berechnen.

II.3 Der Verzerrungsanteil

II.3.1 Das statistische Modell

Ein Fremdeilchen, das in eine Wirtsmatrix eingebaut wird, bewirkt eine Verzerrung im Gitter des Wirtsmetalls, die erst nach mehreren Gitterplätzen wieder abklingt. Betrachtet man eine unendlich verdünnte Lösung, so verursacht das Fremdeilchen in diesem eine lokale Gitteraufweitung bzw. -kontraktion, abhängig davon, ob es größer oder kleiner ist als das Wirtsmetall. Die für die Deformation des Gitters aufzubringende Energie wird als *Lochbildungsenergie* E_l bezeichnet und entspricht dem Energiegehalt eines Mols Verzerrungszentren [11,12].

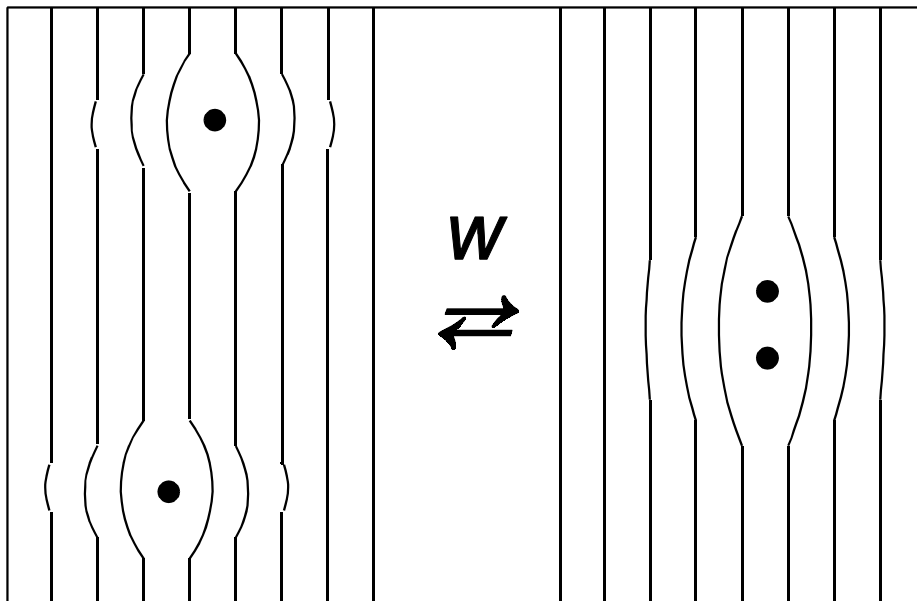


Abb. II.1: Zur Paarwechselwirkungsenergie

Um den Verzerrungsbeitrag zum Exzeßpotential für unendliche Verdünnung ($x_1 = 0$) zu berechnen, nimmt man vereinfachend an, daß in einem kubisch-flächenzentrierten (fcc.) Gitter die Wechselwirkungsenergien ε eines Fremdatoms mit seinen zwölf nächsten Nachbarn gleich groß

und additiv sind, die mit seinen übernächsten aber bereits vernachlässigt werden können [11,12]:

$$\overline{\Delta G}_2^{Ed}(x=0) = E_L = 12\varepsilon \quad (\text{II.21})$$

Wie Abb. II.1 zeigt, bewirken zwei benachbarte Fremdatome eine insgesamt geringere Verzerrung des Wirtsgitters als zwei isolierte. Der Energiebetrag, um den die Lochbildungsenergie durch die Bildung von Paaren verringert wird, wird als Paarbildungs- oder auch Assoziationsenergie w bezeichnet [11,12]. Da jetzt jedes Fremdatom nur noch von 11 Wirtsgitteratomen umgeben ist ergibt sich w zu:

$$w = 22\varepsilon - 24\varepsilon = -2\varepsilon = -\frac{1}{6} E_L \quad (\text{II.22})$$

Für die unendlich verdünnte Lösung gilt dann:

$$\overline{\Delta G}_i^{Ed}(x_i=0) = (\overline{\Delta G}_i^{Ed} - \overline{\Delta G}_w^{Ed}) = E_L = -\frac{zw}{2} = -6w \quad (\text{II.23})$$

mit:

z : Koordinationszahl (12 im fcc.-Gitter)

w : Paarwechselwirkungsenergie

Zur Berechnung der Dilatationsenergie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung verwendet man bei Substitutionsgitter-Legierungen eine statistische Methode; die *quasichemische Näherung* [70,72], in die als einziger Parameter die Paarwechselwirkungsenergie eingeht [12,7,10]:

$$(\overline{\Delta G}_i^{Ed} - \overline{\Delta G}_w^{Ed}) = -\frac{z}{2} w + z RT \ln \left(\frac{2-2x_i}{1+\beta-2x_i} \right) \quad (\text{II.24})$$

mit

$$\beta = \left[1 - 4x_i(1-x_i) \left(1 - \exp \left(-\frac{w}{RT} \right) \right) \right]^{1/2} \quad (\text{II.25})$$

Ist der Wert für den Verzerrungsbeitrag bei unendlicher Verdünnung bekannt, kann aus Gl. (II.23) die Paarwechselwirkungsenergie w berechnet und mit Gl. (II.24) der Verzerrungsbeitrag über den gesamten Konzentrationsbereich extrapoliert werden.

II.3.2 Das elastische Modell

Eine Abschätzung des Verzerrungsbeitrags bei unendlicher Verdünnung ist unabhängig von thermodynamischen Daten mit Hilfe eines kontinuumentlastischen Modells [4, 5] möglich. Die folgende Herleitung dieses einfachen Modells basiert auf Ansätzen von Heumann [73], Lawson [74] und Seigle et al. [75].

Man betrachtet dabei ein Fremdatom i mit dem partiellen Molvolumen \bar{V}_i , das in eine Wirtsmatrix aus Atomen w mit dem Molvolumen V_w eingebaut ist. Wenn das Fremdatom einen größeren (oder kleineren) Platzbedarf hat als ein Wirtsatom, so wird das Wirtsgitter geweitet (oder kontrahiert). Das erfordert die Aufwendung einer Volumenarbeit. Diese Volumenarbeit wird dem Dilatationsbeitrag zum Exzeßpotential gleichgesetzt:

$$\Delta \bar{G}_i^{Ed}(x_i=0) = - \int_{V_w}^{\bar{V}_i} p dV \quad (\text{II.26})$$

Hierbei ist p der für die Änderung der Gitterabstände nötige Druck. Er ergibt sich aus der Kompressibilität des Wirtsmetalls:

$$\kappa_w = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (\text{II.27})$$

Umformen führt zu:

$$dp = - \frac{1}{\kappa_w} \left(\frac{1}{V} dV \right) \quad (\text{II.28})$$

Nach Integration in den Grenzen von Gl. (II.26) ergibt sich:

$$p = -\frac{1}{\kappa_w} \ln \frac{\bar{V}_i}{V_w} \quad (\text{II.29})$$

Dies läßt sich mit

$$\bar{V}_i = V_w + \Delta V \quad (\text{II.30})$$

unter der Bedingung

$$\frac{\Delta V}{V_w} \ll 1 \quad (\text{II.31})$$

in eine Reihe entwickeln:

$$p = -\frac{1}{\kappa_w} \left[\left(\frac{\Delta V}{V_w} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta V}{V_w} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V_w} \right)^3 \dots \right] \quad (\text{II.32})$$

Nach Einsetzen von Gl (II.32) in Gl (II.26) und anschließender Integration erhält man:

$$\Delta \bar{G}_i^{Ed}(x_i=0) = \frac{\Delta V^2}{2\kappa_w V_w} \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta V}{V_w} \right) + \frac{1}{6} \left(\frac{\Delta V}{V_w} \right)^2 \dots \right] \quad (\text{II.33})$$

Für sehr kleine Volumenunterschiede kann die Reihe nach dem ersten Glied abgebrochen werden. Man erhält dann die *harmonische* Näherung:

$$\Delta \bar{G}_i^{Ed}(x_i=0) = \frac{(\bar{V}_i - V_w)^2}{2\kappa_w V_w} \quad (\text{II.34})$$

Man kann aus dieser Formel die direkte Proportionalität des elastischen Potentials zum Quadrat der Volumendifferenz ablesen. Aufweitung und Kontraktion des Wirtsgitters führen bei gleicher

Volumendifferenz im Rahmen der harmonischen Näherung also zu dem selben Ergebnis. Außerdem ist die Verzerrungsenergie umgekehrt proportional zur Kompressibilität des Wirtsmetalls. Das bestätigt die Erwartung, daß die Gitterverzerrung eines „weichen“ Metalls, mit einer großen Kompressibilität, mit geringerem Energieaufwand zu bewerkstelligen ist als die eines „harten“ Metalls mit einer kleinen Kompressibilität.

Die Anwendung von Gl. (II.33) hat sich bei Platin- und Palladiumlegierungen [4] und auch bei Mischungen von Alkalihalogeniden [76] bewährt. Ihre Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit thermodynamischen Daten, solange für die relative Volumendifferenz gilt:

$$\frac{\bar{V}_i - V_w}{V_w} = \frac{\Delta V}{V_w} < 0.1 \quad (\text{II.35})$$

Ist diese Bedingung nicht erfüllt, muß bei der Integration von Gl. (II.26) die Druckabhängigkeit der Kompressibilität berücksichtigt werden. Nach Murnaghan [77] ist das *Elastizitätsmodul* B (Kehrwert der Kompressibilität) in erster Näherung dem Druck proportional und kann entsprechend durch die folgende Beziehung dargestellt werden:

$$B_w = \frac{1}{\kappa_w} = B_w^0 + b_w p \quad (\text{II.36})$$

mit

$$b_w = \left(\frac{\partial B_w}{\partial p} \right)_T \quad (\text{II.37})$$

Einsetzen von Gl. (II.36) in Gl. (II.27) und anschließende Integration führt zu:

$$p = \frac{B_w^0}{b_w} \left[\left(\frac{\bar{V}_i}{V_w} \right)^{-b_w} - 1 \right] \quad (\text{II.38})$$

Wenn diese Formel für p in Gl. (II.26) eingesetzt wird, ergibt sich nach Integration:

$$\Delta \overline{G}_i^{Ed}(x_i=0) = \frac{B_w^0}{b_w} (\overline{V}_i - V_w) + \frac{B_w^0 V_w}{b_w (1 - b_w)} \left[1 - \left(\frac{\overline{V}_i}{V_w} \right)^{(1-b_w)} \right] \quad (\text{II.39})$$

Dies ist die sog. anharmonische Näherung. Für

$$\frac{\overline{V}_i - V_w}{V_w} \ll 1 \quad (\text{II.40})$$

läßt sie sich eine Reihe entwickeln, die in ihrem ersten Glied -also für sehr kleine Volumenunterschiede- identisch ist mit Gl. (II.33).

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Legierungssystemen sind die Volumenunterschiede stets größer als der Grenzwert von 0.1 für $\Delta V/V_w$. Zur Abschätzung des Verzerrungsanteils mußte daher die anharmonische Näherung verwendet werden.

II.4 Der elektronische Beitrag

Mit den dargestellten Modellen ist es möglich, den Dilatationsbeitrag zum Exzeßpotential abzuschätzen. Der elektronische Beitrag ergibt sich dann nach Gl. (II.19) als die Differenz zum Exzeßpotential.

Der elektronische Anteil kann aber auch unabhängig abgeschätzt werden. Grundlage der folgenden Vorstellungen bilden Untersuchungen an Platin- und Palladium-Legierungen [7,78,79], deren Ziel es war, Informationen über den Einfluß der Valenzelektronen auf das Mischungsverhalten zu erlangen. Legierungen des Palladium und Platin haben sich wegen ihrer speziellen Bandstruktur als Modellsysteme erwiesen.

In der Gasphase haben die isolierten Atome die Konfiguration (Kr 4d¹⁰) (Palladium) bzw. (Xe 4f¹⁴ 5d⁹ 6s¹) (Platin), das heißt, im Grundzustand sind in einem Palladiumatom die fünf 4d-Orbitale mit 10 Elektronen vollbesetzt und das energetisch nächsthöhere 5s-Orbital ist leer; in einem Platinatom sind 9 Elektronen in 5d-Zuständen und eines auf dem 6s-Niveau. Bei der Kondensation zum Metallverband treten durch Überlappung die diskreten Elektronen-Niveaus zu quasikontinuierlichen *Bändern* zusammen. Dabei verschieben sich die Zustände so, daß sich d- und p-Band mit dem s-Band überlappen.

Dadurch können Elektronen vom d- in das s-Band übertreten, wobei im d-Band Lücken entstehen. Die Bänder sind im Grundzustand bis zu einer gemeinsamen Oberkante, der *Fermienergie* ϵ_F , besetzt. Abb. II.2 stellt schematisch die Valenzbandstruktur des Palladiums dar. Deutlich zu erkennen ist die hohe Zustandsdichte dN/dE im schmalen d-Band, während sich das s-Band über einen großen Energiebereich erstreckt, aber nur zwei Elektronenzustände pro Atom enthält. Verschiedene Untersuchungen an Palladium- und Platin-Legierungen lassen den Schluß zu, daß zahlreiche Metalle beim Zulegieren als Elektronendonatoren wirken und eine ihrer Wertigkeit entsprechende Anzahl von Elektronen an die Bänder des Wirtsmetalls abgeben [7, 79]. Zur Aufnahme stehen zunächst die Lücken im d-Band zur Verfügung. Nach vollständiger Auffüllung des d-Bandes treten zusätzlich eingebrachte Elektronen in das s-Band ein, das im Gegensatz zum d-Band eine sehr niedrige Zustandsdichte aufweist. Im Bereich des p-Bandes wiederum ist die Zustandsdichte wieder höher als im s-Band. Die Unterschiede in den Zustandsdichten der Bänder haben zur Folge, daß der Anstieg des Fermi-Niveaus mit zunehmender

Auffüllung der Bänder sehr unterschiedlich verläuft; im Bereich der d-Band-Auffüllung steigt sie nur geringfügig, im Bereich der s-Band-Belegung stark und im Bereich des p-Band-Regimes wieder geringer an.

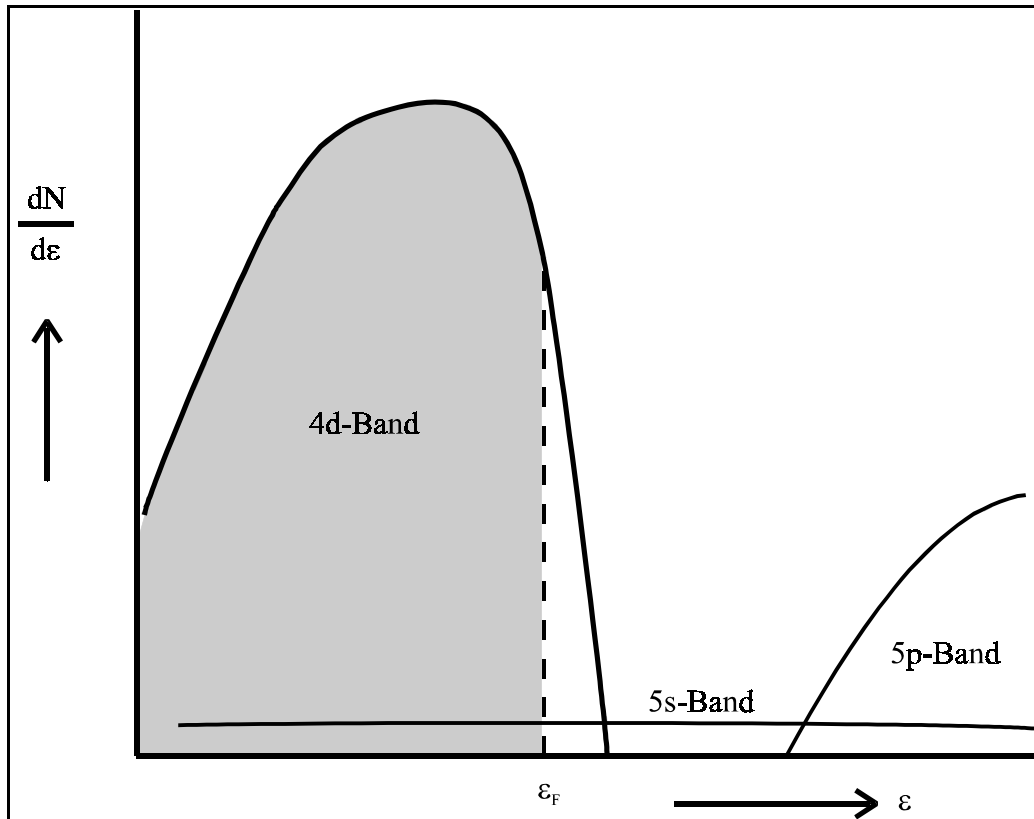


Abb. II.2: Bandstruktur von Palladium (schematisch)

Der Anstieg der Fermi-Energie sollte auch den Verlauf der Exzeßgröße beeinflussen. Die Differenz der elektronischen Anteile der relativen partiellen freien Exzeßenthalpien der Gast- und Wirtskomponente in Gl. (II.19) kann berechnet werden:

$$\left(\Delta \overline{G}_i^{Ee} - \Delta \overline{G}_w^{Ee} \right) = \Delta \overline{G}_i^{Ee} (x_i = 0) + \Delta \varepsilon_F \quad (\text{II.41})$$

wobei der erste Term den elektronischen Beitrag bei unendlicher Verdünnung ($x_i = 0$) und ε_F den Anstieg der Fermi-Energie beim Zulegieren von Elektronendonatoren bedeutet.

Bei unendlicher Verdünnung treten die Elektronen vom Fermi-Niveau des Donators zum Fermi-Niveau des Wirtsmetalls über. Der elektronische Anteil sollte daher der Differenz der Fermi-Niveaus und der Zahl der übertretenden Elektronen proportional sein.

$$\Delta \bar{G}_i^{Ee} = z_{eff_i} (\varepsilon_i - \varepsilon_w) \quad (\text{II.42})$$

Dabei sind:

z_{eff_i} : effektive Wertigkeit des Gastmetalls

ε_i : Fermi-Niveau des Gastmetalls

ε_w : Fermi-Niveau des Wirtsmetalls

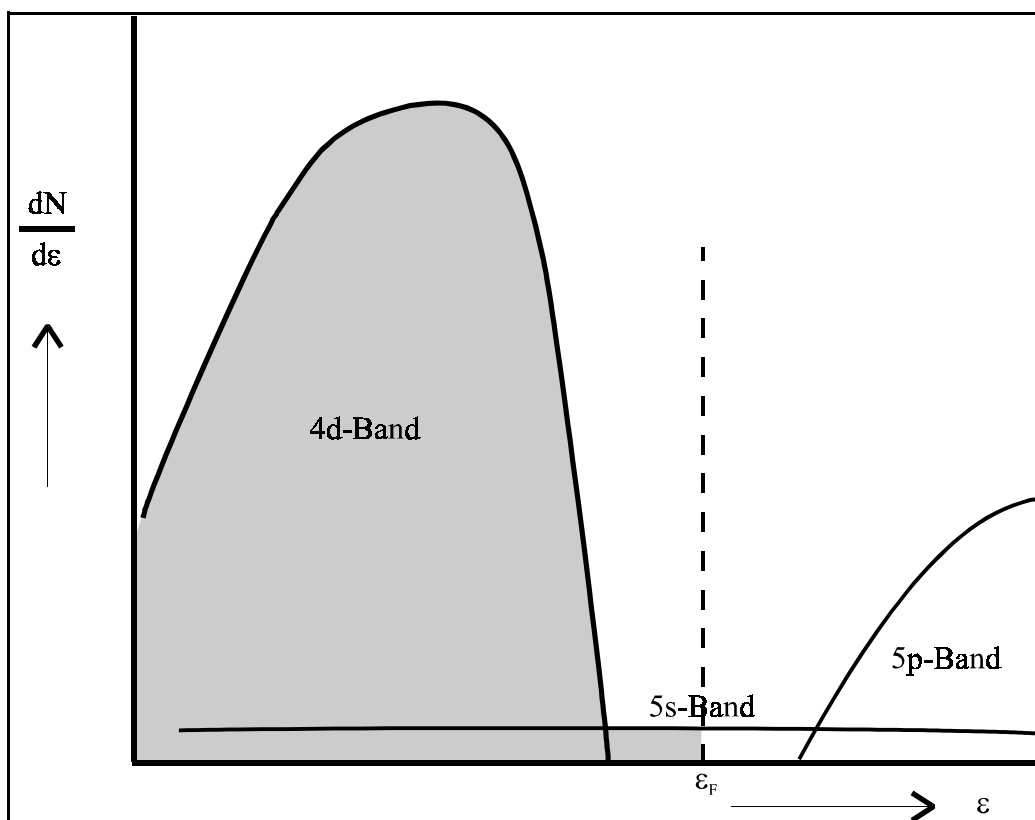


Abb. II.3: Bandstruktur von Silber (schematisch)

Es hat sich vielfach erwiesen, daß die Elektronenaustrittspotentiale Φ der Metalle als Maß für die Fermi-Energie in den kondensierten Metallen verwendet werden können.

Somit kann der elektronische Beitrag nach

$$\Delta \bar{G}_i^{Ee} = z_{eff} (\varepsilon_i - \varepsilon_w) \quad (\text{II.43})$$

abgeschätzt werden. Die Elektronenaustrittsarbeiten können Tabellenwerken entnommen werden [80-82].

Im Rahmen des starren Bändermodells geht man davon aus, daß die relative Lage der Bänder zueinander gleich bleibt und sich nur die Lage der Fermi-Energie ändert. Der Unterschied in der Bandstruktur beim Übergang von Palladium zu Silber und von Platin zu Gold besteht dann darin, daß die Elektronenkonzentration um ein Elektron pro Atom ansteigt. Die Fermi-Kante sollte dann in etwa in der Mitte zwischen d- und p-Band liegen. Die Bandstruktur von Silber ist schematisch in Abb. II.3 dargestellt.

Zur Deutung der magnetischen und thermodynamischen Eigenschaften von Legierungen des Palladiums mit den im Periodensystem folgenden Metallen hat sich die Valenzelektronenkonzentration n_e als einheitliches Konzentrationsmaß erwiesen, die für Palladium, Silber, Cadmium, Indium und Zinn ganzzahlige Werte von 0 bis 4 annimmt. Legierungen aus diesen Metallen kann dann ein von ihrer Zusammensetzung abhängiger unganzzahliger Wert für n_e zugeordnet werden.

Untersuchungen an Silber-Palladium-Legierungen [83] haben gezeigt, daß die Änderung der Fermi-Energie durch Zugabe einer dritten Komponente wie Wasserstoff, Kohlenstoff oder Bor in sehr kleiner Konzentration als Sonde abtastbar ist. Dabei wird die Änderung des Aktivitätskoeffizienten für einen sehr kleinen und konstanten Anteil des dritten Elementes in Abhängigkeit vom Verhältnis der Anteile beider Hauptkomponenten bestimmt. Nach Gl. (II.41) ist der elektronische Beitrag für das Exzeßpotential der dritten Komponente im Fall der unendlichen Verdünnung von der Differenz des Fermi-Niveaus in der binären Legierung und der Sonde abhängig. Das dafür in dieser Arbeit eingesetzte Calcium gibt gemäß seines unedlen Charakters seine beiden 4s-Elektronen an die Valenzbänder der Wirtslegierung ab, die effektive Wertigkeit beträgt daher $z_{eff} = 2$.

Umgekehrt ist, wenn die Abhängigkeit des Fermi-Niveaus von der Zusammensetzung der beiden Hauptkomponenten bekannt ist, der elektronische Anteil des Exzeßpotentials der Sonde berechenbar.

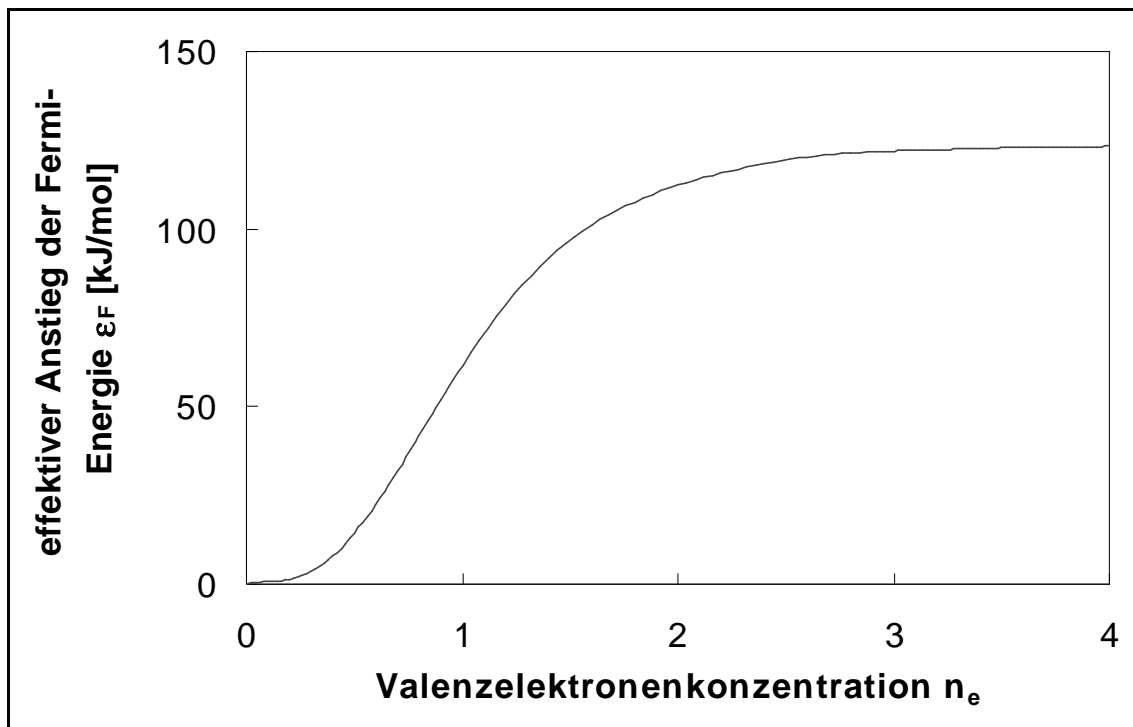


Abb. II.4: Anstieg der Fermi-Energie binärer Legierungen in der 5. Periode

H. Peter [19] hat durch Vergleich der partiellen freien Mischungsenthalpien in binären Legierungen der Metalle Palladium, Silber, Cadmium, Indium und Zinn untereinander unter Einbeziehung des Lösungsverhaltens von Wasserstoff, Kohlenstoff, Bor und Sauerstoff in diesen Legierungen den Anstieg der Fermi-Energie als Funktion der Valenzelektronenkonzentration untersucht. Das Ergebnis ist in Abb. II.4 dargestellt. Danach steigt die Fermi-Energie zunächst nur langsam (d-Band-Auffüllung), dann bis zur Valenzelektronenkonzentration von 2 recht stark (s-Band-Bereich) und oberhalb davon schließlich nur noch schwach (p-Band-Regime) an.

III. Experimentelles

III.1 Probenherstellung

Die Legierungen wurden hergestellt aus:

Metall	Lieferant	Form	Reinheit
Calcium	Strem Chemicals	Granalien	99.5 %
Zinn	Koch-Light	Barren	99.999 %
Silber	Degussa	Granalien	99.97 %
Gold	Degussa	Blech	99.9 %
Scandium	Chempur	Brocken	99.9 %

Tab. III.1: Verwendete Metalle

Da die Form, in der die Metalle Scandium und Calcium vorlagen, für eine Weiterverarbeitung ungünstig war, wurden die Metalle zunächst in einem Induktionsofen (HG 54-10, Fa. Himmelwerk; vgl. Abb. III.2) zu ca. 4 cm langen Reguli geschmolzen. Im Falle des Scandiums wurden die Reguli zu Drähten mit ca. 1 mm Durchmesser gewalzt, um sie gut portionieren zu können.

Wegen ihrer Oxidationsempfindlichkeit wurden die Calciumreguli im Exsikkator aufbewahrt. Trotzdem mußte vor ihrer Verwendung die Oxidschicht mit einem Fräser entfernt werden.

Die Metalle wurden auf einer Waage mit einer Genauigkeit von 0.01 mg eingewogen.

III.1.1 Herstellung der Scandium-Legierungen

Die Silber-Scandium- und Gold-Scandium-Legierungen, deren Massen zwischen 0.8 und 1.5 g lagen, wurden in einem Lichtbogenofen hergestellt. Der Lichtbogenofen ist in Abb. III.1 schematisch dargestellt.

Die reinen, abgewogenen Komponenten für eine Legierung wurden in je eine der drei Mulden auf dem drehbaren, wassergekühlten, kupfernen Probenteller gelegt. Dann wurde dreimal mit Schutzgas gespült, anschließend ein Gasdruck von ca. 150 mbar eingestellt, der Probenteller so

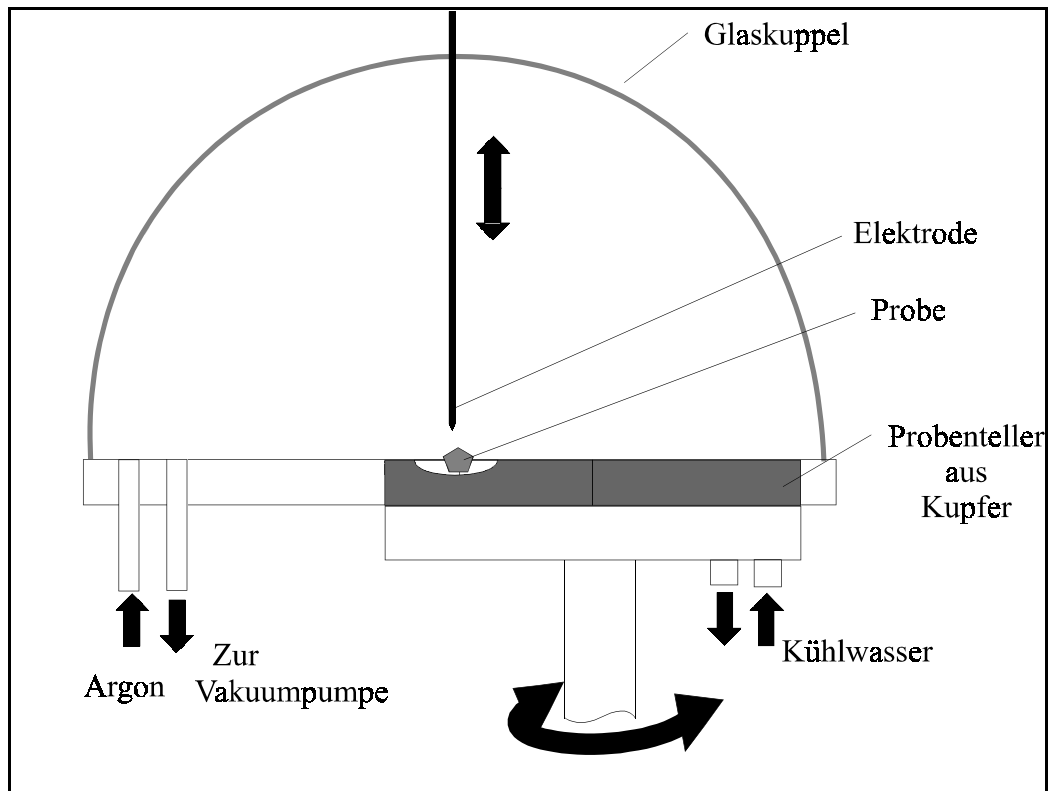


Abb. III.1: Der Lichtbogenofen (schematisch)

gedreht, daß eine Mulde mit Schmelzgut sich direkt unter der Elektrode befand und der Abstand der Elektrode von dem Schmelzgut auf ca. 2 cm verringert. Zum Schmelzen wurde der Elektrodenstrom nach Einschalten des Starkstromgenerators gesteigert, bis eine schwache Entladung (bei 10 bis 40 A) zu sehen war. Dann wurde der Druck des Schutzgases langsam von ca. 150 mbar auf ca. 300 mbar erhöht, bis der Lichtbogen, der die Probe aufschmolz, zündete. Nach Aufschmelzen der Probe wurde der Strom abgestellt, der Probenteller weiter gedreht, der Gasdruck wieder auf 150 mbar verringert und mit der nächsten Probe wie beschrieben fortgefahren. Nach Ende eines solchen Schmelzzyklus wurden die Proben gewogen. Dieser Vorgang wurde jeweils dreimal wiederholt.

Das als Schutzgas dienende Argon (99.998 % Fa. Messer-Grießheim) strömte zunächst zur Beseitigung von Wasserdampf durch eine mit Magnesiumperchlorat gefüllte Trockensäule und

wurde danach zur Entfernung von Sauerstoffspuren durch ein mit Zirkonium-Spänen gefülltes Rohr aus Korund geleitet, das durch einen kleinen Widerstandsofen auf 1273 K gehalten wurde. Nach der Herstellung wurden alle Legierungen für zwei Wochen bei 1123 K in Tantal-Tiegeln unter Schutzgas ausgelagert. Die Gewichtsverluste nach Schmelzen und Tempern betrugen weniger als 1 %.

III.1.2 Herstellung der Calcium-Referenzen

Als Referenz und Calciumquelle für die Titrationsexperimente dienten Zinn-Calcium-Legierungen mit Massen von ca. 12 g, die in zwei Portionen von je 6 g ebenfalls im Lichtbogenofen hergestellt wurden. Dazu wurden die eingewogenen Mengen Calcium und Zinn zu einer Tablette verpreßt, dabei wurde darauf geachtet, daß die Calciumstücke möglichst in der Mitte der Tablette zu liegen kamen, um das Calcium vor Oxidation zu schützen und um die Kontaktfläche zwischen den beiden Elementen möglichst groß zu halten.

Die Calciumaktivität wurde dann später -wie in Kap. III.2.3 beschrieben- jeweils durch Messung der EMK gegen eine Y/YF₃-Elektrode bestimmt.

III.1.3 Herstellung der Silber-Zinn-Legierungen

Die Silber-Zinn-Legierungen mit Massen von etwa einem Gramm wurden in einer Hochfrequenz-Induktionsanlage (HG 54-10, Fa. Himmelwerk) unter strömendem Argon (99.998 % Fa. Messer-Griesheim) auf einem wassergekühlten Kupferschiffchen erschmolzen, das sich im Zentrum der Induktionsspule befand. Abb. III.2 zeigt schematisch den Aufbau der Schmelzanlage,

Wegen der sehr hohen Wärmeleitfähigkeit des Silbers wurde die zu einer Tablette gepreßte Probe auf eine Korundunterlage in das wassergekühlte Kupferschiffchen gelegt, um den Wärmeübergang zu verringern. Dann wurde die Apparatur verschlossen, mehrmals evakuiert und mit gereinigtem Argon gespült. Bei langsamem Gasstrom wurde der Induktionsstrom der Spule langsam auf etwa 1 A hochgeregelt. Nach Verflüssigung der Probe war eine deutliche Wirbelströmung in der Probe (*magnetisches Rühren*) zu beobachten, die wesentlich zur Homogenisierung der Probe beitrug. In diesem Stadium wurde die Legierung einige Minuten belassen. Dann wurde der Induktionsstrom ausgeschaltet, nach Abkühlen die Apparatur geöffnet, die Probe

gewendet und erneut aufgeschmolzen. Die Prozedur wurde drei bis viermal wiederholt.

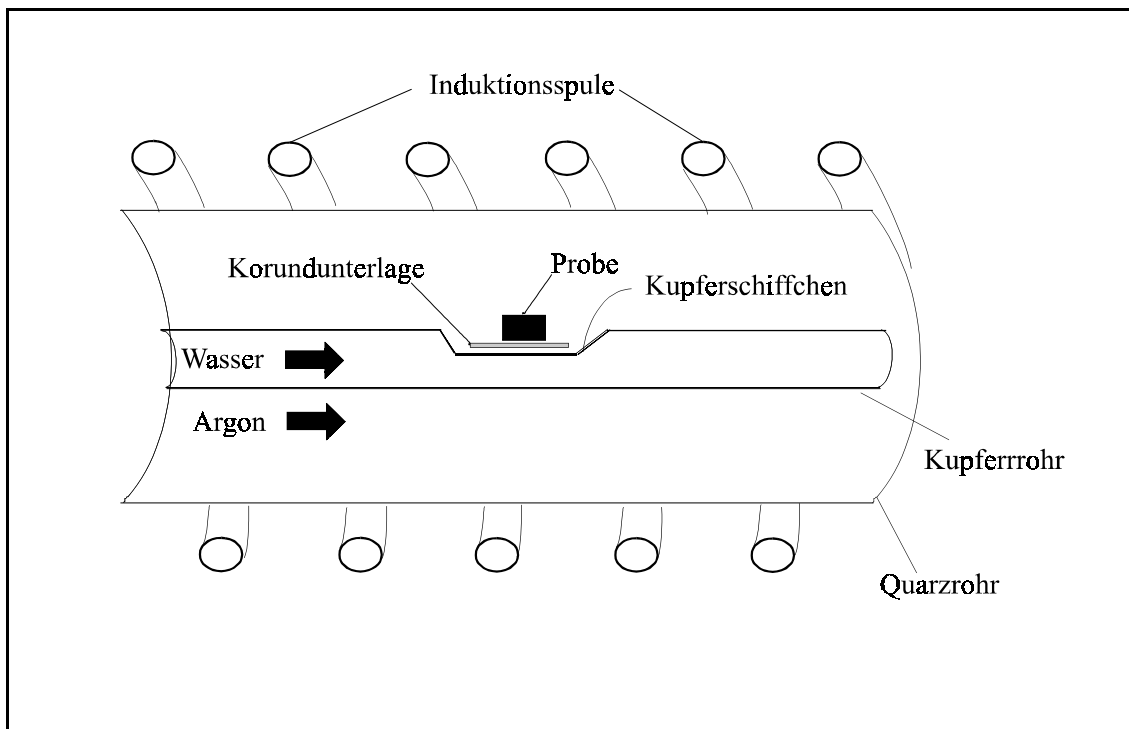


Abb. III.2: Der Induktionsofen (schematisch)

Die durch das Schmelzen bedingten Verluste betragen weniger als 1 % der Einwaage.

III.1.4 Herstellung der ternären Silber-Calcium-Zinn-Legierungen

Es wurden zusätzlich zwei ternäre kompakte Legierungen hergestellt, um die Aktivitätswerte aus den durch Titration hergestellten Legierungen überprüfen zu können.

Diese Legierungen wurde aus Silber, Zinn und einer Zinn-Calcium-Legierung bekannter Zusammensetzung im Lichtbogenofen hergestellt und hatten eine Masse von ca. 1 g. Die Gewichtsverluste durch Verdampfen lagen unterhalb von 0.5 %.

III.2 Messung der Elektromotorischen Kraft (EMK)

III.2.1 Meßmethode

Zur Ermittlung der Aktivität von unedlen Metallen in Legierungen haben sich EMK-Messungen mit Calciumfluorid als Festelektrolyt in vielen Fällen als zuverlässige Methode erwiesen.

R.W. Ure [84] konnte durch Messungen der Gesamtleitfähigkeit zeigen, daß der Ladungstransport im Calciumfluorid bei höheren Temperaturen durch die Fluoridionen erfolgt. Calciumfluorid weist eine Anti-Frenkel-Fehlordnung auf, d.h. die Fluoridionen besetzen auch Zwischengitterplätze im CaF_2 -Gitter und erzeugen dadurch eine entsprechende Anzahl von Leerstellen auf dem Fluorid-Untergitter. Die Ionen sind deshalb bei erhöhter Temperatur sehr gut beweglich, woraus die hohe Ionenleitfähigkeit resultiert.

Neben der Ionenleitfähigkeit kann bei festen Elektrolyten zusätzlich noch Elektronen- oder Defektelektronenleitung auftreten. Ursache hierfür ist ein zu niedriger bzw. zu hoher Fluorpartialdruck in der an den Kristall angrenzenden Phase. Ein zu niedriger Fluorpartialdruck führt zum Ausbau von Fluoridionen aus dem Kristall, wobei das zurückbleibende Elektron leicht in das Leitungsband überführt werden kann und eine halbleiterartige Elektronenleitfähigkeit (n-Leitung) auftritt. Ein zu hoher Fluorpartialdruck hingegen führt zu einem Einbau von Fluoratomen in den Kristall. Das hierfür benötigte Elektron hinterläßt ein Loch im Valenzband und bedingt so die Defektelektronenleitung (p-Leitung). Die Grenzen von der reinen Ionenleitung zur Elektronen- bzw. Defektelektronenleitfähigkeit sind temperaturabhängig.

Nach C. Wagner [85] ist für den Fall, daß neben der Ionenleitfähigkeit noch andere Leitungsformen vorliegen, die EMK E einer Fluorkonzentrationszelle gegeben durch:

$$E = \frac{1}{2F} \int_{\mu'_{F_2}}^{\mu''_{F_2}} t_{F^-} d\mu_{F_2} \quad (\text{III.1})$$

mit:

F : Faraday-Konstante ($F = 96484.6 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ [69])

t_{F^-} : Überführungszahl der Fluorid-Ionen

μ'_{F_2} und μ''_{F_2} stellen die chemischen Potentiale des Fluors in den Elektroden dar, die z.B. durch Metall-Metallfluorid-Gleichgewichte vorgegeben werden.

Die Überföhrungszahl t_i beschreibt den Anteil der Teilleitfähigkeit σ_i des Ladungsträgers i an der Gesamtleitfähigkeit σ des Kristalls:

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sum_i \sigma_i} \quad (\text{III.2})$$

Elektronen- und Defektelektronenleitung verursachen insbesondere bei festen Elektroden Polarisationserscheinungen, die die EMK verfälschen. Es ist daher darauf zu achten, daß die Überföhrungszahl der Fluoridionen t_{F^-} gegen „eins“ geht, d.h. alle anderen Leitungsarten sollten vernachlässigbar sein.

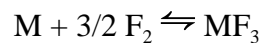
Zu der Frage, wann die Bedingung der reinen Ionenleitung ($t_{F^-} > 0.99$) erfüllt ist, sind zahlreiche Untersuchungen angestellt worden. Mollwo [86] hat die Elektronenleitung mit Hilfe von *Farbzentren* untersucht, die durch die Diffusion von Elektronen im Kristall entstehen. C. Wagner [85] hat mit Hilfe dieser Daten die Grenzen der reinen Ionenleitung im Calciumfluorid bestimmt. Reine Ionenleitung sollte danach unterhalb einer Calciumaktivität von $1 \cdot 10^{-5}$ bei 873 K und $5.8 \cdot 10^{-9}$ bei 1113 K gewährleistet sein, was Fluorpartialdrücken von $p_{F_2} = 5.8 \cdot 10^{-65}$ bar bzw. $p_{F_2} = 2.6 \cdot 10^{-49}$ bar [87] entspricht. Hinze und Patterson [88] haben die Gesamtleitfähigkeit an symmetrischen Zellen mit Metall/Metallfluorid-Elektroden gemessen. Dabei sind sie zu dem Ergebnis gekommen, daß selbst bei Kontakt mit reinem Calcium noch reine Elektronenleitung vorliege; das entspricht bei 1073 K einem Fluorpartialdruck von $p_{F_2} = 1 \cdot 10^{-51}$ bar.

Die präzisesten Aussagen über die elektrolytischen Eigenschaften eines Festelektrolyten können mit der von Wagner [89] eingeföhrten *Polarisationsmethode* gewonnen werden. Delcet et al. [90] haben damit direkt die Teilleitfähigkeit der Elektronen als Funktion der Calcium-Aktivität bestimmt. Nach ihren Daten soll bei 1073 K reine Ionenleitfähigkeit unterhalb einer Calciumaktivität von $1 \cdot 10^{-3}$ vorliegen; das entspricht einem Fluorpartialdruck von $1 \cdot 10^{-48}$ bar.

U. Abend [15] hat ebenfalls mit dieser Methode die Elektronenleitfähigkeit untersucht; seinen Ergebnissen zufolge soll bei 1073 K die Grenze der reinen Fluoridionenleitfähigkeit bei einer Calciumaktivität von $2 \cdot 10^{-2}$ bzw. einem Fluorpartialdruck von $1 \cdot 10^{-49}$ bar liegen.

Die in dieser Arbeit verwendeten Referenzelektroden bestanden aus einer Mischung von Yttrium und Yttriumfluorid. Daneben wurde noch Scandiumfluorid zusammen mit den Scandiumlegierungen auf der Probenseite der galvanischen Ketten verwendet.

Aus den in der Literatur [87] angegebenen Gleichgewichtskonstanten der Reaktion



berechnen sich die Fluorpartialdrücke für die Elektroden Y/YF₃ und Sc/ScF₃ bei 1073 K zu $6.3 \cdot 10^{-48}$ bzw. $5.0 \cdot 10^{-45}$ bar. Die Aktivität des Scandiums gelöst in Gold oder Silber ist insbesondere in gold- bzw. silberreichen Legierungen erheblich herabgesetzt, d.h. die entsprechenden Fluorpartialdrücke sind höher als der oben angegebene Wert für das reine Scandium.

Bei den Titrationsexperimenten mit den Calciumlegierungen betrug die Aktivität des Calciums in den als Referenzelektroden dienenden Calcium-Zinn-Legierungen bei 1073 K maximal $8.1 \cdot 10^{-8}$ und in den untersuchten Calcium-Silber-Zinn-Legierungen maximal $2.6 \cdot 10^{-8}$. Da die experimentell bestimmten Grenzen der reinen Ionenleitung als verlässlicher zu bewerten sind, als die theoretisch durch C. Wagner abgeleiteten, kann man für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen von reiner Ionenleitung ($t_{\text{ion}} > 0.99$) ausgehen.

Neben eventuell auftretender Elektronenleitung können auch noch chemische Reaktionen zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten oder den elektrischen Ableitungen sowie Thermospannungen das Messergebnis verfälschen.

Um Thermospannungseffekte zu vermeiden, ist darauf geachtet worden, daß sich die Zelle in dem temperaturkonstanten Bereich des Ofens befindet und daß für die Ableitungen jeweils das gleiche Material zum Einsatz kam. Um eine Legierungsbildung mit den Zuleitungen aus Platin zu vermeiden, wurden bei den Messungen an den festen Proben Tantal-Bleche zwischen die Metall/Metallfluorid-Elektroden gelegt. Bei den Titrationsexperimenten an den flüssigen Calcium-Legierungen haben Tiegel aus Molybdän diese Aufgabe übernommen.

Reaktionen zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten wurden nicht beobachtet.

In dieser Arbeit wurden zwei Methoden zur Bestimmung der Aktivität der unedlen Komponente in den Legierungen eingesetzt:

- 1) EMK-Messung an flüssigen Legierungen, die über das Verfahren der coulometrischen Titration hergestellt wurden (vgl. Kap. III.4)
- 2) EMK-Messungen an festen, konventionell hergestellten Legierungen (vgl. Kap. III.3).

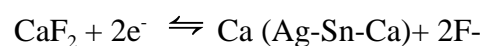
Für die EMK-Messungen in Verbindung mit coulometrischer Titration wurden galvanische Ketten eingesetzt, die folgenden Aufbau hatten:



Bei der Meßtemperatur sind sowohl die als Referenzelektrode dienende Calcium-Zinn-Legierung als auch die Silber-Zinn-Calcium-Legierung flüssig und befinden sich deshalb in Molybdän-Tiegeln. Die ternäre Legierung ist in situ aus einer Silber-Zinn-Legierung durch coulometrische Titration hergestellt worden.

Beim reversiblen Durchgang von zwei Elektronen durch eine Zelle des Typs (A) laufen an den Oberflächen des Elektrolyten folgende Halbzellenreaktionen ab:

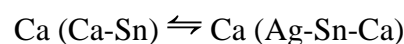
Kathode:



Anode:



Die Gesamtreaktion lautet:



Die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_r G$ einer Reaktion bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ist gegeben durch:

$$(\Delta_r G)_{p,T} = \sum \nu_i \cdot \mu_i \quad (\text{III.3})$$

Für die vorliegende Reaktion erhält man also:

$$\Delta_r G = \mu_{Ca(Ag-Sn-Ca)} - \mu_{Ca(Ca-Sn)} \quad (\text{III.4})$$

Mit:

$$\mu_{Ca} = \mu_{Ca}^{\circ} + RT \ln a_{Ca} \quad (\text{III.5})$$

folgt:

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{a_{Ca(Ag-Sn-Ca)}}{a_{Ca(Ca-Sn)}} \quad (\text{III.6})$$

Da pro Formelumsatz 2 Elektronen ausgetauscht werden, gilt für die an Kette (A) gemessene EMK:

$$E = -\frac{\Delta_r G}{2F} \quad (\text{III.7})$$

Aus Gl. (III.6) und Gl. (III.7) erhält man so die Abhängigkeit der EMK vom Verhältnis der Calciumaktivitäten:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Ca(Ca-Sn)}}{a_{Ca(Ag-Sn-Ca)}} \quad (\text{III.8})$$

Wenn die Calciumaktivität in der Calcium-Zinn-Referenz bekannt ist, kann also diejenige in der Silber-Zinn-Calcium-Legierung bestimmt werden.

Die Calcium-Aktivität der Referenz ist an galvanischen Ketten des folgenden Typs ermittelt worden:

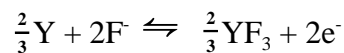


Beim reversiblen Durchgang von zwei Faraday durch eine Zelle des Typs (B) ergeben sich die Halbzellenreaktionen:

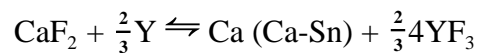
Kathode:



Anode:



Die Gesamtreaktion lautet:



Für die freien Reaktionsenthalpie erhält man mit Gl. (III.3) und Gl. (III.5):

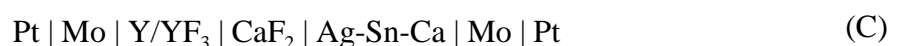
$$\Delta_r G = RT \ln a_{\text{Ca(Ca-Sn)}} + \frac{2}{3} \Delta_b G_{YF_3}^{\circ} - \Delta_b G_{\text{CaF}_2}^{\circ} \quad (\text{III.9})$$

$\Delta_b G_{\text{CaF}_2}^{\circ}$ und $\Delta_b G_{YF_3}^{\circ}$ sind dabei die molaren freien Bildungsenthalpien von CaF_2 bzw. YF_3 , die in Tabellenwerken wie [87] zu finden sind. Für die EMK ergibt sich mit Gl. (III.7):

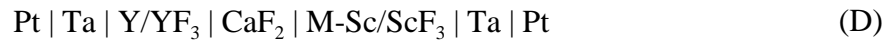
$$E = \frac{1}{2F} \left(\Delta_b G_{\text{CaF}_2}^{\circ} - \frac{2}{3} \Delta_b G_{YF_3}^{\circ} \right) - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca(Ca-Sn)}} \quad (\text{III.10})$$

Über die Bestimmung der EMK kann also die Calcium-Aktivität in der Referenz-Elektrode bestimmt werden.

Ein Gl. (III.10) analoger Ausdruck liefert die Calcium-Aktivität in den zwei durch Einwiegen und Erschmelzen hergestellten Silber-Zinn-Calcium-Legierungen, die an folgender Kette vermessen wurden:



Für die Bestimmung der Scandium-Aktivitäten in den festen Silber- bzw. Gold-Scandium-Legierungen sind Festkörperketten des folgenden Typs zum Einsatz gekommen:



Mit M = Au oder Ag

Für diese asymmetrischen Ketten läßt sich in analoger Weise ein Zusammenhang zwischen der gemessenen EMK und der Scandium-Aktivität herleiten:

$$E = \frac{1}{3R} \cdot \left(\Delta_b G_{\text{ScF}_3}^{\circ} - \Delta_b G_{\text{YF}_3}^{\circ} \right) - \frac{RT}{3F} \ln a_{\text{Sc}} \quad (\text{III.11})$$

Um die Scandium-Aktivitäten berechnen zu können, muß also die Differenz der Standardbildungsenthalpien bekannt sein. Diese wurde an galvanische Festkörperketten ermittelt, die folgenden Aufbau hatten:



Da jetzt nur noch reine Stoffe beteiligt sind, ist die EMK E^* der Zelle (E) durch die Standardbildungsenthalpien der Fluoride gegeben:

$$E^* = \frac{1}{3R} \cdot \left(\Delta_b G_{\text{ScF}_3}^{\circ} - \Delta_b G_{\text{YF}_3}^{\circ} \right) \quad (\text{III.12})$$

Für die EMK der Zellen des Typs (D) folgt also:

$$E = E^* - \frac{RT}{3F} \ln a_{\text{Sc}} \quad (\text{III.13})$$

bzw.:

$$a_{\text{Sc}} = \exp \left[\frac{-3F(E - E^*)}{RT} \right] \quad (\text{III.14})$$

Auf Grundlage der so ermittelten Aktivität-Temperatur-Werte konnten weitere thermodynamische Werte berechnet werden (s. Kap. II.1).

III.2.2 EMK-Messungen an kompakten Proben

Vor Beginn der Messung wurden zunächst die Bestandteile der Ketten (D) und (E) vorbereitet, die beiden Elektroden und der Elektrolyt.

Die Legierungselektrode wurde aus dem jeweiligen ausgelagerten Regulat und Scandiumfluoridpulver (99,99 %, Fa. Strem) hergestellt. Je nach Härte der Probe wurden entweder Teile davon mittels eines Mörsers kleingepulvert oder es wurden mit Hilfe eines Wolframcarbid-Fräasers feine Späne von der Oberfläche abgelöst.

Das so gewonnene Metallpulver wurde in einem Mörser mit ca. 25 Vol.-% Scandiumfluorid sorgfältig vermischt und anschließend in einem Edelstahl-Preßwerkzeug bei ca. 50 kN zu einer Tablette von etwa 1 mm Stärke und 7 mm Durchmesser gepreßt.

Die Herstellung der als Referenz dienenden Yttrium/Yttriumfluorid-Elektrode erfolgte auf analoge Weise; von einem Yttrium-Stab (99,9%, Fa. Johnson Matthey) wurden Späne abgefräht, mit Yttriumfluorid gemischt und zu einer gleich großen Tablette verarbeitet.

Als Elektrolyt diente eine Scheibe von 10 mm Durchmesser und ca. 1 mm Dicke aus Calciumfluorid. Diese wurde von einem 10 mm dicken und 50 mm langen CaF_2 -Einkristallstab (Fa. Korth) mit einer Niedertourensäge (Isomet, Fa. Bühler) mit Diamantblatt abgesägt, danach wurden die Schnittflächen noch mit 1000 er Schleifpapier (Fa. Bühler) geglättet.

Die Tantalbleche wurden auf eine Größe von ca. 10 · 7 mm geschnitten, mit einer Walze eingeebnet und gegebenenfalls abgeschliffen.

Die Einzelteile wurden nun in der Reihenfolge Tantalblech, Legierungselektrode, Elektrolyt, Referenzelektrode, aufgeschichtet und mit einer Pinzette in die Meßapparatur eingesetzt.

Das Zellenensemble wird von einem Stempel gegen ein Widerlager gedrückt und so gehalten. Der Stempeldruck wird durch eine Feder im kalten Bereich der Apparatur erzeugt. Sowohl Stempel als auch das Widerlager sind an ihrer Kontaktfläche mit einer Platinfolie überzogen. Diese Folien sind mit je einer Ableitung aus Platin verbunden. Die Apparatur wird von einem einseitig geschlossenen Rohr aus Quarzglas mit Schliff luftdicht verschlossen. Darüber wird ein geerdetes, hitzebeständiges Stahlrohr gestülpt, um die vom Ofen ausgehenden Störimpulse abzuschirmen, die Schwankungen und Verfälschungen der EMK zur Folge hätten. Abb. III.3 zeigt schematisch den verwendeten Aufbau.

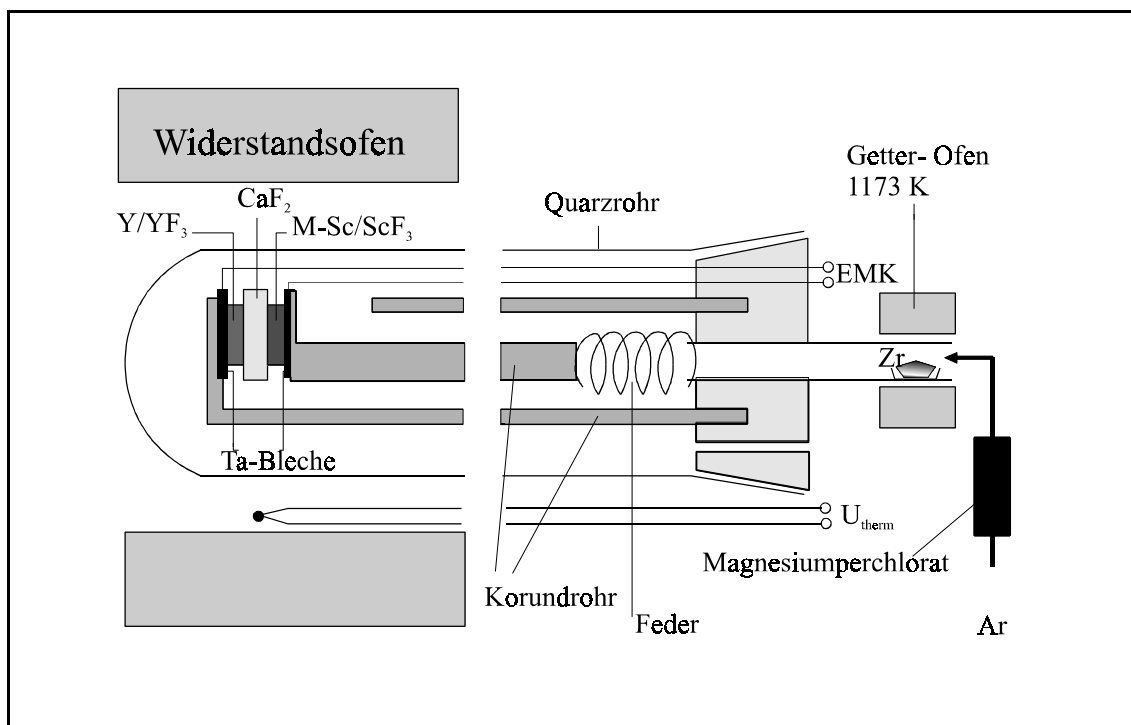
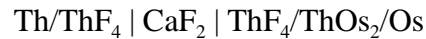


Abb. III.3: Schematisierter Aufbau der EMK-Apparatur

Die Temperatur im Widerstandsofen wurde von einem computergesteuerten Ofenregler (RO-8, Fa. BBC-Metrawatt) über ein Typ S (Pt-PtRh 10)-Thermoelement eingestellt. Die Hauptlötstelle befand sich zusammen mit der Meßzelle in einer ca. 8 cm langen Zone konstanter Ofentemperatur, die durch die Aufnahme eines Ofenprofils ermittelt worden war. Die Vergleichslötstelle befand in einem isolierten, auf 318 ± 1 K elektrisch geheizten Aluminiumblock.

Besonderer Wert ist auf die Reinigung des Schutzgases gelegt worden. Das als Schutzgas dienende Argon (99.998 % Fa. Messer-Grießheim) strömte zunächst zur Beseitigung von Wasserdampf durch eine mit Magnesiumperchlorat gefüllte Trockensäule, danach wurde es zur Entfernung von Sauerstoffspuren durch ein mit Zirkonium-Spänen gefülltes Rohr aus Korund geleitet, das von einem kleinen Widerstandsofen auf 1273 K gehalten wurde.

Wie wichtig eine sorgfältige Reinigung des Füllgases ist, hat H. Kleikamp [91] durch EMK-Messungen an der Meßzelle:



bei unterschiedlichen Temperaturen eindrucksvoll illustriert. Dabei war die rechte Elektrode systematisch mit definierten Sauerstoffmengen kontaminiert worden. Bei 0.5 At.-% Sauerstoff erhielt man aus dem Temperaturgang der Meßwerte eine Bildungsentropie des ThOs_2 von $-50 \text{ J}/(\text{K mol})$. Bei Erhöhung der Sauerstoffkonzentration in der rechten Elektrode auf 3 At.-% ergab sich eine Bildungsentropie von $-175 \text{ J}/(\text{K mol})$.

Um also verlässliche Entropiedaten aus dem Temperaturgang der EMK-Meßdaten gewinnen zu können, müssen Sauerstoffspuren unter allen Umständen vermieden werden.

Nach Einsetzen der Zelle und Schließen der Apparatur wurde evakuiert und viermal mit dem gereinigten Argon gespült. Danach wurde zur Entfernung noch anhaftender Wasser- oder Sauerstoffspuren eine Stunde bei 473 K evakuiert. Schließlich wurde wieder mit Argon befüllt und ein langsamer Gasstrom eingestellt, die Apparatur war nun meßbereit.

Die EMK-Messung erfolgte durch ein computergesteuertes, hochohmiges Multimeter (Eingangswiderstand $> 10^9 \Omega$, Modell 199, Fa. Keithley).

Das Flußdiagramm des die EMK-Messung regelnden Computerprogramms ist in Abb. III.4 dargestellt.

Zunächst regelte das Programm mit Hilfe der Ofensteuerung die Meßtemperatur des ersten aufzunehmenden Meßwertes ein. Je nach gewähltem Temperaturprogramm entsprach diese Temperatur der höchsten oder der tiefsten Temperatur. Diese Temperatur wurde über eine Wartezeit t konstant gehalten. Die Wartezeit t war variabel, jedoch haben sich die 12 Stunden als ausreichend erwiesen, um eine Gleichgewichtseinstellung zu gewährleisten. Nach Ablauf der Wartezeit wurde alle fünf Minuten die EMK gemessen. War die Standardabweichung von fünf hintereinander gemessenen Werten kleiner als eine vorgegebene Toleranz (in der Regel 0.3 mV), schrieb der Computer den letzten Mittelwert in eine gesonderte, ebenfalls vorher definierte Datei.

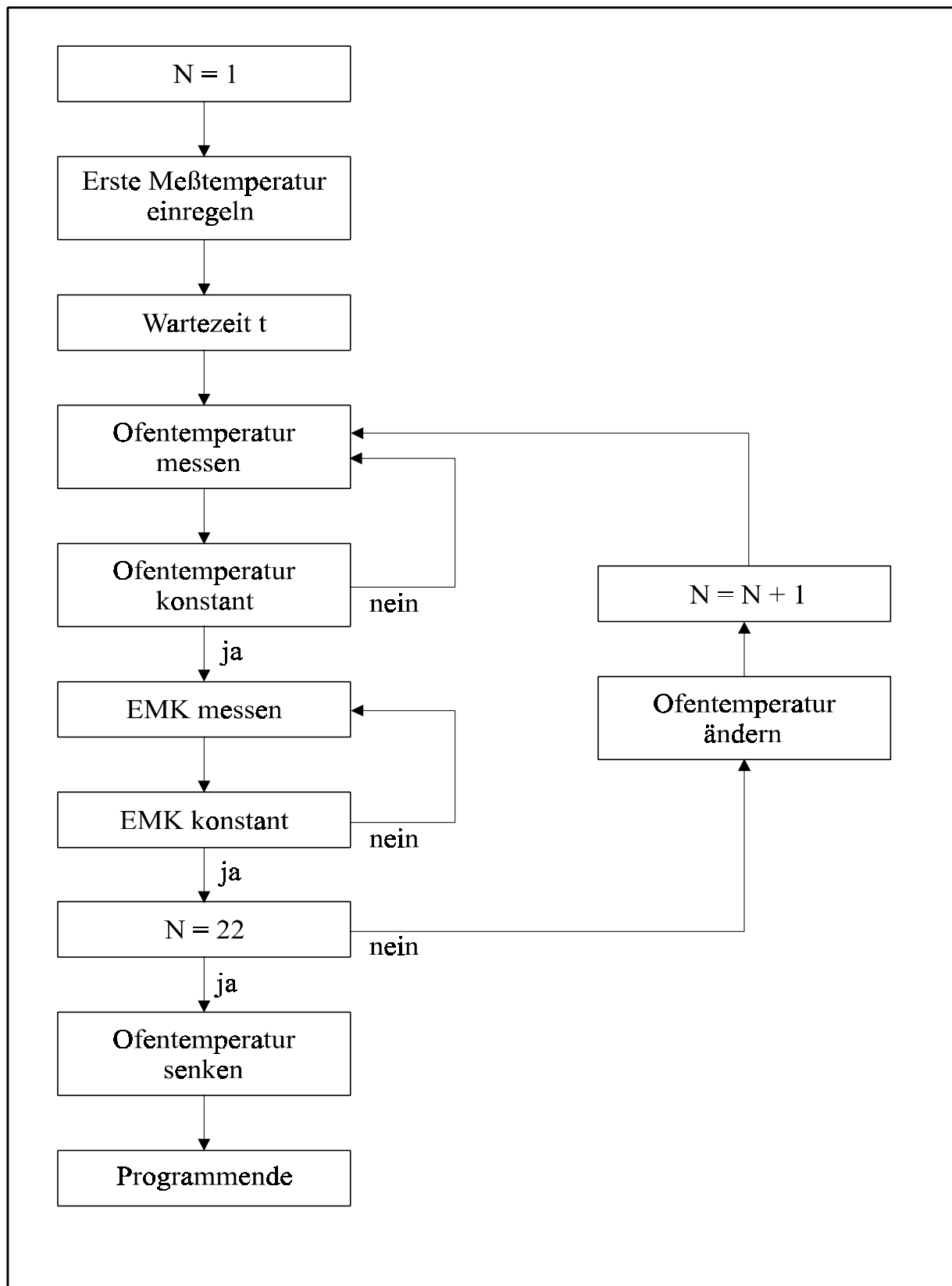


Abb. III.4: Flußdiagramm des für die Messung der EMK verwendeten Programms

Danach wurde die Temperatur des nächsten Meßwertes eingeregelt, eine dreiviertel Stunde zur Gleichgewichtseinstellung gewartet, und erneut damit begonnen, EMK-Werte zu messen. Zur Überprüfung der Reversibilität erfolgten die Standardmessungen abwechselnd bei steigender und fallender Temperatur. In diesem Fall wurde die höchste Temperatur als erste Meßtemperatur ausgewählt. Um die Grenze der α -Phase zu detektieren (vgl. Kap. IV.2.1), wurden auch Messungen bei stetig steigender Temperatur durchgeführt. Hierzu wurde als Starttemperatur 873 K gewählt.

Nach Aufnahme von 25 Wertepaaren „Temperatur - EMK“ wurde die Zelle kurzzeitig mit einem Strom von 0.2 mA belastet. Einige Minuten nach dieser Auslenkung stellte sich die ursprüngliche EMK -d.h. das Gleichgewicht in der Zelle- wieder ein.

Nach Abschluß dieses Tests wurde die Ofentemperatur auf Raumtemperatur gesenkt. Die Messung war damit beendet, und die aufgenommenen Werte konnten ausgewertet werden.

Nachdem die eingesetzten Elektroden, der Elektrolyt und die Tantalbleche entfernt worden waren, wurde der Meßkopf und das Quarzrohr eine Stunde an der Luft bei 1173 K ausgeglüht, um eventuelle Fettspuren oder sonstige Verunreinigungen zu entfernen. Danach war die Apparatur bereit für den nächste Messung.

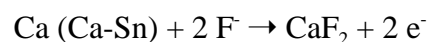
III.2.3 Coulometrische Titration

Neben den EMK-Messungen an kompakten Proben sind auch EMK-Messungen in Verbindung mit coulometrischer Titration durchgeführt worden. Bei dieser Methode wird die zu untersuchende Legierung in situ in der Apparatur hergestellt. Die Methode geht auf Wagner [92, 93] zurück, der sie zur Untersuchung des Anlaufvorganges von Silber eingesetzt hat. Dabei wird von einer galvanischen Kette des Typs (A) ausgegangen:

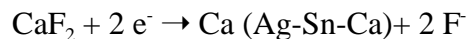


Fließt durch diese Zelle von links nach rechts ein Strom, so laufen an der Oberfläche des Elektrolyten folgende Reaktionen ab:

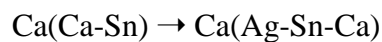
Linke Halbzelle



rechte Halbzelle



Das führt beim Durchgang von 2 Faraday zur Reaktion:



D.h. beim Durchfluß von zwei Faraday durch obige Kette wird ein Mol Calcium von der Seite der Calcium-Zinn-Legierung auf die Seite mit der Probe transportiert. Auf diese Weise läßt sich der Calcium-Gehalt der Probe durch Stromfluß verändern.

Ist die Überföhrungszahl der Fluoridionen eins, so ergibt sich die Änderung des Molenbruchs von Calcium nach einem Titrationsschritt aus der durch die Zelle transportierten Ladungsmenge:

$$\Delta x_{Ca} = \frac{1}{1 + \frac{2 \cdot F \cdot n_{Probe}}{Q}} \quad (\text{III.15})$$

Mit:

F : Faraday-Konstante

Q : Ladungsmenge

n_{Probe} : Stoffmenge der Probe

Die Herstellung der Probe durch coulometrische Titration ist dann von besonderem Vorteil, wenn die kathodisch abgeschiedene Legierungskomponente reaktiv ist, einen hohen Dampfdruck aufweist oder in kleiner Konzentration möglichst exakt dosiert werden soll. Alles dies traf auf die herzustellenden Silber-Calcium-Zinn-Legierungen zu.

Man unterscheidet grundsätzlich zwei unterschiedliche Vorgehensweisen: die *potentiostatische* und die *galvanostatische Titration*.

Bei dem potentiostatischen Verfahren legt man an die Zelle eine feste Spannung an und registriert den dann fließenden Strom. Der Strom ist bei dieser Methode zeitabhängig; zu Beginn fließt ein großer Strom, der mit der Zeit gegen einen konstanten Endwert, den *Reststrom* konvergiert. Im Idealfall, das heißt bei reiner Ionenleitung, ist der Reststrom Null. Da aber -wie in Kap. III.2 erwähnt- die Überföhrungszahl der Fluoridionen etwas kleiner als eins ist, existiert eine geringe elektronische Teilleitfähigkeit, die sich in den Restströmen bemerkbar macht. Die geflossene Ladungsmenge Q erhält man nun durch Integration der Strom-Zeit-Funktion. Aus Gl. (III.15) bekommt man die Änderung der Calcium-Konzentration in der Probe. Dabei ist die vom Reststrom transportierte Ladung abzuziehen, da sie ja nicht von Ionen getragen wurde.

Beim galvanostatischen Verfahren läßt man für eine Zeit einen konstanten Strom durch die Kette fließen und registriert die sich einstellende Änderung in der EMK. Aus dem Produkt von Zeit und Stromstärke ergibt sich dann die durch den Elektrolyten geflossene Ladungsmenge Q und damit wiederum nach Gl. (III.15) die Konzentrationsänderung in der Probe. Auch hier muß die von den Elektronen transportierte Ladung abgezogen werden, was voraussetzt, daß die

elektronische Leitfähigkeit des Elektrolyten gut bekannt ist. In dieser Arbeit ist die Methode der potentiostatischen Titration eingesetzt worden.

Die Meßapparatur lehnt sich an einen von Egan [90] vorgeschlagenen Aufbau an. In Abb. III.5 ist der Meßkopf der verwendeten Titrationsapparatur dargestellt.

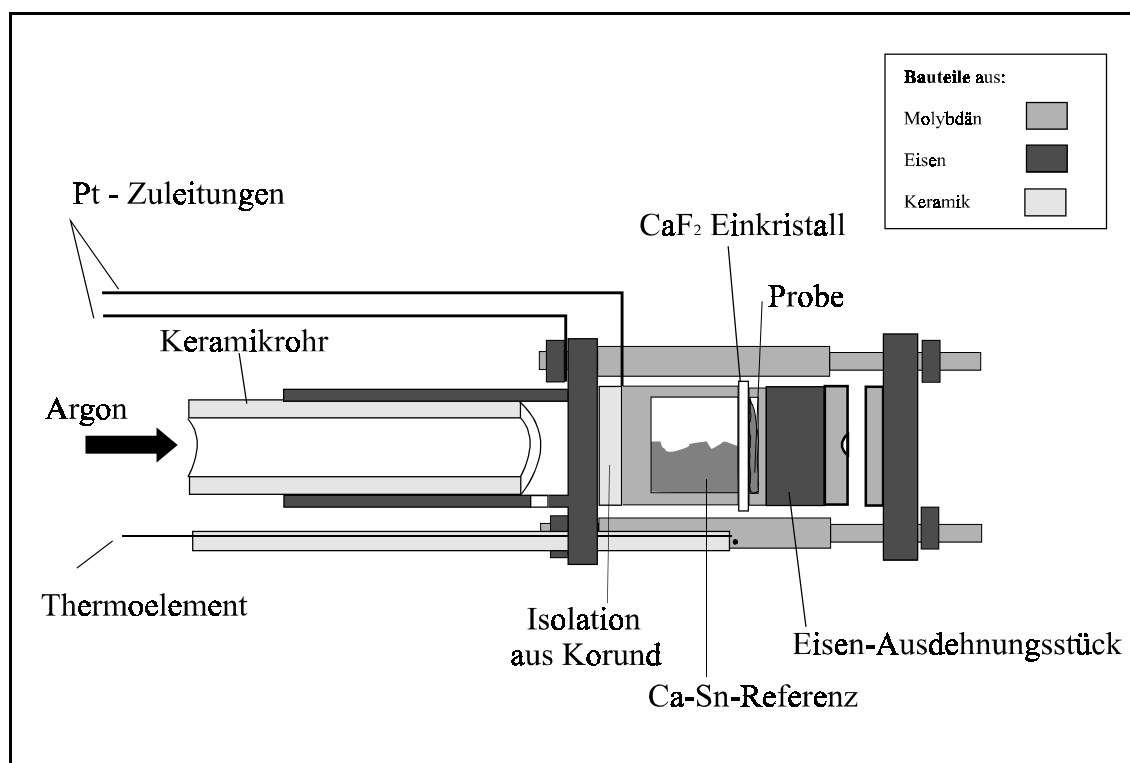


Abb. III.5: Aufbau des Meßkopfes für die Titrationsexperimente

Die Zelle, bestehend aus der Calcium-Zinn-Referenz in einem Molybdäntiegel, CaF₂-Einkristall und der Probenlegierung ebenfalls in einem Molybdäntiegel, befindet sich zwischen zwei Eisenplatten, die von drei Molybdänschrauben zusammengehalten werden. Die Schrauben übernehmen für die Probenelektrode den Kontakt zur Platinableitung; die Referenzelektrode wird deshalb durch einen Korundring gegen die Zellhalterung isoliert und direkt durch den zweiten Platindraht kontaktiert. Rechts vom Probentiegel befinden sich ein Eisenzylinder und ein Gelenk aus Molybdän.

Beide Elektroden sind bei den Meßtemperaturen flüssig und befinden sich deshalb in Tiegeln aus Molybdän, das sich den verwendeten Legierungen und dem CaF₂ gegenüber inert verhält. Um ein Auslaufen der Legierung oder ein Entweichen von Metalldämpfen zu vermeiden, bedient man sich eines Tricks; der thermische Ausdehnungskoeffizient von Eisen ist größer als

der von Molybdän; bei Temperaturerhöhung wird über das Eisen-Ausdehnungsstück ein hoher Druck aufgebaut, der die Tiegel fest an den Elektrolyten preßt; da der Elektrolyt oberhalb von ca. 600°C erweicht, wird eine sehr gute Abdichtung erreicht.

Bei der Montage des Meßkopfes, die in senkrechter Position erfolgte, mußten die Eisenmuttern auf den Molybdänschrauben mit großer Vorsicht angezogen werden, um das Zerspringen des bei Raumtemperatur recht spröden Elektrolyten zu verhindern.

Die Größe der Eisenbauteile mußte mit Bedacht gewählt werden: Ein zu kleiner Druck durch zu kleine Eisenteile erhöht das Risiko eines Calciumverlustes aus der Referenz entweder durch Abdampfen (was an feinen Tröpfchen kondensierten Metalls im kalten Bereich der Apparatur erkannt werden konnte) oder gar durch Auslaufen der Referenz; ein zu großer Druck hingegen führt zu Deformationen des Meßkopfes; Abend [15] hat außerdem eine erhebliche Zunahme der Restströme potentiostatischer Titrations durch überhöhten Druck auf den Elektrolyten beobachtet. In Abb. III.5 ist das Größenverhältnis von Eisen- zu Molybdänbauteilen maßstabsgetreu dargestellt. Es ist darauf geachtet worden, Eisenteile nicht in direkten Kontakt miteinander zu bringen, da sie sich nach der Messung wegen des hohen Anpreßdruckes und der hohen Temperaturen nicht mehr trennen ließen.

Um möglichst kurze Diffusionszeiten zu erreichen, hatten die Tiegel für die Probe nur Tiefen von ca. 0.2 mm. In ihnen befand sich eine abgewogene Menge der jeweiligen Legierung. Diese ist zur besseren Handhabung vorher zu dünnen Blechen gewalzt worden. Es wurden zwischen 0.1 und 0.2 g Probenlegierung eingesetzt.

Die Referenz bestand aus ca. 10 bis 12 g Calcium-Zinn-Legierung von etwa 10 At.- % Calcium und befand sich in einem Molybdänbecher von ungefähr 1.5 cm Tiefe. Diese Legierungen sind wie in Kap. III.1 beschrieben, im Lichtbogenofen hergestellt und dann in den Tiegel portioniert worden. Um sicher zu gehen, daß sich das Potential der Referenzelektrode während der Titration nicht ändert, enthielt die Referenz 1000 mal mehr Calcium (11 mmol) als maximal titriert wurde.

Der Meßkopf befand sich auf einem waagerechten Trägerrohr aus Korund in einem einseitig geschlossenen Quarzrohr mit Kegelschliff, das auf einen exakt passenden Metallkegel, durch den alle Zuleitungen geführt sind, geschoben wurde. Das Quarzrohr war von einem gerdeten, zunderfesten Edelstahlrohr umgeben, um die magnetischen Wechselfelder des verwendeten Widerstandsofens abzuschirmen. Als Füllgas wurde sorgfältig gereinigtes Argon (s. Kap. III.1)

verwendet. Die gesamte Apparatur ist in Abb. III.6 schematisch dargestellt:

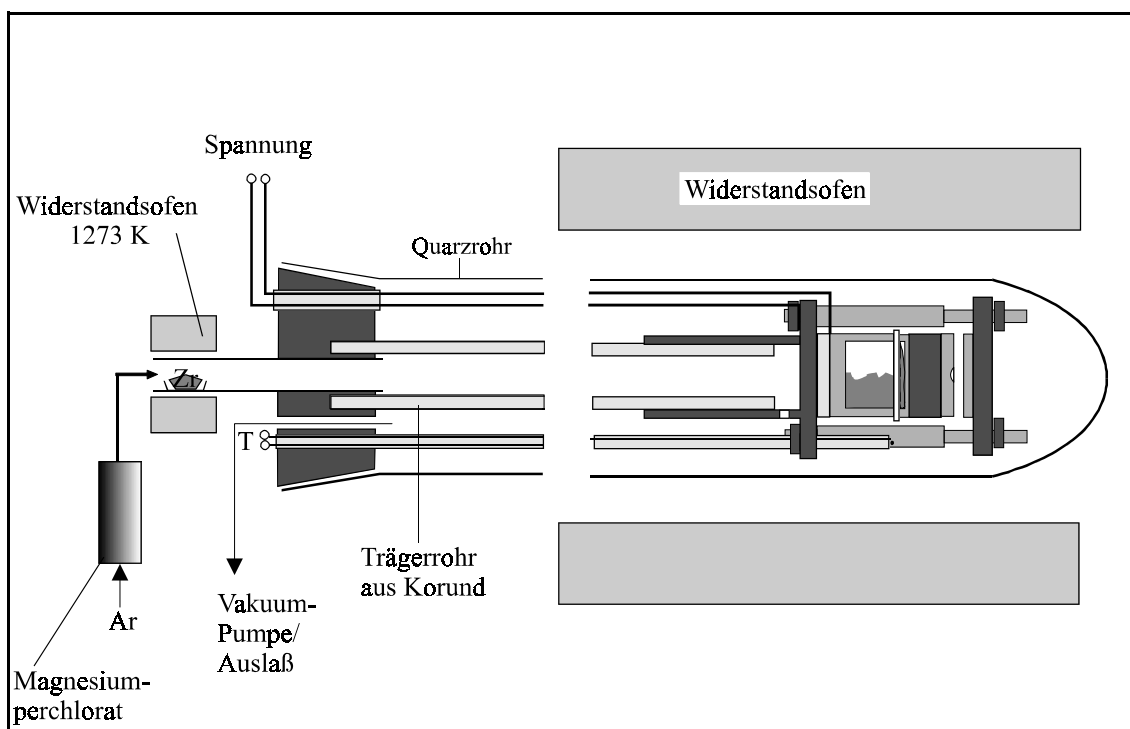


Abb. III.6: Apparatur für die Titrationsexperimente (schematisch)

Vor Meßbeginn wurde die Apparatur mehrfach evakuiert und mit dem gereinigten Argon gespült. Dann wurde mit Hilfe einer Öldiffusionspumpe der Gasdruck in der Apparatur auf $5 \cdot 10^{-8}$ Pa gesenkt und für eine Stunde bei 475 K beibehalten, um adsorbierte Sauerstoff- und Wasser-Spuren zu entfernen. Schließlich wurde die Apparatur wieder mit Argon befüllt, ein langsamer Gasstrom eingestellt, und der Ofen auf 1074 K hochgeheizt, was etwa zwei Stunden dauerte. Die Apparatur war nun meßbereit.

Die Temperatur des Ofens wurde über ein PID-Regler (Modell R2600; Fa. Gossen-Metrawatt) über ein Typ S (Pt-Pt(10)Rh)-Thermoelement gesteuert. Der Meßkopf befand sich in einer ca. 10 cm langen Zone konstanter Temperatur, die vorher durch Aufnahme eines Ofenprofils festgelegt worden war. Über ein weiteres Thermoelement direkt am Meßkopf auf Höhe des Elektrolyten wurde die Temperatur der Zelle gemessen. Die Schwankungen in der Meßtemperatur waren bei 1273 K kleiner als ± 1 K.

Die Titrationsexperimente wurden mit jeder Probe bei drei Temperaturen (1073 K, 1173 K und 1273 K) durchgeführt. Da Silber erst bei 1135 K schmilzt, wurde mit reinem Silber nur bei 1273 K und mit der Probe von 90 At.-% Silber nur bei 1173 und 1273 K gearbeitet.

Nach Erreichen der Meßtemperatur wurde gewartet bis sich eine konstante EMK eingestellt hatte, die in der Größenordnung von einigen hundert mV lag. Über einen Potentiostaten/Galvanostaten (Modell 273A, Fa. EG&G Princeton Applied Resarch) wurde nun der Zelle ein konstantes Potential aufgezwungen. Dabei wurden alle 2 Minuten computergesteuert die Werte für Temperatur, EMK und Titrationsstrom über eine digitales Multimeter (Modell DMM 2000 Fa. Keithley) gemessen. Die geflossene Ladungsmenge wurde nach Ende der Titration von einem in den Spannungsgeber integrierten Coulometer (Modell179, Fa. EG&G Princeton Applied Resarch) abgelesen. Die Zielpotentiale wurden manuell am Potentiostaten zwischen 50 mV und 300 mV eingestellt.

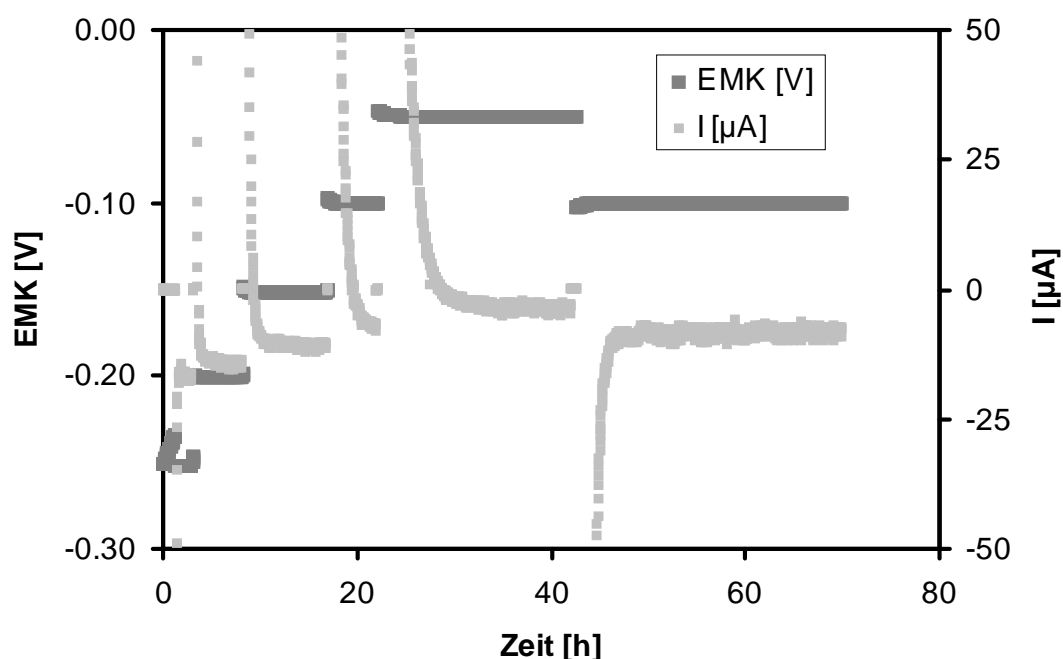


Abb. III.7: Verlauf einer Titration bei 1173K

Zunächst wurde ein Startwert vorgegeben, dann die Spannung in Schritten von je 50 mV auf 50 mV gesenkt, um danach wieder mit den gleichen Stufen auf den Anfangswert angehoben zu werden. Anschließend wurde die nächste Temperatur eingestellt und die Prozedur wiederholt. Der Startwert betrug bei 1073 K 300 mV, bei 1173 K 250 mV und bei 1273 K 200 mV. Bei

größeren Spannungen wurden die durch den Reststrom transportierten Ladungsmengen im Verhältnis zu den vom Coulometer abgelesenen Gesamtladungen zu groß, um bei der Auswertung noch brauchbare Ergebnisse zu erhalten. Ein typischer Verlauf einer Messung ist in Abb. III.7 dargestellt.

Nach jedem Titrationsschritt wurde der Stromkreis geöffnet und der zeitliche Verlauf der EMK beobachtet; bei Konstanz der EMK wurde die Messung ausgewertet, andernfalls verworfen.

Das Einlaufen des Titrationsstroms auf den Reststrom dauerte in jedem Fall einige Stunden, im Extremfall mehrere Tage, abhängig vom gewählten Potential und eingestellter Temperatur.

Es wurden Restströme zwischen 0 und 32 μA beobachtet, die in der Regel aber nicht größer als 20 μA waren. In Abb. III.8 sind die Restströme der Messung aus Abb. III.7 gegen die Spannung dargestellt.

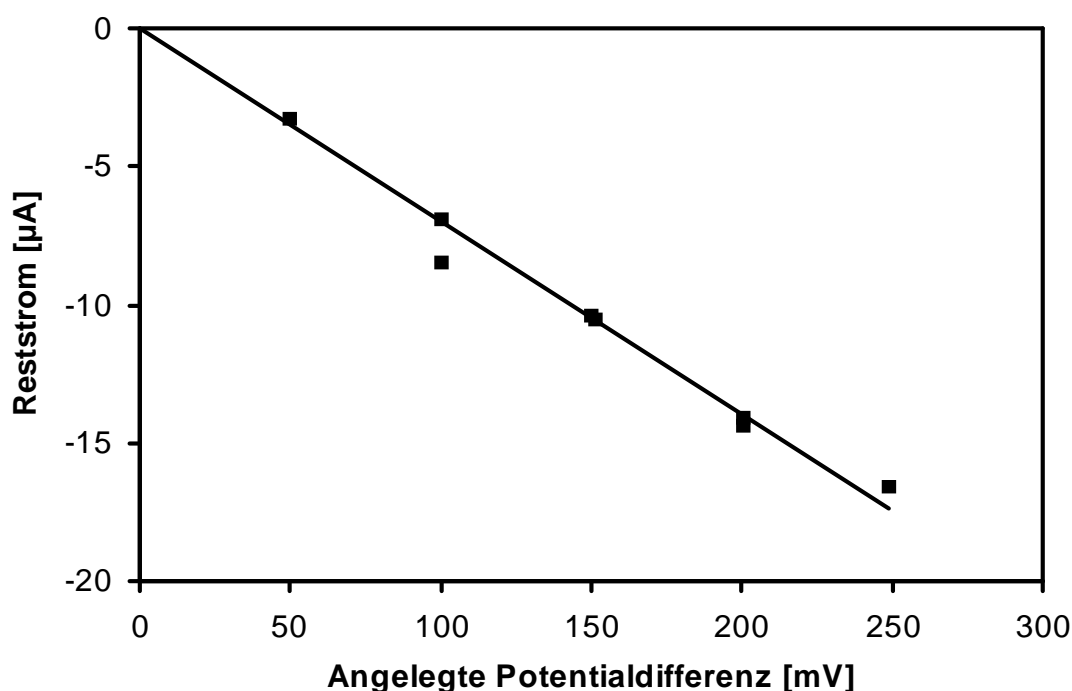


Abb. III.8: Restströme in Abhängigkeit von der Potentialdifferenz

Ein kompletter Meßzyklus an einer Zelle dauerte etwa zwei Wochen. Danach mußte die Zelle vorsichtig abgekühlt werden, um ein Auslaufen der Metallschmelzen zu verhindern. Daher wurde die Temperatur zuerst von 1273 K langsam in Schritten von 50 K auf etwa 1000 K gesenkt und dann die Abkühlung der Apparatur durch Entfernen des Ofens beschleunigt.

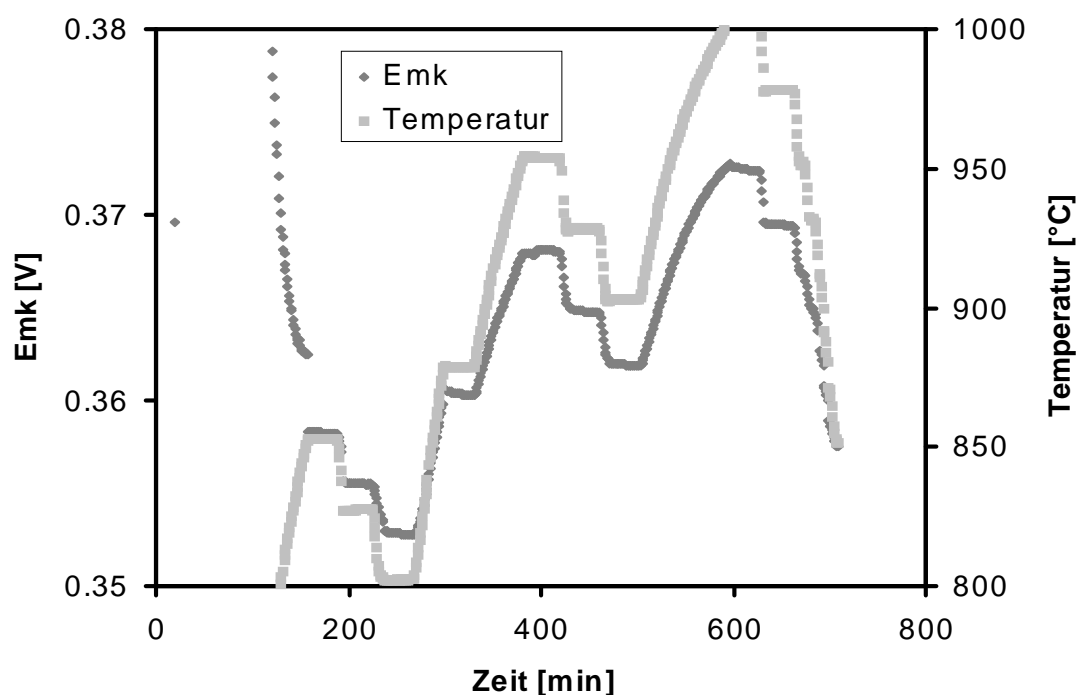


Abb. III.9: Verlauf einer EMK-Messung an Kette (B)

Die Calcium-Aktivität der jeweils verwendeten Referenzlegierung wurde vor jedem Titrationsexperiment im Temperaturintervall von 1073 K bis 1273 K bestimmt. Das geschah in der Titrationsapparatur an der Kette:



Dabei wurde an Stelle des Tiegels mit der Probe eine Yttrium-Yttriumfluorid-Tablette (Herstellung: s. Kap. III.3) von ca. 1cm Durchmesser und ca. 1-2 mm Dicke und eine Molybdänscheibe der Größe eines Probentiegels eingesetzt. Diese Messung wurde von einem Computer, wie in Kap. III.3 beschrieben, über den Ofenregler und das Multimeter vollautomatisch durchgeführt. Die Temperaturen wurden hier ebenfalls im Wechsel auf- und absteigend eingestellt, um Hystereseeffekte auszuschließen. Dabei wurde die Temperatur um nicht mehr als 50 K pro Schritt gesenkt, da eine plötzliche Verringerung des Anpressdruckes ein Auslaufen der Zelle zur Folge haben könnte. In Abb. III.9 ist ein typischer Verlauf einer EMK-Messung an einer Referenz dargestellt. Die dazu gehörigen Daten sind im Anhang in Tab. VII.1 aufgelistet.

Zur Kontrolle der Ergebnisse aus den Titrationsexperimenten wurden zwei ternäre Legierungen konventionell durch Einwiegen und Aufschmelzen hergestellt. Diese wurden, wie in Kap. III.3.2 beschrieben, vermessen. Allerdings wurde, weil auch diese Legierungen unter den Meßbedingungen flüssig sind, der Zellaufbau modifiziert. Die Meßelektrode befand sich in einem Tiegel aus Wolfram und wurde durch eine Feder aus Tantal an den Elektrolyten gedrückt. Um den Aufbau symmetrisch zu halten, wurde mit der Gegenelektrode ebenso verfahren. Abb. III.10 zeigt eine so *gekapselte Zelle*.

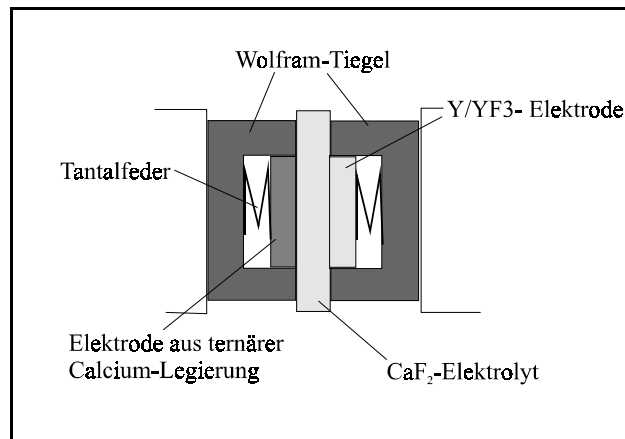


Abb. III.10: Kapselung einer Zelle

III.3 Röntgendiffraktometrische Bestimmung der Gitterkonstanten

III.3.1 Meßprinzip

In einem Kristall sind die Gitterteilchen in einem immer gleichen Muster zueinander angeordnet, das sich in festen Abständen wiederholt. Durch die Gitterteilchen kann man sogenannte *Netzebenen* legen. Zu jeder Netzebene sind unendlich viele parallel, die untereinander den *Netzebenenabstand* d haben. Einen solchen Satz paralleler Netzebenen nennt man *Netzebenenschar*. Trifft nun Röntgenstrahlung auf einen Kristall, so werden Elektronen der Gitterteilchen zu Schwingungen angeregt, und somit selber zu Sendern sich kugelförmig ausbreitender Elementarwellen derselben Frequenz. Diese Elementarwellen interferieren nun in der Weise, daß sie sich in bestimmten Richtungen durch Addition verstärken und in anderen schwächen oder durch Subtraktion völlig auslöschen. Diesen Vorgang nennt man *Beugung*.

W. Bragg [94] hat nun durch eine geometrische Betrachtung geklärt, wann es zu einer Addition der Elementarwellen und damit zu einem Beugungsreflex kommt. Dabei kommt es zunächst zu einer Reflexion der Röntgenstrahlen an den Netzebenen. Die vielen so entstandenen Wellen können sich nur dann verstärken, wenn sie in Phase schwingen, das heißt wenn genau Wellenberg und Wellenberg bzw. Wellental und Wellental aufeinander treffen. Das aber ist nur dann der Fall, wenn ihr *Gangunterschied* Δ , also der Abstand ihrer Entstehungsorte in ihrer Fortbewegungsrichtung, genau einem ganzzahligen Vielfachen ihrer Wellenlänge entspricht. Mit Hilfe einer einfachen geometrischen Konstruktion (vgl. Abb. III.11) läßt sich der Gangunterschied zu $2d \cdot \sin\Theta$ bestimmen. Die *Bragg'sche Reflexionsbedingung* lautet somit:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\Theta \quad (\text{III.16})$$

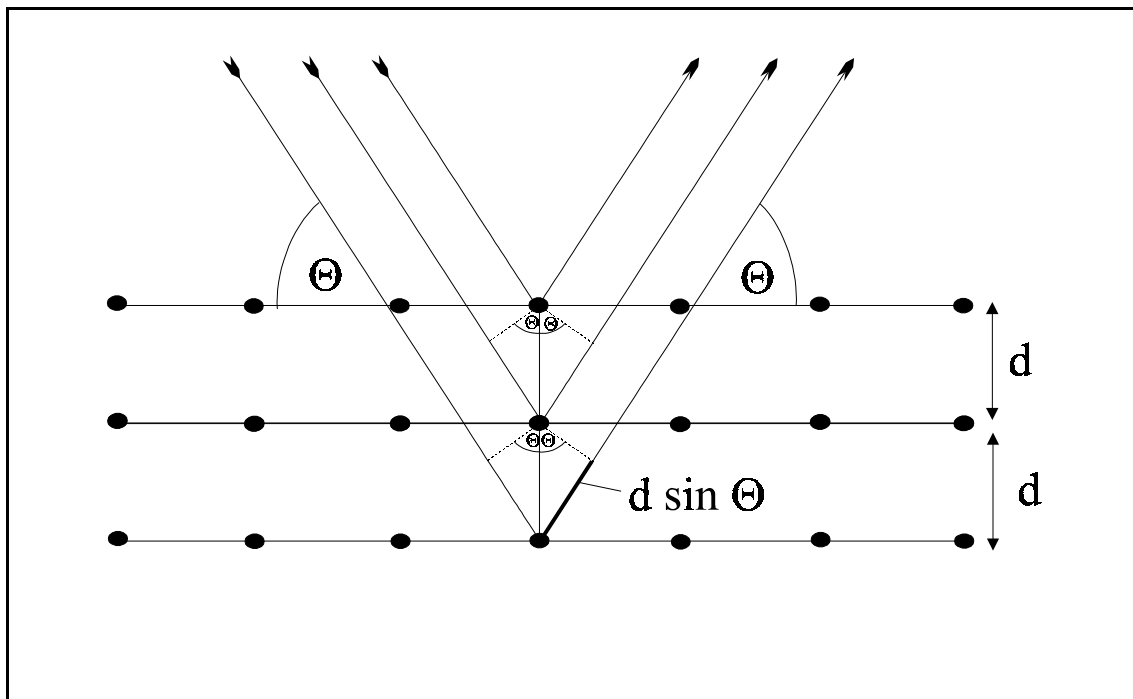


Abb. III.11: Zur Bragg'schen Gleichung

Für kubische Gittertypen ist der Netzebenenabstand d mit der Gitterkonstanten a des Kristalls folgendermaßen verknüpft:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (\text{III.17})$$

Dabei sind h , k , und l die sogenannten *Miller'schen Indices*, die die Lage einer Netzebenenschar im Kristall festlegen. Bei ihnen handelt es sich um ganze und positive Zahlen. In Gl. (III.16) eingesetzt ergibt sich:

$$\sin^2 \Theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2) \quad (\text{III.18})$$

Man variiert nun den Einfallswinkel Θ und mißt die Intensität der reflektierten Röntgenstrahlung. In einem *Diffraktogramm* wird dann die gemessene Intensität über dem Einfallswinkel aufgetragen. Aus der Lage der Reflexe, die als Maxima dem Diffraktogramm entnommen werden können, kann nach Gl. (III.18) die Gitterkonstante berechnet werden, sofern die Miller'schen

Indices der jeweiligen Netzebenenschar bekannt sind.

Nicht alle nach Gl. (III.16) möglichen Reflexe können tatsächlich auch gefunden werden, da sich einige auf Grund der Symmetrie des Kristalls auslöschen. Die *Auslöschungsbedingung* für einen Kristallgittertyp gibt an, welche Reflexe noch zu beobachten sind. Silber und Gold besitzen ein kubisch-flächenzentriertes (fcc.) Gitter, bei dem nur Netzebenen zum Beugungsmuster beitragen, deren Miller'sche Indices entweder alle geradzahlig oder alle ungeradzahlig sind.

III.3.2 Durchführung der Messung

In dieser Arbeit wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen an Legierungen im Konzentrationsbereich der festen Lösung von Scandium im jeweiligen Wirtsmetall (α -Phase) und im angrenzenden Zweiphasengebiet durchgeführt, um die Grenzlöslichkeit und damit auch das partielle Molvolumen des Scandiums in Silber bzw. Gold zu bestimmen. Dabei wurde die Änderung der Gitterkonstante des jeweiligen Wirtsmetalls in Abhängigkeit vom Scandium-Gehalt verfolgt.

Von den Schmelzreguli (Herstellung: s. Kap. III.1) wurden mit einer Blechschere je zwei Stücke geeigneter Größe abgetrennt. Diese wurde mit einer mechanischen Presse in einem Preßwerkzeug zu ca. 0.5 mm starken Blechen ausgewalzt. Um die durch den Verformungsprozeß zugefügte Verzerrung des Gitters aufzuheben, und um die Phasenverhältnisse bei einer definierten Temperatur einzustellen, wurden die Bleche ausgelagert. Dazu wurden die Bleche unter Schutzgas (Reinigung s. Kap. III.1) einzeln in Glasampullen eingeschlossen und dann in einen senkrecht stehenden Ofen bei entweder 1025 K oder 1125 K für je 5 Stunden gehängt. Anschließend wurden die Proben in ein direkt unter dem Ofen befindliches Wasserbad fallengelassen, um das Kristallgitter im Zustand der Auslagerungstemperatur „einzufrieren“. Die so erhaltenen zwei Sätze Bleche konnten nun für die Messungen eingesetzt werden.

Für die Bestimmungen der Gitterkonstanten stand ein Zweikreis-Diffraktometer (MZ VI; Fa. Seifert) mit einer SF 60 Kupfer-Feinfokusröhre (Fa. Seifert; Brennfleckgröße: $0.4 \cdot 8 \text{ mm}^2$) zur Verfügung. Die wassergekühlte Kupferröhre wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einer Stromstärke 30 mA betrieben. Die gesamte Anlage arbeitete vollautomatisch und computergesteuert. Der einstellbare Winkelbereich lag zwischen 20° und 160° . Zur Aus-

wertung wurde ausschließlich die Wellenlänge der Cu-K α_1 -Strahlung ($\lambda = 154.0598$ pm) verwendet. Die Cu-K α_2 -Linie der verwendeten Röntgenstrahlung ($\lambda = 154.44426$ pm) führte zwar im Diffraktogramm zu einer deutlichen Reflexaufspaltung, die entsprechenden Reflexe konnten aber auf Grund ihrer geringen Intensität nur ungenügend genau lokalisiert werden und wurden daher für die Bestimmung der Gitterkonstanten nicht berücksichtigt.

Wie bereits erwähnt, gelten für die Wirtsmetalle Silber und Gold die Auslöschungsbedingungen für kubisch-flächenzentrierte Gitter, es werden also nur gerad- oder ungeradzahlig indizierte Reflexe beobachtet. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden in dieser Arbeit die Reflexe (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422) und (333) herangezogen. Aus den aufgenommenen Diffraktogrammen konnten die jeweiligen Beugungswinkel zu jeder Netzebene bestimmt werden, aus denen nach:

$$a = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4\sin^2\Theta} (h^2 + k^2 + l^2)} \quad (\text{III.19})$$

die Gitterkonstante a berechnet wurde. Zur Präzisionsbestimmung wurde eine Korrekturformel [95] benutzt, bei der die Gitterkonstanten der einzelnen Reflexionswinkel gegen $\Theta = 90^\circ$ extrapoliert wurden. In diesem Bereich werden die Auswirkungen aus Fehlern durch Probenexzentrizität und Absorption minimal. Wird die Gitterkonstante gegen die Funktion:

$$\frac{1}{2} \cdot \left[\frac{\cos^2\Theta}{\sin\Theta} + \frac{\cos^2\Theta}{\Theta} \right] \quad (\text{III.20})$$

aufgetragen, resultiert ein linearer Zusammenhang. Die Gitterkonstante entspricht dann dem Achsenabschnitt. Abb. III.12 führt diese Methode anhand eines Beispiels vor.

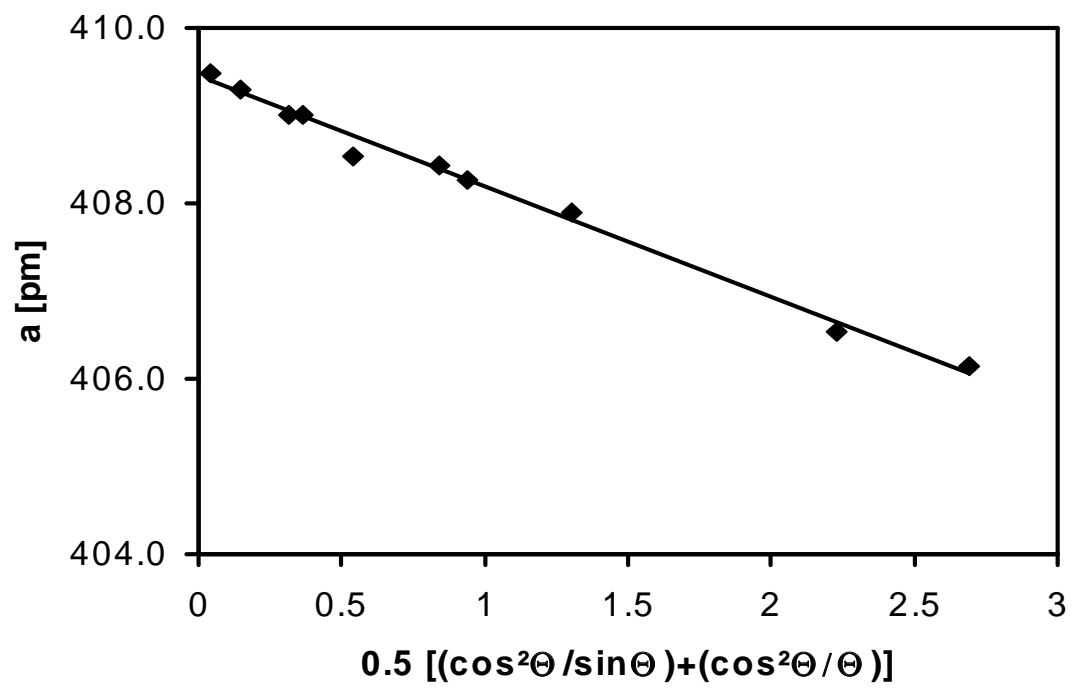


Abb. III.12: Extrapolation der Gitterkonstanten

III.4 Differentialthermoanalyse (DTA)

III.4.1 Meßprinzip

Mit Hilfe der Differentialthermoanalyse wird der Wärmeumsatz bei physikalischen Umwandlungen nachgewiesen. Dazu werden gleichzeitig und unter gleichen Bedingungen die zu untersuchende Probesubstanz und eine Vergleichssubstanz in einem Ofen erhitzt. Der Temperaturanstieg im Ofen erfolgt dabei möglichst linear. Die Vergleichssubstanz kann eine sogenannte *Inertsubstanz* sein, d.h. eine Substanz, die in dem zu untersuchenden Temperaturintervall keinerlei Umwandlung erfährt, oder eine sogenannte *aktive Substanz*, d.h. eine Substanz, bei der eine thermische Umwandlung an einem definierten Punkt beobachtet werden kann und so als Temperatureichung eingesetzt wird.

Abb. III.13 zeigt schematisch den Aufbau der DTA-Apparatur.

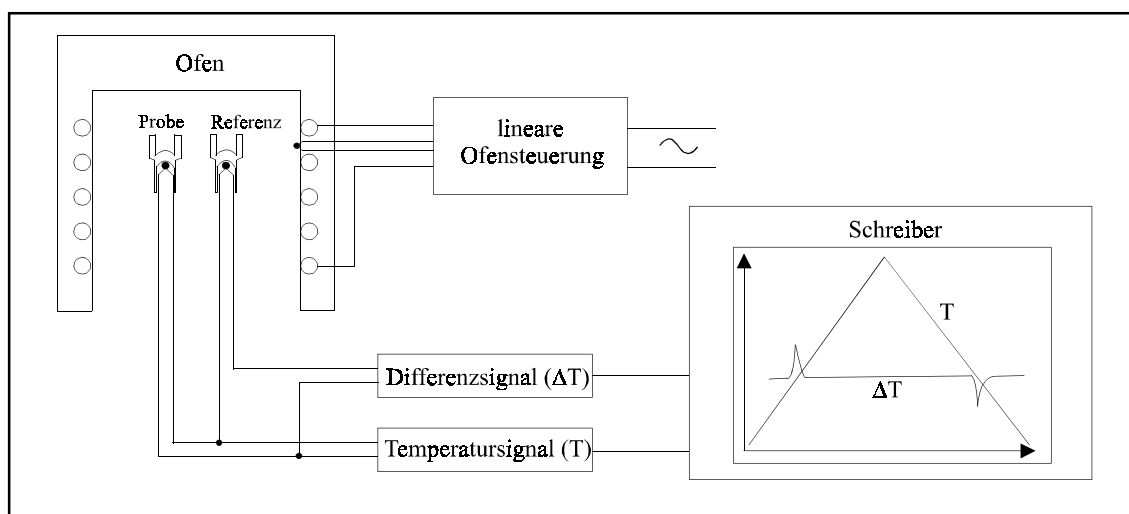


Abb. III.13: Aufbauschema einer DTA -Apparatur

Unter den Probenriegeln befindet sich je eine Lötstelle eines Thermoelements. Die speziellen Probenriegel sind so beschaffen, daß sich Proben- bzw. Vergleichssubstanz möglichst nahe bei den Lötstellen befinden. Die Thermoelemente sind so geschaltet, daß die Differenz ihrer Thermospannung und damit die Temperaturdifferenz ΔT zwischen Probe und Vergleichssubstanz gemessen und auf einem Schreiber zusammen mit der Thermospannung der Referenz aufgetra-

gen werden kann. Solange in der zu untersuchenden Probesubstanz keine endo- oder exothermen Reaktionen stattfinden, haben Proben- und Vergleichssubstanz die gleiche Temperatur, d.h. $T_p = T_v$ und somit ergibt sich für $\Delta T = T_p - T_v = 0$. Erfährt die Probe eine endotherme Reaktion, bleibt deren Temperatur hinter der der Referenz zurück, d.h. $T_p < T_v$ und somit wird $\Delta T_1 < 0$. Für exotherme Reaktionen gilt entsprechend $\Delta T_2 > 0$. Zur Veranschaulichung vgl. Abb. III.14.

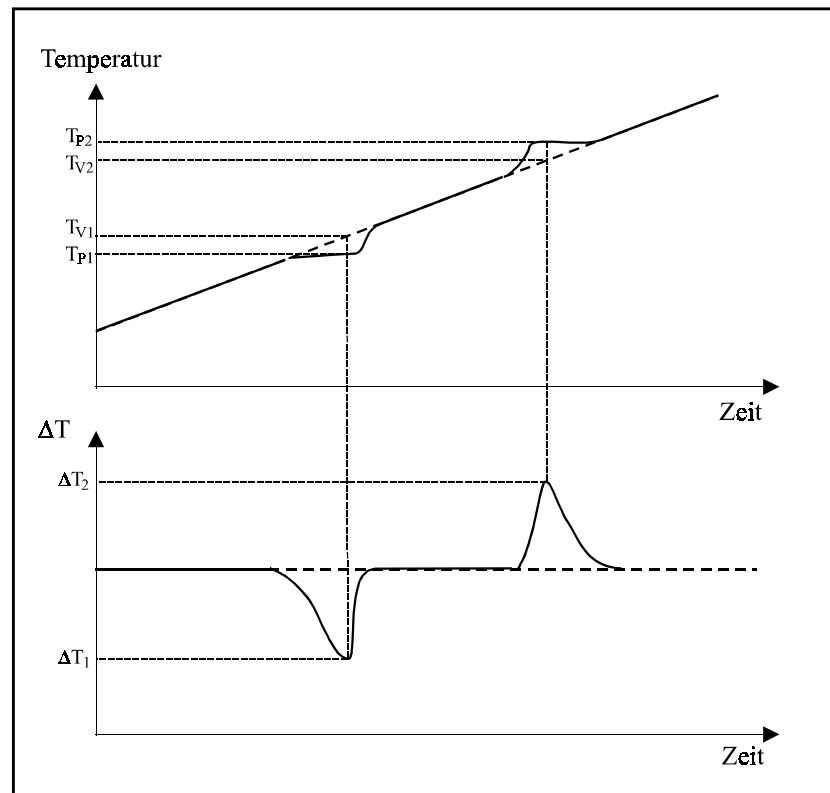


Abb. III.14: Zur Entstehung der DTA-Kurve

III.4.2 Auswertung einer DTA-Kurve

Der in Abb. III.14 gezeigte Verlauf entspricht der theoretischen Erwartung. In der Realität wird der Verlauf einer DTA-Kurve -durch viele äußere Einflüsse bedingt- Abweichungen davon aufweisen. Als Beispiel sei hier die Auswahl der Vergleichssubstanz, die Aufheizgeschwindigkeit, die Probenmenge, die Ofenatmosphäre und die Ofen- und Probengeometrie genannt. Diese und andere Faktoren machen es schwierig, den exakten Verlauf einer DTA-Kurve vorherzusagen und z.B. auf verschiedenen Anlagen zu reproduzieren. Aus diesem Grund ist es wichtig, eine

Methode der Auswertung zu finden, die möglichst genau die thermodynamische Gleichgewichtstemperatur wiedergibt.

Eine häufig verwendete und in dieser Arbeit herangezogene Methode beruht auf einer geometrischen Konstruktion und ist in Abb. III.15 dargestellt.

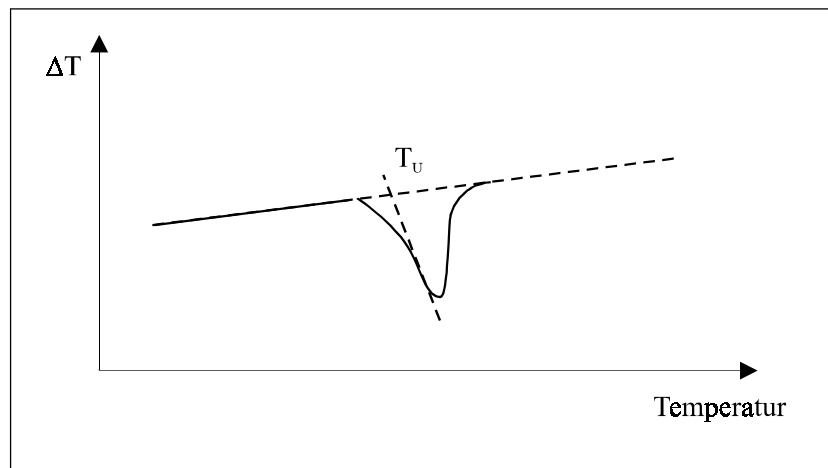


Abb. III.15: Zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur

Die gesuchte Temperatur T_U wird durch den Schnittpunkt der ersten Wendetangente mit der verlängerten Basislinie bestimmt. Derartige Umwandlungstemperaturen können sowohl in der Aufheiz- als auch in der Abkühlphase ermittelt werden. Oft wird die endgültige thermodynamische Umwandlungstemperatur durch Mittelwertbildung festgelegt.

Abschließend sei festgestellt, daß es sich bei der Differentialthermoanalyse um eine dynamische Methode handelt, bei der -insbesondere bei langsameren Umwandlungen- mit Hystereseeffekten gerechnet werden muß. Daher können die gemessenen Umwandlungstemperaturen im gewissen Rahmen von den Gleichgewichtswerten abweichen.

III.4.3 Durchführung der Messungen

An den Systemen Silber-Scandium und Gold-Scandium wurden im Rahmen dieser Arbeit DTA-Messungen durchgeführt, um vorhandene Daten zu dem Phasendiagramm zu überprüfen und um fehlende Informationen zu erhalten. Erwähnt seien hier insbesondere die Umwandlungstemperaturen im System Gold-Scandium.

Um eine Reaktion mit dem Tiegelmaterial zu vermeiden, wurden die Korund-Probentiegel vor der Messung mit Scandiumoxid ausgeschlämmt. Es wurden Legierungsbruchstücke vermessen. Als Referenz diente je nach Lage der erwarteten Umwandlungstemperatur entweder Gold (Fa. Degussa; 99.9 %; Schmp.: 1337.58 K) oder Silber (Fa. Degussa; 99,97 %; Schmp: 1235.08 K). Vor Beginn jeder Messung wurde die luftdicht verschlossene Apparatur mehrfach evakuiert und mit gereinigtem Argon (vgl. Kap. III.1) gespült und ein langsamer Argonstrom durch die Apparatur eingestellt. Die Messungen wurden im Temperaturbereich $298 \text{ K} < T_{\text{meß}} < 1873 \text{ K}$ bei Aufheiz- bzw. Abkühlraten von 5 bzw. 10 K/min durchgeführt. Zur Auswertung wurden jedoch nur die Peaks aus der Aufheizphase herangezogen, weil beim Abkühlen erhebliche Unterkühlungserscheinungen beobachtet wurden, die die Umwandlungstemperatur durch einfache Mittelwertbildung verfälscht hätten.

IV. Ergebnisse

IV.1 Ergebnisse im System Silber-Zinn-Calcium

Mit den Untersuchungen an dem ternären System sollte die Änderung der Calcium-Aktivität in Silber-Zinn-Calcium-Legierungen in Abhängigkeit vom Zinngehalt verfolgt werden. Dabei wurde von binären Silber-Zinn-Legierungen ausgegangen, in die in situ durch kathodische Abscheidung kleine Mengen Calcium (bis ca. 4 At.-% Calcium) eingebracht wurden. Das bei unendlicher Verdünnung gelöste Calcium kann als Sonde aufgefaßt werden, mit der der Einfluß des Zinns auf die Calcium-Löslichkeit verfolgt werden kann.

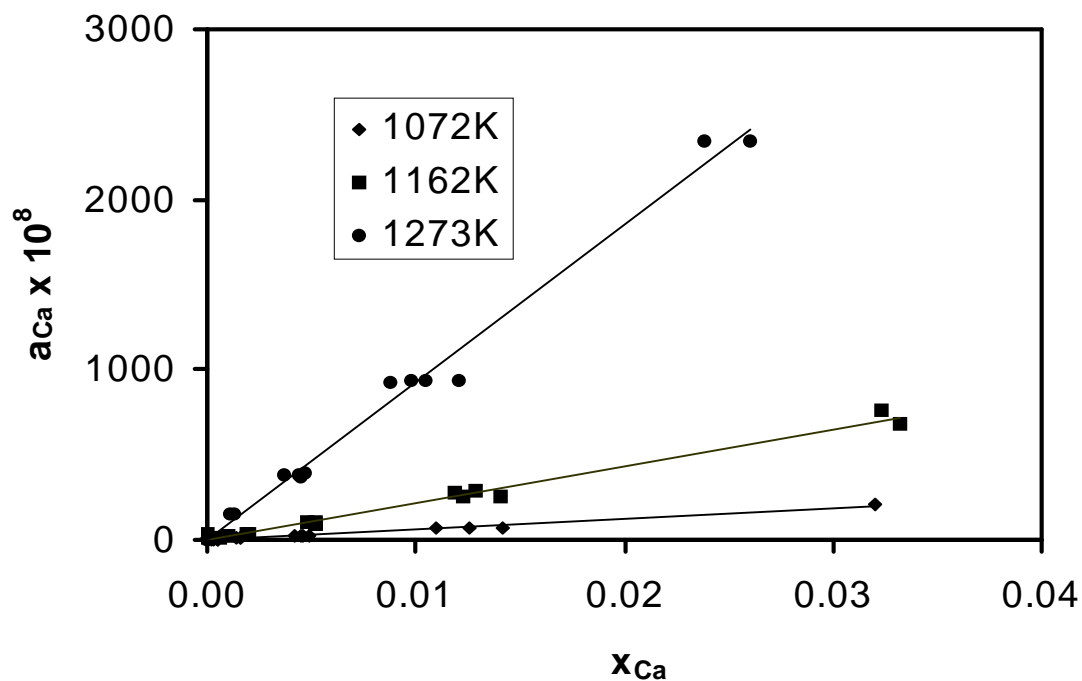


Abb. IV.1: Zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten

Die EMK-Messungen in Verbindung mit coulometrischer Titration wurden bei drei Temperaturen (1073, 1173 und 1273 K) vorgenommen. Eine Überprüfung der so erhaltenen Ergebnisse erfolgte durch EMK-Messungen an ternären Legierungen, die durch Zusammenschmelzen im Lichtbogenofen hergestellt wurden (s. Kap. III.1).

Im Folgenden soll nun der Gang der Auswertung anhand von Beispielen nachvollzogen werden. Bei der eingesetzten Methode der potentiostatischen coulometrischen Titration gibt man wie in Kap. III.2.3 beschrieben, bei jedem Titrationsschritt die Calcium-Aktivität in Form des eingestellten Potentials vor und ermittelt über die registrierte Ladungsmenge die abgeschiedene Calcium-Masse. Der Calcium-Gehalt in der Probe wurde so schrittweise erhöht und nach jedem Schritt die EMK ermittelt. Die so erhaltenen Aktivitäten sind in Tab. VII.2 im Anhang aufgeführt.

Aus der Auftragung der Calciumaktivität gegen den Calciumgehalt resultierte jeweils eine Gerade, deren Steigung den Aktivitätskoeffizienten des Calciums bei dem jeweiligen Silber/Zinn-Verhältnis und der jeweiligen Temperatur angibt. In Abb. IV.1 ist ein solches Aktivitätsdiagramm für eine Basislegierung mit 20 At.-% Zinn und 80 At.-% Silber exemplarisch dargestellt. Es zeigt an, daß das Henry'sche Gesetz im untersuchten Bereich erfüllt wird. Die so ermittelten Aktivitätskoeffizienten sind in Tab. VII.3 im Anhang zusammengestellt.

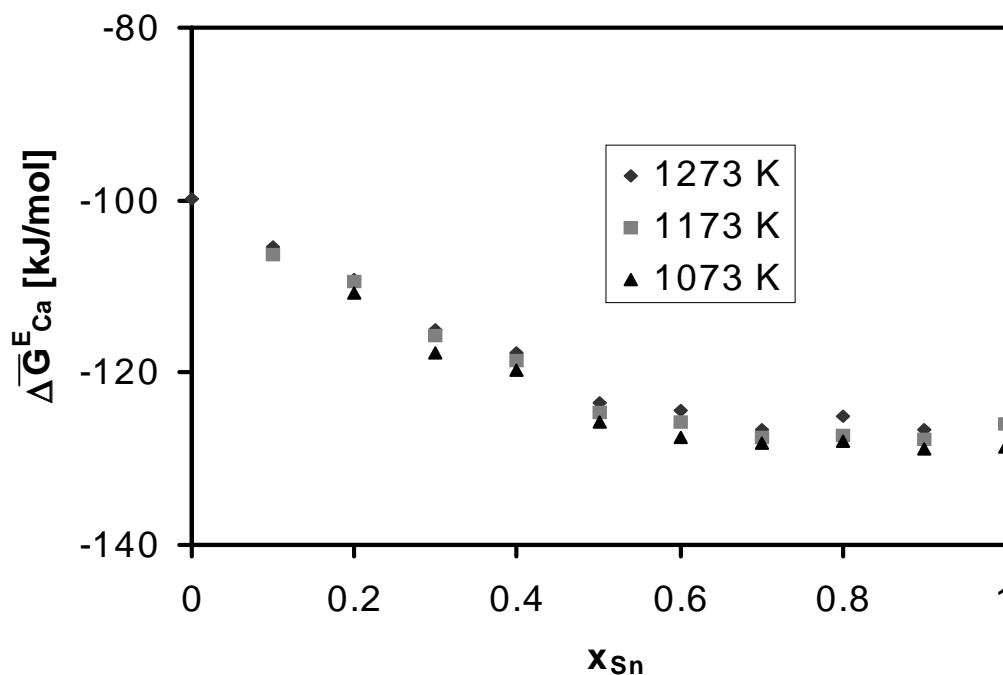


Abb. IV.2: $\Delta\bar{G}_{Ca}^E$ in Abhängigkeit vom Zinn-Gehalt der Basislegierung

Aus den so ermittelten Aktivitätskoeffizienten wurden dann nach Gl. (II.9) die partiellen relativen freien Exzeßenthalpien des Calciums berechnet, die in Abb. IV.2 in Abhängigkeit vom Zinn-Gehalt der Silber-Zinn-Basislegierung dargestellt sind.

Da bei den Silber-Zinn-Basislegierungen die Schmelztemperaturen mit sinkendem Zinn-Gehalt steigen (siehe Phasendiagramm in Kap. I.2) und Silber erst bei 1235 K flüssig wird, konnten nur bei 1273 K Meßwerte für alle Basislegierungen gewonnen werden.

Wie man aus dem Diagramm erkennen kann, weisen die Meßwerte nur eine geringe Temperaturabhängigkeit auf, wobei die Abweichungen von der Idealität -wie erwartet- mit steigender Temperatur sinken. Ferner ist zu erkennen, daß die Änderung der Werte mit dem Zinngehalt im Verhältnis zu den Absolutwerten gering ist. Bis zu einem Zinn-Gehalt von ca. 50 At.-% fördert das Zinn die Aufnahme von Calcium, danach ist der Effekt nur noch sehr klein.

In den Abb. IV.3 bis IV.5 sind die aus den Titrationsexperimenten erhaltenen $\Delta \overline{G}_{Ca}^E$ -Werte denen aus EMK-Messung an konventionell hergestellten Proben gegenübergestellt. Die Daten dazu sind in Tab. VII.4 im Anhang zusammengestellt.

Wie in Kap. I.2 erwähnt, finden sich in der Literatur lediglich Daten über die binären Randsysteme, die zum Vergleich herangezogen werden können. Delcet und Egan [28] haben die Aktivität von Calcium in flüssigem Silber und Delcet, Delgado-Brune und Egan [31] die von Calcium in flüssigem Zinn ebenfalls über die Titrationmethode mit CaF_2 als Festelektrolyt ermittelt. Fischbach [29] hat die Calcium-Aktivität in Silber-Calcium-Legierungen über Dampfdruckmessungen mit Hilfe einer Knudsenzelle gewonnen. Da reines Silber bei dieser Temperatur noch fest ist, wurde -zwecks Vergleich- von den Aktivitätsdaten oberhalb von 10 At.-% Calcium auf unendliche Verdünnung extrapoliert. In Abb. IV.3 sind diese Literaturwerte für 1073K mit den aus den Titrationmessungen und einfacher EMK-Messung zusammen dargestellt.

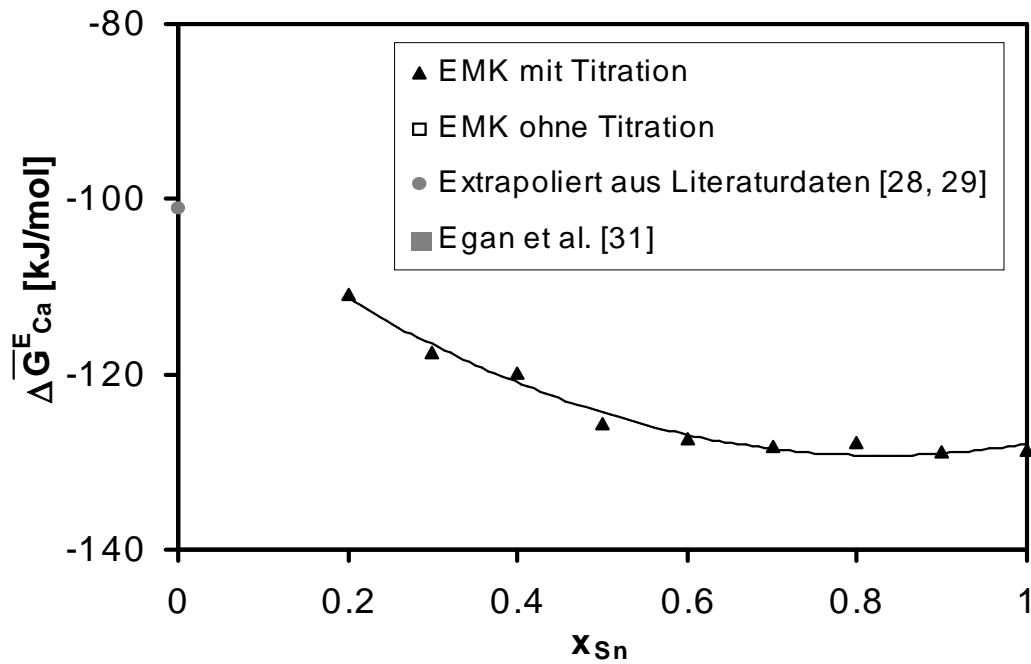


Abb. IV.3: Relative partielle Exzeßenthalpie von Calcium bei unendlicher Verdünnung und 1073 K

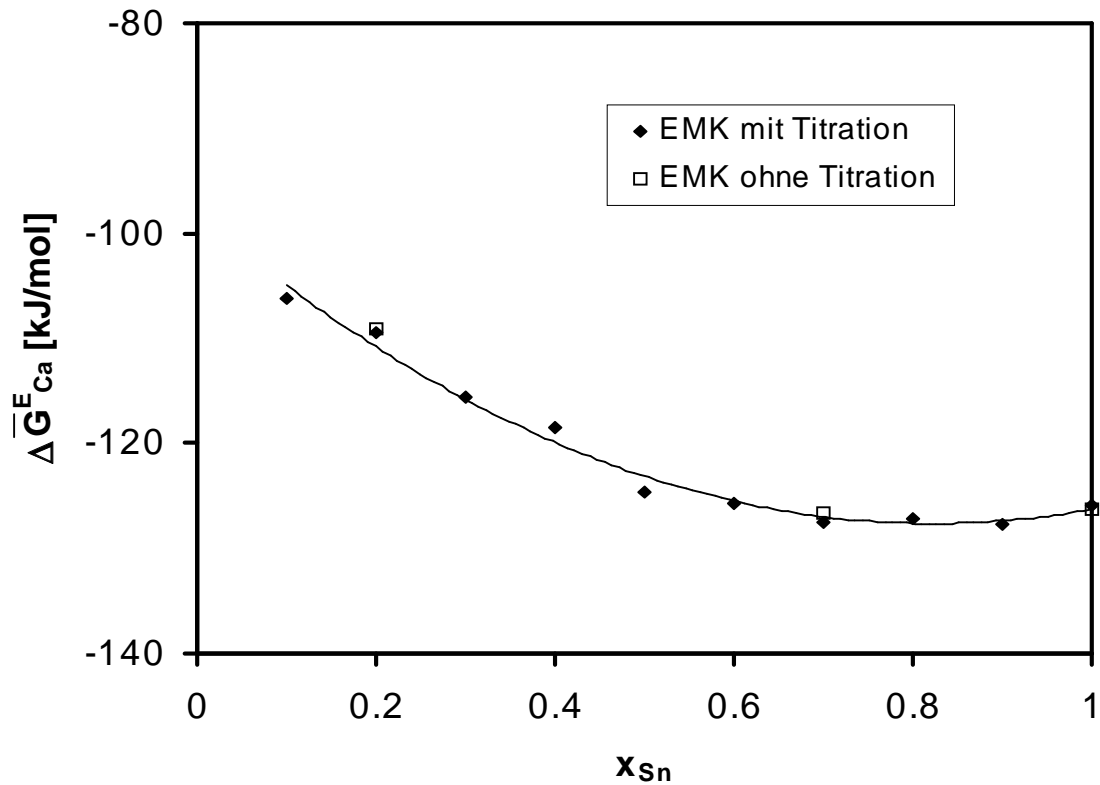


Abb. IV.4: Relative partielle Exzeßenthalpie von Calcium bei unendlicher Verdünnung und 1173K

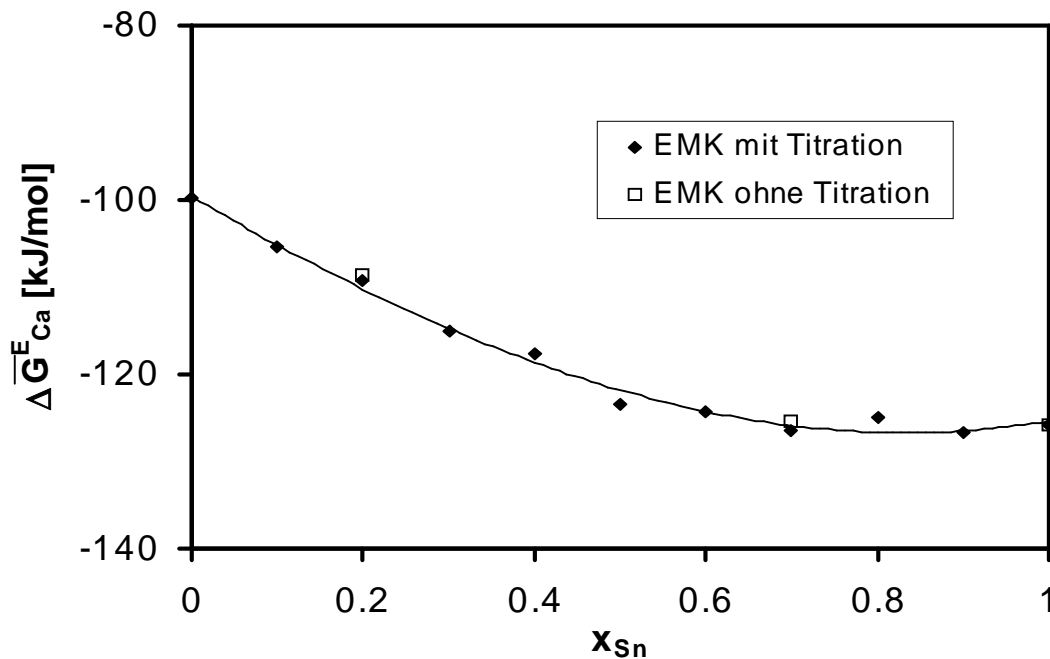


Abb. IV.5: Relative partielle Exzeßenthalpie von Calcium bei unendlicher Verdünnung und 1273 K

Die über unterschiedliche Methoden ermittelten Daten stimmen gut überein.

Über die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der partiellen Exzeßentropie des Calciums sind nach Gl. (II.16) die partielle Exzeßentropie $\Delta \bar{S}_{Ca}$ und nach Gl. (II.17) die partielle Enthalpie $\Delta \bar{H}_{Ca}$ berechnet worden. Diese Werte sind in Tab. VII.11 im Anhang zu finden.

In Abb. IV.6 ist die Abhängigkeit der partiellen Enthalpie des Calciums vom Zinngehalt dargestellt.

In Abb. IV.7 ist die partielle Exzeßentropie dargestellt. Die Werte weisen eine große Streuung auf; es sollte dabei jedoch bedacht werden, daß die Entropiedaten nur aus Aktivitätsdaten bei drei Temperaturen gewonnen worden sind. Dennoch läßt sich eine leichte, lineare Abnahme der partiellen Entropie mit zunehmendem Zinngehalt erkennen.

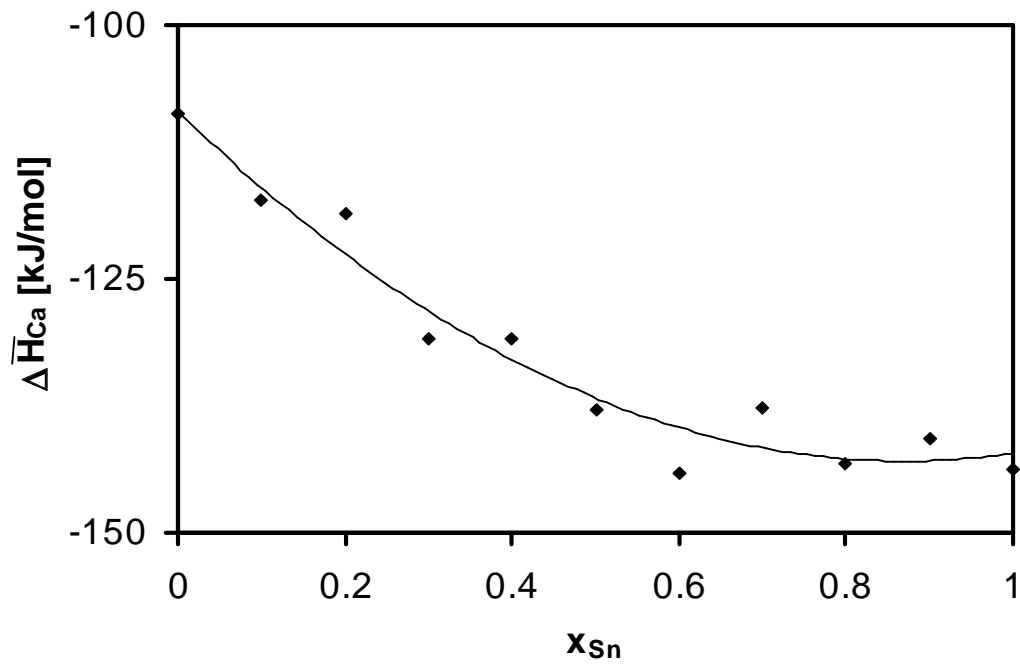


Abb. IV.6: Partielle Enthalpie von Calcium in den ternären Legierungen

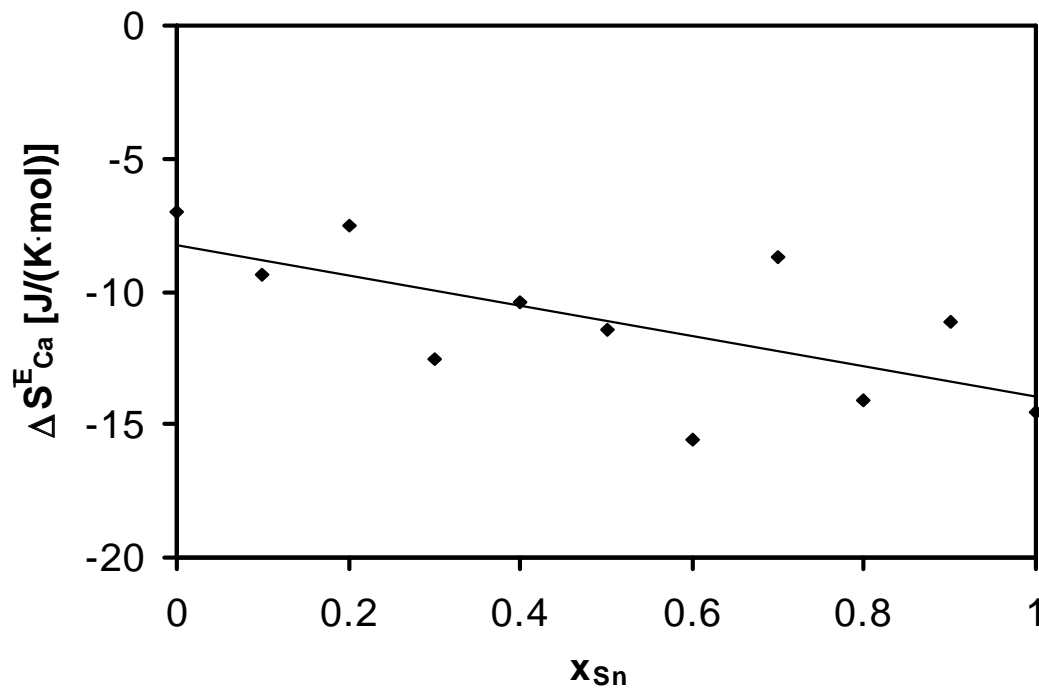


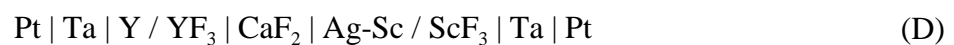
Abb. IV.7: Partielle Exzeßentropie von Calcium in den ternären Legierungen

IV.2 Das System Silber-Scandium

Das in Tabellenwerken enthaltene Phasendiagramm des Systems Silber-Scandium ist bereits in Kap. I.3 vorgestellt worden. Um die Phasenverhältnisse zu bestätigen und Informationen zu den thermodynamischen Größen der einzelnen Phasen dieses Systems zu erhalten, wurden EMK- und DTA-Messungen über den gesamten Bereich des Molenbruchs durchgeführt. Zur Bestimmung der Grenzlöslichkeit von Scandium in Silber wurden röntgenographische Untersuchungen in der α -Phase und im ersten Zweiphasengebiet durchgeführt.

IV.2.1 Aktivitätsmessungen

Die Aktivität des Scandiums in Silber-Scandium-Legierungen wurde im Temperaturbereich von 923 bis 1123 K an galvanischen Festkörperketten gemessen, die den folgenden Aufbau hatten:



Bei der Verwendung von asymmetrischen Ketten nach Art von (D) ist die Kenntnis der Differenz der Bildungsenthalpien der beteiligten Fluoride in Abhängigkeit von der Temperatur (vgl. Kap. III.2) erforderlich. Diese wurden durch EMK-Messung an der Kette



ermittelt. Für die Temperaturabhängigkeit der an dieser Kette gemessenen EMK E^* ergab sich folgender Zusammenhang:

$$E^*(T) = - \frac{\Delta_B^0 G_{\text{YF}_3} - \Delta_B^0 G_{\text{ScF}_3}}{3F} = (269 \pm 2) - (0.04 \pm 0.002) \cdot T \quad [\text{mV}] \quad (\text{IV.1})$$

Die Messungen an der Kette (E) wurden im Temperaturbereich von 873 bis 1263 K durchgeführt; der Referenzzustand ist festes Scandium.

Die Scandium-Aktivitäten ergeben sich hieraus nach Gl. (III.14). Die Ergebnisse der EMK-Messungen sind im Anhang in Tab. VI.5 zusammengestellt. In Abb. IV.8 sind die Aktivitäten bei 923 K, 1023 K und 1123 K logarithmisch gegen den Molenbruch von Scandium aufgetragen.

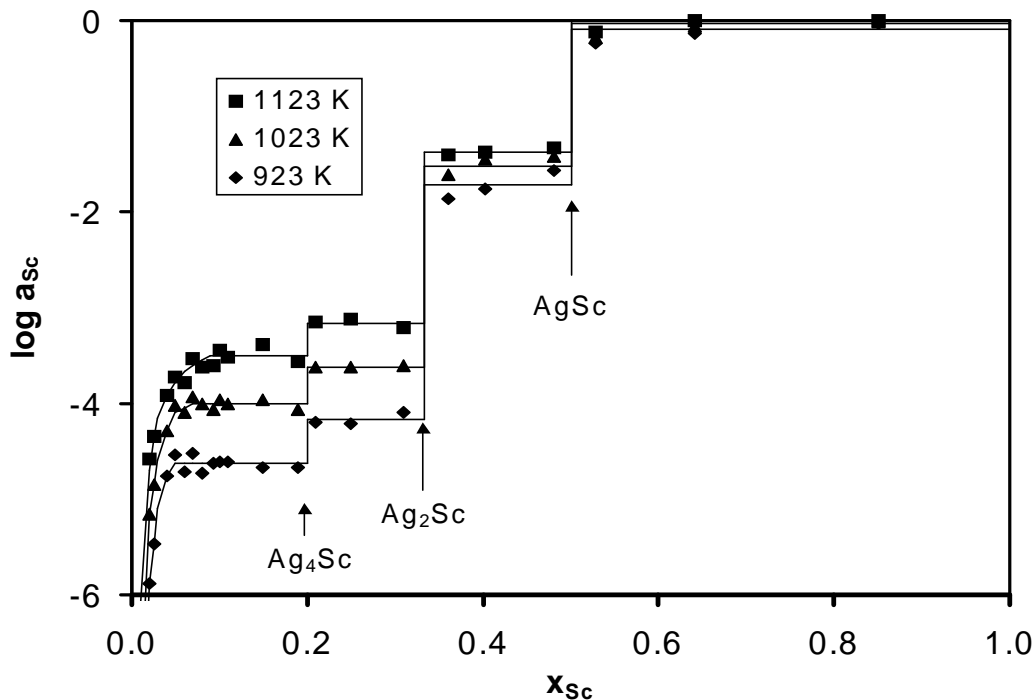


Abb. IV.8: Aktivität von Scandium in Silber-Scandium Legierungen

Die Aktivitätsisothermen bestätigen die Existenz der drei intermetallischen Phasen Ag_4Sc , Ag_2Sc und AgSc . Im Einklang mit der Literatur hat lediglich die α -Phase eine größere Phasenbreite; diese ist, wie Abb. IV.8 erkennen läßt, stark von der Temperatur abhängig. Zur genaueren Festlegung des Existenzbereiches wurden daher weitere Untersuchungen durchgeführt. Neben röntgenographischen Untersuchungen (s. Kap. IV.2.1) wurden -wie bereits in Kap. III.2.2 erwähnt- an den Proben aus dem Bereich der Grenzlöslichkeit auch EMK-Messungen bei kontinuierlich steigender Temperatur durchgeführt.

Das hierzu eingesetzte Temperaturprogramm wurde in der Regel bei 873 K gestartet. Nachdem die Gleichgewicht-EMK erreicht war, wurde die Temperatur schrittweise je um wenige Grade -üblicherweise 5 K- erhöht. Ein Phasenübergang -hier das Unterschreiten der Grenzlöslichkeit- macht sich durch eine Veränderung der Steigung im EMK- T- Diagramm bemerkbar. In Abb. IV.9 ist eine solche Umwandlung vom ersten Zweiphasengebiet in die α -Phase an Hand einer Messung an einer Legierung mit 5 At.% Scandium dargestellt.

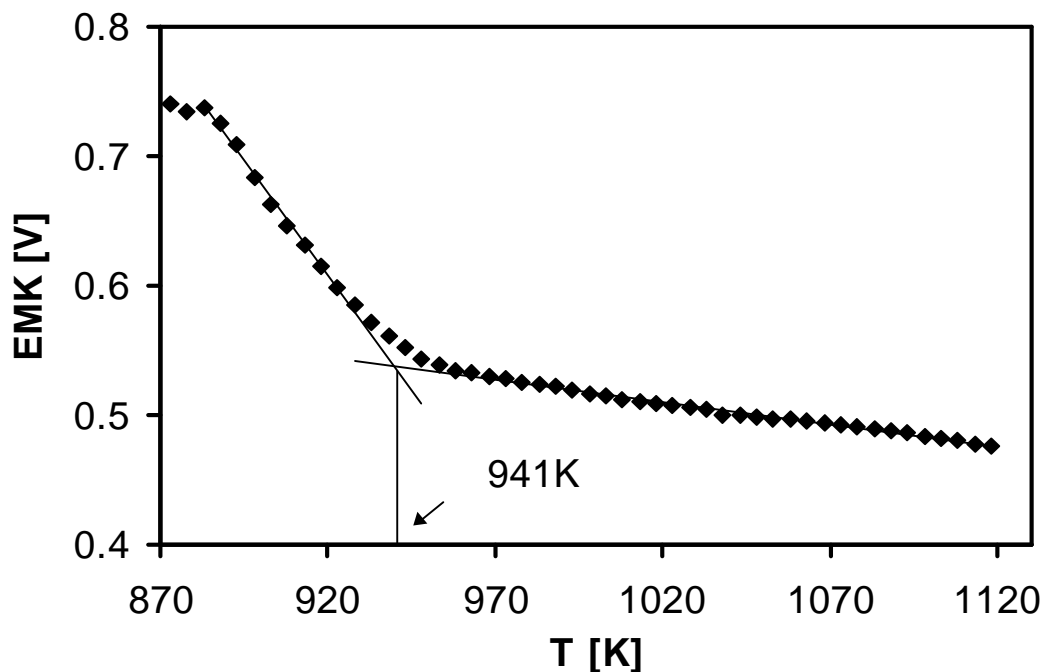


Abb. IV.9: EMK-Messung zum Nachweis einer Phasenumwandlung

Die so gewonnenen Daten zur Grenze der α -Löslichkeit sind in Tab. VII.6 im Anhang aufgeführt und graphisch in Abb. IV.11 zusammen mit den DTA-Ergebnissen dargestellt.

IV.2.2 Röntgenmessungen

Zur Bestimmung der Grenze der festen Lösung von Scandium in Silber wurden die Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom Scandiumgehalt bei 1023 und 1123K gemessen. In Abb. IV.10 sind die Ergebnisse gemeinsam mit den Daten von Gschneidner et al.[59] graphisch dargestellt. Zusätzlich sind die einzelnen Meßwerte im Anhang in Tab. VII.7 aufgeführt. Man kann erkennen, daß die eigenen Gitterkonstanten systematisch um etwa den gleichen Betrag unterhalb von denjenigen liegen, die von Gschneidner et al. ermittelt worden sind. Verantwortlich hierfür ist der Unterschied in der Kalibrierung der Diffraktometer. In der Literatur [112] wird für die Gitterkonstante von Silber ein Wert von 408.53 pm angegeben, der zwischen den Werten von Gschneidner und den eigenen liegt.

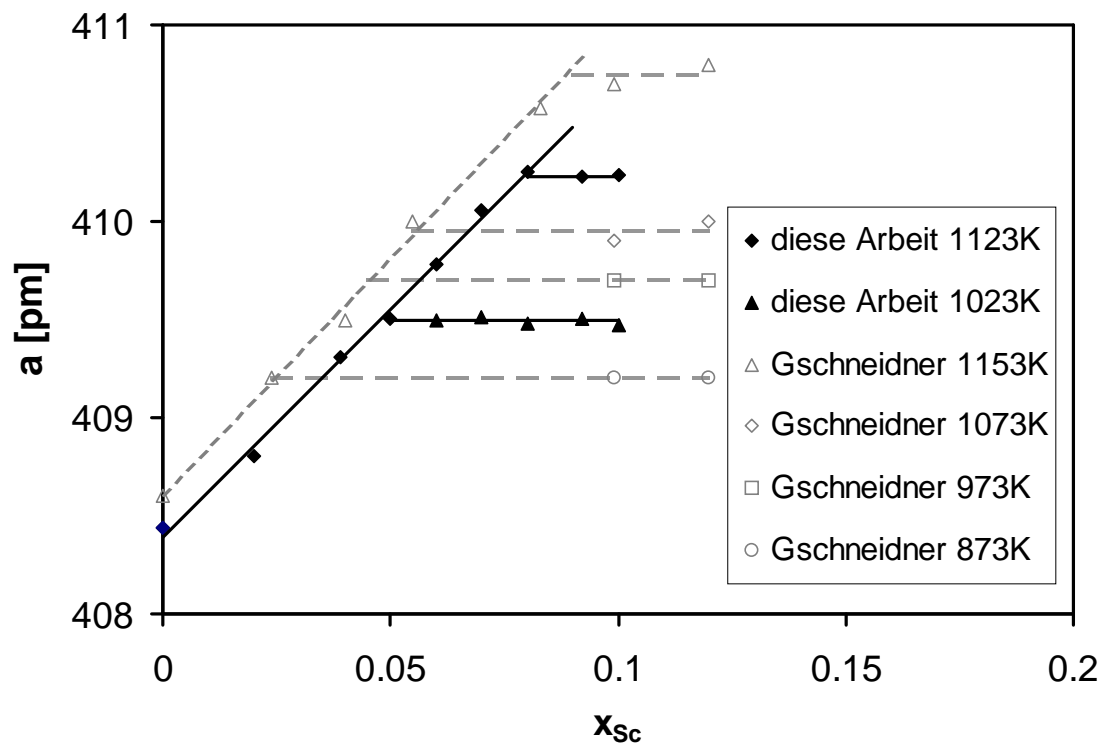


Abb. IV.10: Gitterkonstanten von Silber-Scandium-Legierungen

Der Einbau von Scandiumatomen in die Silbermatrix bewirkt eine deutliche Aufweitung des Gitters. Das ist mit Blick auf die Atomradien der reinen Metalle ($r_{Ag} = 144.5 \text{ pm}$; $r_{Sc} = 160.6 \text{ pm}$ [22]) auch zu erwarten gewesen. Deutlich ist der lineare Zusammenhang zwischen Gitterkonstante und Scandiumgehalt im Konzentrationsbereich der festen Lösung zu erkennen. Für die Gitterkonstante ergibt sich:

$$a(x_{Sc}) = (408.37 \pm 0.04) + (22.89 \pm 0.76) \cdot x_{Sc} \quad [pm] \quad (IV.2)$$

Unter Berücksichtigung der jeweiligen Gitterkonstanten im angrenzenden Zweiphasengebiet von $410.25 \pm 0.04 \text{ pm}$ bei 1123 K bzw. von $409.49 \pm 0.02 \text{ pm}$ bei 1023 K ergibt sich die jeweilige Grenze der festen Lösung nach Gl.(IV.2) zu $8.21 \pm 0.62 \text{ At.-% Scandium}$ bei 1123 K und zu $4.89 \pm 0.42 \text{ At.-% Scandium}$ bei 1023 K. Die so erhalten Grenzlöslichkeiten stimmen -wie Abb. IV.10 zeigt- mit den von Gschneidner et al. bestimmten Werten gut überein.

In Abb. IV.11 sind alle verfügbaren Daten zur Grenzlöslichkeit in der α -Phase nochmals dargestellt.

Aus der in Gl. (IV.2) gegebenen Abhängigkeit der Gitterkonstante vom Scandiumgehalt läßt sich das partielle Molvolumen von Scandium in Silber bei unendlicher Verdünnung berechnen, das zur Berechnung der Verzerrungsenergie benötigt wird (vgl. Kap. II.2). Für den Zusammenhang zwischen integrelem und partiellem Molvolumen gilt:

$$\bar{V}_{Sc} = V_M + (1-x_{Sc}) \frac{dV_M}{dx_{Sc}} \quad (IV.3)$$

mit:

\bar{V}_{Sc} : partielles Molvolumen von Scandium

V_M : integrales Molvolumen

Silber hat eine kubisch-flächenzentrierte Gitterstruktur mit 8 Atomen an den Ecken des Würfels und 6 Atomen auf den Flächenmitten. Da die acht Atome an den Ecken mit je 1/8 und die auf den Flächenmitten mit je 1/2 zählen, enthält eine Elementarzelle vier Atome. Das Molvolumen ergibt sich somit zu:

$$V_M = \frac{N_A}{4} a^3 \quad (IV.4)$$

N_A ist die Avogadro'sche Konstante ($N_A = 6.02205 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$ [69]).

Die Gitterkonstante nimmt linear mit dem Molenbruch x_{Sc} zu:

$$a(x_{Sc}) = a_{Ag} + b \cdot x_{Sc} \quad (IV.5)$$

Substituiert man nun a in Gl. (IV.4) durch Gl. (IV.5) und setzt das Ergebnis in Gl. (IV.3) ein, so folgt:

$$\bar{V}_{Sc} = \frac{N_A}{4} (a_{Ag} + bx_{Sc})^3 + (1-x_{Sc}) \cdot \frac{d}{dx_{Sc}} \left[\frac{N_A}{4} (a_{Ag} + bx_{Sc})^3 \right] \quad (IV.6)$$

Differenzieren des Ausdrucks in den eckigen Klammern ergibt:

$$\bar{V}_{Sc} = \frac{N_A}{4} (a_{Ag} + bx_{Sc})^3 + (1-x_{Sc}) \cdot \frac{N_A}{4} (3a_{Ag}^2 b + 6a_{Ag} b^2 x_{Sc} + b^3 x_{Sc}^2) \quad (IV.7)$$

Für den Fall unendlicher Verdünnung ($x_{Sc} = 0$) gilt schließlich:

$$\bar{V}_{Sc}(x_{Sc} = 0) = \frac{N_A}{4} a_{Ag}^3 + \frac{3}{4} N_A a_{Ag}^2 b \quad (\text{IV.8})$$

Mit Gl. (IV.8) errechnet sich das partielle Molvolumen von Scandium in Silber für unendliche Verdünnung zu:

$$\bar{V}_{Sc}(x_{Sc} = 0) = (11.96 \pm 0.08) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{IV.9})$$

IV.2.3 DTA-Messungen

Am System Silber-Scandium sind über den gesamten Konzentrationsbereich DTA-Messungen durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind in Tab. VII.8 im Anhang zusammengestellt. In Abb. IV.11 sind die Ergebnisse im Zusammenhang dargestellt. Zum Vergleich sind auch die Literaturdaten zum Phasendiagramm aufgenommen worden.

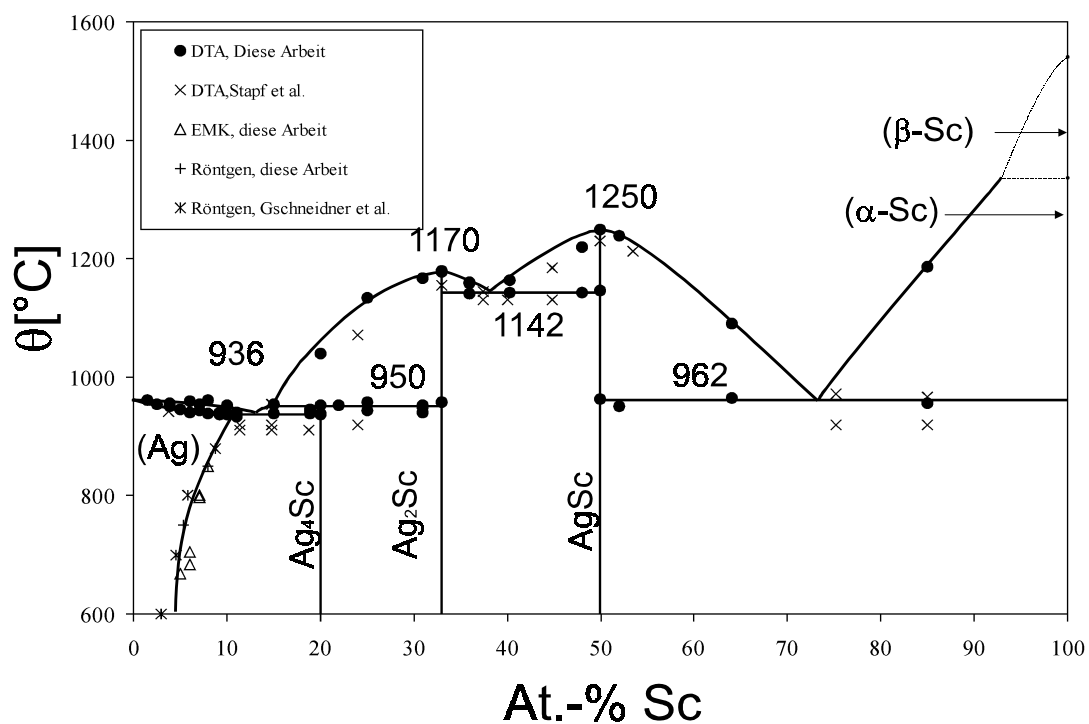


Abb. IV.11: Phasendiagramm des Systems Silber-Scandium

Das hier gezeigte Phasendiagramm entspricht in groben Zügen demjenigen, das schon von Stapf et al. [58] vorgeschlagen worden ist; die gemessenen Umwandlungstemperaturen liegen jedoch etwas höher. Gschneidner und Calderwood [56] haben schon bei der Aufstellung des in Kap. I.3 vorgestellten Phasendiagramms die Temperaturen des ersten Eutektikums und des peritektischen Zerfalls von Ag_4Sc um je 16 K angehoben.

Wie bereits erwähnt, wurde die Grenze der festen Lösung von Scandium in Silber mit Hilfe von EMK- und Röntgen-Messungen festgelegt.

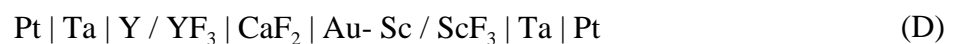
Die nach diesen Methoden ermittelten Werte stimmen sowohl untereinander als auch mit den Literaturdaten gut überein.

IV.3 Das System Gold-Scandium

In Kap.I.2.3 wurden die zum Phasendiagramm des Systems Gold-Scandium bekannten Informationen bereits vorgestellt. In der vorliegenden Arbeit wurden über den gesamten Molenbruch EMK-Messungen durchgeführt, um bisher fehlende thermodynamische Informationen zu erhalten. Mittels DTA-Messungen über den ganzen Molenbruch sowie über röntgenographische Untersuchungen im Bereich der α -Phase sollten unter Einbeziehung der Ergebnisse aus den EMK-Messungen die Phasenverhältnisse, genauer als derzeit bekannt, festgelegt werden.

IV.3.1 Aktivitätsmessungen

Die Aktivität des Scandiums in Gold-Scandium-Legierungen wurde im Temperaturbereich von 923 K bis 1123 K an galvanischen Festkörperketten folgenden Typs ermittelt:



Dabei ist, wie bereits in Kap. IV.2 erwähnt, die Kenntnis der Differenz der Bildungsenthalpien der beteiligten Fluoride in Abhängigkeit von der Temperatur (vgl. Kap. III.2) erforderlich. Diese wurden durch EMK-Messung an der Kette



ermittelt. Für die Temperaturabhängigkeit der an dieser Kette gemessenen EMK E^* ergab sich folgender Zusammenhang:

$$E^*(T) = - \frac{\Delta_B^0 G_{YF_3} - \Delta_B^0 G_{ScF_3}}{3F} = (269 \pm 2) - (0.04 \pm 0.002) \cdot T \quad [mV] \quad (IV.1)$$

Die Messungen an der Kette (E) wurden im Temperaturbereich von 873 K bis 1263 K durchgeführt; der Referenzzustand ist festes Scandium.

Die Scandium-Aktivitäten ergeben sich hieraus nach Gl. (III.14). Die Ergebnisse der EMK-Messungen sind im Anhang in Tab. VI.9 zusammengestellt. In Abb. IV.12 sind die so erhaltenen Aktivitäten bei 923 K, 1023 K und 1123 K logarithmisch gegen den Molenbruch von Scandium aufgetragen.

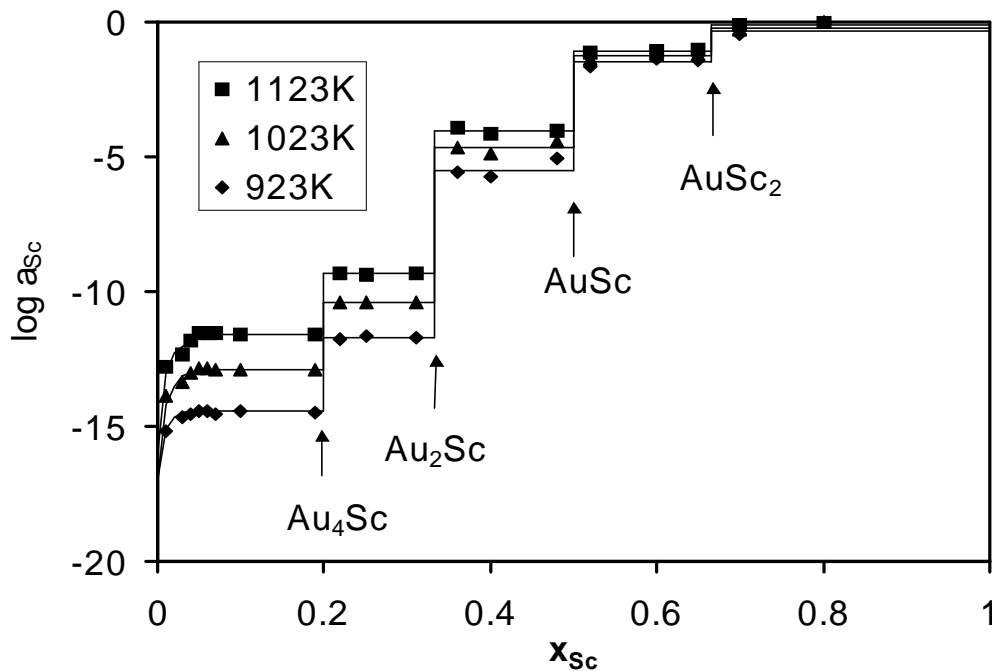


Abb. IV.12: Aktivität von Scandium in Gold-Scandium-Legierungen

Die Aktivitätsisothermen bestätigen die Existenz aller vier in der Literatur erwähnten Strichphasen: Au_4Sc , Au_2Sc , AuSc und AuSc_2 . Die Existenz der Phase AuSc_4 kann damit als gesichert gelten. Auch die von Gschneidner et al. [66] gefundene merkliche Ausdehnung des Bereichs der festen Lösung von Scandium in Gold ist zu erkennen. Wie schon im System Silber-Scandium ist auch hier die Temperaturabhängigkeit der Grenzlöslichkeit Gegenstand weiterer Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie und EMK-Messungen (Durchführung: vgl. Kap. IV.2.1) gewesen. Die durch EMK-Messung ermittelten Grenzlöslichkeiten sind in Tab. VII.10 zusammengefaßt und in Abb. IV.14 zusammen mit den anderen Daten zum Phasendiagramm dargestellt.

IV.3.2 Röntgenmessungen

Es wurden die Gitterkonstanten von Gold-Scandium-Legierungen im Konzentrationsbereich der festen Lösung und in dem angrenzenden Zweiphasengebiet gemessen. Die Proben wurden zuvor bei 1023 bzw. 1123K ausgelagert (vgl. Kap. III.3), um die Änderung der Grenzlöslichkeit mit der Temperatur verfolgen zu können. Abb. IV.13 zeigt die Ergebnisse im Vergleich mit denen von Gschneidner et al. [66]. Die einzelnen Werte sind nochmals in Tab. VII.11 im Anhang aufgeführt.

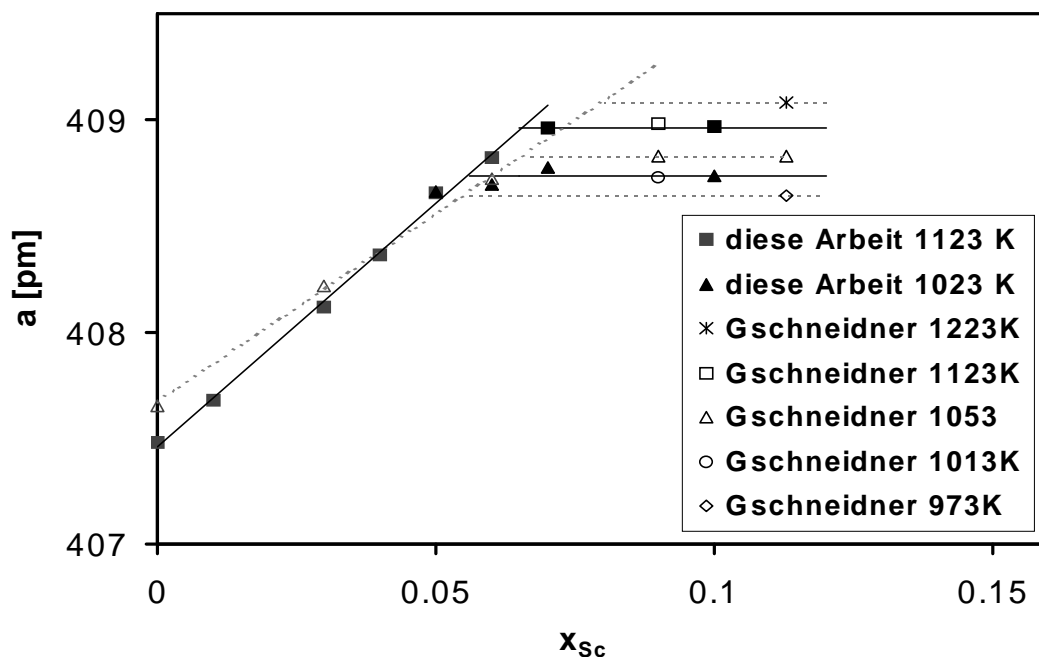


Abb. IV.13: Gitterkonstanten im System Gold-Scandium

Der Einbau von Scandium in die Goldmatrix bewirkt ebenfalls eine Aufweitung des Wirtsgitters. Auch hier ist dieses die Folge der unterschiedlichen Atomradien ($r_{\text{Au}} = 144.2 \text{ pm}$; $r_{\text{Sc}} = 160.6 \text{ pm}$ [22]). Für die Abhängigkeit der Gitterkonstante vom Scandiumgehalt ergibt sich im Bereich der festen Lösung folgender Zusammenhang:

$$a(x_{\text{Sc}}) = (407.46 \pm 0.02) + (23.00 \pm 0.62) \cdot x_{\text{Sc}} \quad [\text{pm}] \quad (\text{IV.10})$$

Mit den Gitterkonstanten im angrenzenden Zweiphasengebiet ($408.97 \pm 0.03 \text{ pm}$ für 1123 K und $408.74 \pm 0.04 \text{ pm}$ für 1023 K) ergibt sich die Grenze der festen Lösung zu $6.87 \pm 0.39 \text{ At.-%}$ bei 1123 K bzw. zu $5.56 \pm 0.41 \text{ At.-%}$ Scandium für 1023 K.

Aus Gl. (IV.10) und Gl. (IV.8) errechnet sich das partielle Molvolumen des Scandiums in Gold bei unendlicher Verdünnung zu:

$$\bar{V}_{\text{Sc}}(x_{\text{Sc}} = 0) = 11.91 \pm 0.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{IV.11})$$

Wie Abb. VI.13 zeigt, sind die eigenen Werte für die Grenzlöslichkeit im Rahmen des Fehlers in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Abb. IV.14 zeigt, daß sich die über EMK-Messungen ermittelten Grenzlöslichkeiten ebenfalls gut an die Röntgendaten anschließen.

IV.3.3 DTA-Messungen

Im System Gold-Scandium sind ebenfalls über den gesamten Konzentrationsbereich DTA-Messungen durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind in Tab. IV.12 im Anhang zusammengestellt. In Abb. IV.14 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Eingetragen sind außerdem die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen von Gschneidner et al. [66] und die in dieser Arbeit gewonnenen Daten zur Grenzlöslichkeit von Scandium in Gold.

Die Existenz der vier intermetallischen Phasen, die aus der Literatur bekannt sind, konnte durch die eigenen Untersuchungen bestätigt werden. Zusätzlich konnten in dieser Arbeit die Schmelzpunkte der Phasen sowie deren Schmelzverhalten ermittelt werden.

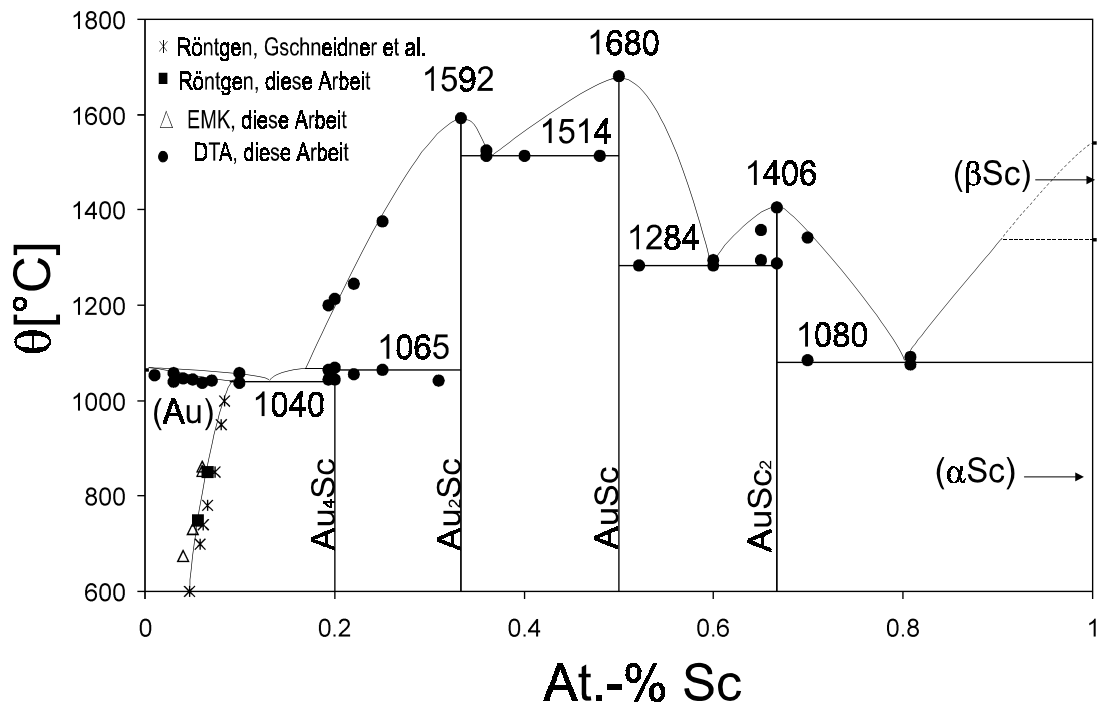


Abb. IV.14: Phasendiagramm des Systems Gold-Scandium

Die Phase Au_4Sc schmilzt nicht wie in Abb.I.5 vorgeschlagen kongruent, sondern ebenso wie Ag_4Sc inkongruent mit einer peritektischen Umwandlung bei $1064^\circ C$. Bei Au_2Sc und $AuSc$ handelt es sich (wie in Abb. I.5 vorgeschlagen) um kongruent schmelzende Verbindungen. Ihre Schmelzpunkte sind an einer DTA-Apparatur des Institutes für Anorganische Chemie der CAU¹ gemessen worden, da mit der eigenen Anlage nur bis ca. $1520^\circ C$ gemessen werden konnte. Die Phase $AuSc_2$ schließlich schmilzt kongruent bei $1406^\circ C$.

¹: An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Dr. Teske für die Durchführung dieser beiden Messungen bedanken.

V. Diskussion

V.1 Das Lösungsverhalten des Calciums in flüssigen Silber-Zinn-Calcium-Legierungen

Im Folgenden soll der Einfluß des Zinns auf das Lösungsverhalten des Calciums an Hand unterschiedlicher Modelle betrachtet werden.

Zunächst wird -wie in Kap. II.2 und 3 beschrieben- die Aufteilung des Exzeßpotentials von Calcium bei 1273 K in einen elektronischen und einen dilatorischen Anteil vorgenommen.

Anschließend sollen die Daten durch Ansätze wiedergegeben werden, die auf dem Modell der regulären Lösung bzw. auf dem der Coordination Cluster Theorie [99] beruhen.

V.1.1 Aufteilung des Exzeßpotentials

Es soll der Einfluß des Zinngehaltes auf die *relative partielle freie Exzeßenthalpie des Calciums bei unendlicher Verdünnung* $\Delta \bar{G}_{Ca(x_{Ca} \rightarrow 0)}^E$, nachfolgend *Anfangslöslichkeit von Calcium* genannt, in den untersuchten Silber-Zinn-Calcium-Legierungen bei 1273 K behandelt werden. Zur Darstellung dieses Zusammenhanges wird folgende Funktion gewählt:

$$\Delta \bar{G}_{Ca(Leg)}^E - \Delta \bar{G}_{Ca(Ag)}^E = RT \cdot \ln \frac{f_{Ca(Leg)}}{f_{Ca(Ag)}} \quad (V.1)$$

Durch Subtraktion der Anfangslöslichkeit von Calcium in Silber von allen Absolutwerten werden relative Werte gebildet, die diese Änderung die Anfangslöslichkeit bei Zugabe von Zinn beschreiben. Gl. (V.1), soll nun in einen elektronischen (Index: „e“) und einen dilatorischen Anteil (Index: „d“) aufgespalten werden:

$$\Delta \bar{G}_{Ca(Leg)}^E - \Delta \bar{G}_{Ca(Ag)}^E = \left(\Delta \bar{G}_{Ca(Leg)}^{Ee} - \Delta \bar{G}_{Ca(Ag)}^{Ee} \right) + \left(\Delta \bar{G}_{Ca(Leg)}^{Ed} - \Delta \bar{G}_{Ca(Ag)}^{Ed} \right) \quad (V.2)$$

Der elektronische Anteil beschreibt den Anstieg der Fermi-Energie mit dem Zinn-Gehalt, der dilatorische Anteil die Abnahme der Verzerrungsenergie bei der Zugabe von Zinn.

Die in Abb. IV.2 bis IV.5 dargestellten Ergebnisse zeigen an, daß die Anfangslöslichkeit von Calcium mit dem Zinn-Gehalt zunimmt, d.h. der elektronische Term in Gl. (V.2) wird durch den dilatatorischen überkompensiert, so daß insgesamt eine negative Steigung resultiert.

Um eine durch Gl. (V.2) beschriebene Aufteilung vornehmen zu können, muß einer der Terme bekannt sein bzw. unabhängig von diesen Messungen berechnet werden.

Im Gegensatz zu festen Legierungen stehen für flüssige Legierungen keine modellmäßigen Beschreibungen zur Verfügung, die eine Berechnung des Verzerrungsanteils ermöglichen.

Daher wurde der Anstieg der Fermi-Energie vorgegeben, der von Peter [19] über eine Analyse thermodynamischer Daten von binären Legierungen gebildet aus den Metallen Palladium, Silber, Cadmium, Indium und Zinn ermittelt worden ist. Miteinbezogen wurden dabei Informationen über das Lösungsverhalten von Wasserstoff, Kohlenstoff, Bor und Sauerstoff in diesen Legierungen. In Abb. II.4 ist diese Funktion als Ganzes dargestellt. Der Verlauf des Verzerrungsanteils ergibt sich dann als Differenz aus Gl. (V.1) und der Funktion für den Anstieg des Elektronen-terms.

Abb. V.1, in der die Aufteilung in die beiden Anteile dargestellt ist, läßt erkennen, daß sich zwei

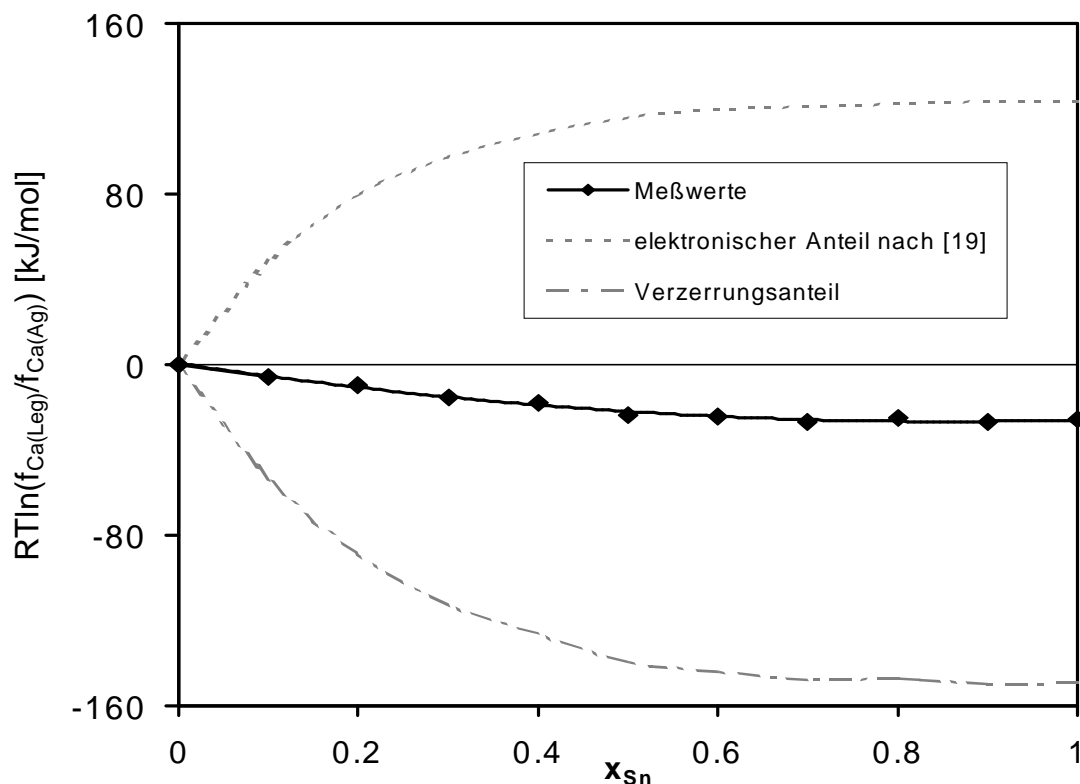


Abb. V.1: Aufteilung des Exzeßpotentials von Calcium in flüssigen Silber-Zinn-Calcium-Legierungen

sehr große Effekte nahezu kompensieren; der elektronische Beitrag steigt um 123 kJ/mol an, der Verzerrungsanteil nimmt um 155 kJ/mol ab, die Anfangslöslichkeit von Calcium ändert sich lediglich um -26 kJ/mol.

Die Daten zu Abb. V.1 finden sich in Tab. VII.14 im Anhang.

Die Verzerrungseffekte beim Einbau von Calcium in die reinen festen Wirtsmetalle Silber und Zinn können mit Hilfe des in Kap. II.3.2 beschriebenen Modells berechnet werden, in das sowohl die Molvolumina als auch die elastischen Daten der reinen Wirtsmetalle eingehen. Diese Daten sind in Tab. V.1 zusammengestellt.

Metall	Molvolumen [cm ³ /mol] [22]	B _i ⁰ [pa] [98]	b _i [98]	\bar{V}_{Ca} [cm ³ /mol]
Silber	10.3	9.94·10 ¹⁰	4.521	23.5 [16]
Zinn	16.3	5.02·10 ¹⁰	2.519	26.0 [22]

Tab. V.1: Daten zur Abschätzung des Verzerrungsanteils nach dem elastischen Modell

Da Zinn das „weichere“ Metall ist und die geringere Differenz im Molvolumen zu Calcium aufweist, muß die aufzubringende Verzerrungsenergie beim Einbau von Calcium in Zinn kleiner sein beim Einbau in Silber. Da für das partielle Molvolumen des Calcium im Zinn keine Daten verfügbar waren, wurde mit dem Molvolumen des reinen Calcium gerechnet. Mit den Daten aus Tab. V.1 konnten nun -wie in Kap. II.3.2 dargestellt- nach

$$\Delta \bar{G}_i^{Ed}(x_i=0) = \frac{B_w^0}{b_w} (\bar{V}_i - V_w) + \frac{B_w^0 V_w}{b_w (1 - b_w)} \left[1 - \left(\frac{\bar{V}_i}{V_w} \right)^{(1 - b_w)} \right] \quad \text{Gl. (II.39)}$$

die Verzerrungsbeiträge für Calcium bei unendlicher Verdünnung in den reinen Metallen abgeschätzt werden; sie ergaben sich zu 247 kJ/mol für Calcium in festem Silber bzw. zu 98 kJ/mol für Zinn als Wirtsmetall. Es folgt daher eine Abnahme im Verzerrungsanteil von 149 kJ/mol, was dem oben genannten Wert von 155 kJ/mol recht nahe kommt. Allerdings gilt diese Abschätzung -wie bereits erwähnt- nur für den Festkörper. In der Flüssigkeit sollte der Verzerrungseffekt erheblich kleiner sein (nach Predel [94] um ca. 50%).

Von dieser Abschätzung unabhängig kann aus der Anfangssteigung des Verzerrungsbeitrags der weitere Verlauf nach der quasichemischen Näherung (vgl. Kap. II.3.1) extrapoliert werden. Dabei kommt folgende Formel zur Anwendung [83]:

$$\Delta \overline{G}_{Ca(Leg)}^{Ed} - \Delta \overline{G}_{Ca(Ag)}^{Ed} = -12RT \cdot \ln[1 + x_{Sn} \cdot (\beta - 1)] \quad (V.3)$$

mit:

$$\beta = \exp\left(\frac{-w_{Ca}}{RT}\right) \quad (V.3a)$$

und:

$$w_{Ca} = \varepsilon_{Sn} - \varepsilon_{Ag} \quad (V.3b)$$

Die Differenz der Wechselwirkungsparameter w_{Ca} berechnet sich aus der jeweiligen Anfangssteigung der relativen Verzerrungsfunktion nach:

$$\lim_{x_{Sn} \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial x_{Sn}} \left(\Delta \overline{G}_{Ca(Leg)}^{Ed} - \Delta \overline{G}_{Ca(Ag)}^{Ed} \right) = -12RT(\beta - 1). \quad (V.4)$$

Man erhält als Wert für diesen Parameter 17.5 kJ/mol.

In Abb. V.2 sind die nach dem elastischen Modell und aus der quasichemischen Extrapolation aus der Anfangssteigung erhaltenen Abschätzungen für den Verzerrungsanteil zusammen mit den Funktionen aus Abb. V.1 dargestellt. Die Werte zur Extrapolation finden sich ebenfalls in Tab. VII.14 im Anhang.

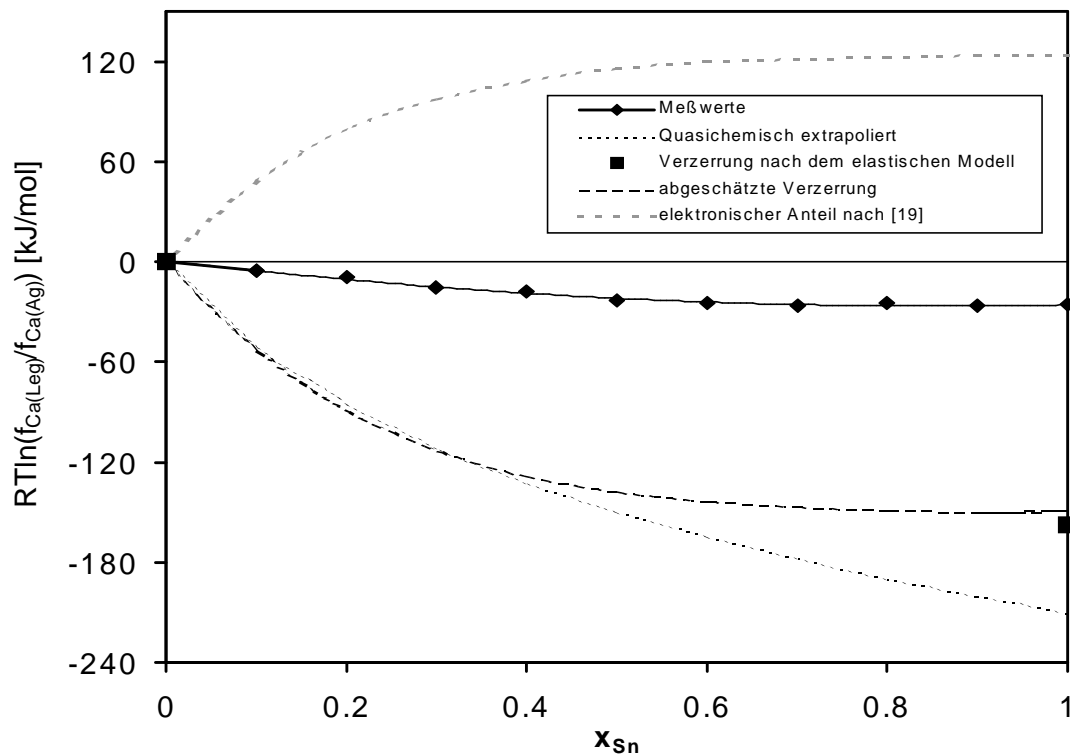


Abb. V.2: Vergleich der Verzerrungsfunktionen für Calcium in Silber-Zinn-Calcium-Legierungen

Abb. V.2 läßt erkennen, daß die Extrapolation nach Gl. (V.3) den Verlauf der Verzerrungsfunktion bis zu einem Zinngehalt von 40 At.-% gut beschreibt, danach treten Abweichungen von bis zu 25% auf.

V.1.2 Beschreibung der Resultate nach anderen Modellen

Es existieren in der Literatur zahlreiche Modelle zur Beschreibung der Mischungseffekte in Metallschmelzen [99-104]. Diese basieren sehr oft auf dem Konzept der *regulären Lösung* oder auf einer *modifizierten quasichemischen Behandlung*. In ersterem Falle geht man davon aus, daß die Abweichung von der Idealität ausschließlich auf enthalpische Effekte zurückzuführen ist, der Exzeßanteil der Mischungsentropie also Null ist. Dabei werden Wechselwirkungsparameter Ω_i eingeführt, die den Verlauf der Mischungsenthalpie beschreiben sollen. Dieses Verfahren wird oft zur Deutung der Mischungsvorgänge in binären Legierungen herangezogen.

Im anderen Falle geht man -wie in Kap. II.3.1 beschrieben- von statistischen Überlegungen aus. Man verwendet derartige Modelle standardmäßig zur Beschreibung des Einflusses der Zusammensetzung einer binären Schmelze auf das Lösungsverhalten einer dritten, nur in Spuren vorhandenen Komponente.

V.1.3 Behandlung nach dem Modell der regulären Lösung

Wie Abb. IV.6 und Abb. IV.7 erkennen lassen, dominieren die enthalpischen Mischungseffekte und bestimmen das Mischungsverhalten. Daher sollte das Modell der regulären Lösung näherungsweise anwendbar sein.

Die partielle Enthalpie des Calciums kann nun mit einem empirischen, quasibinären Ansatz der Art

$$\Delta\bar{H}_{Ca(Leg)}(x_{Ca} \rightarrow 0) = x_{Ag} \cdot \Delta\bar{H}_{Ca(Ag)} + x_{Sn} \cdot \Delta\bar{H}_{Ca(Sn)} + x_{Ag} \cdot x_{Sn} \cdot \Omega \quad (V.5)$$

beschrieben werden. Da im Bereich des Henry'schen Gesetzes in Bezug auf das Calcium gearbeitet worden ist (vgl. Kap. IV.1), taucht in Gl. (V.5) der Calcium-Gehalt nicht auf.

In Abb. V.3 sind die mit $\Omega = -38$ kJ/mol nach Gl. (V.5) berechneten Werte den experimentellen Daten gegenüber gestellt. Diese Daten finden sich auch in Tab. VII.15 im Anhang.

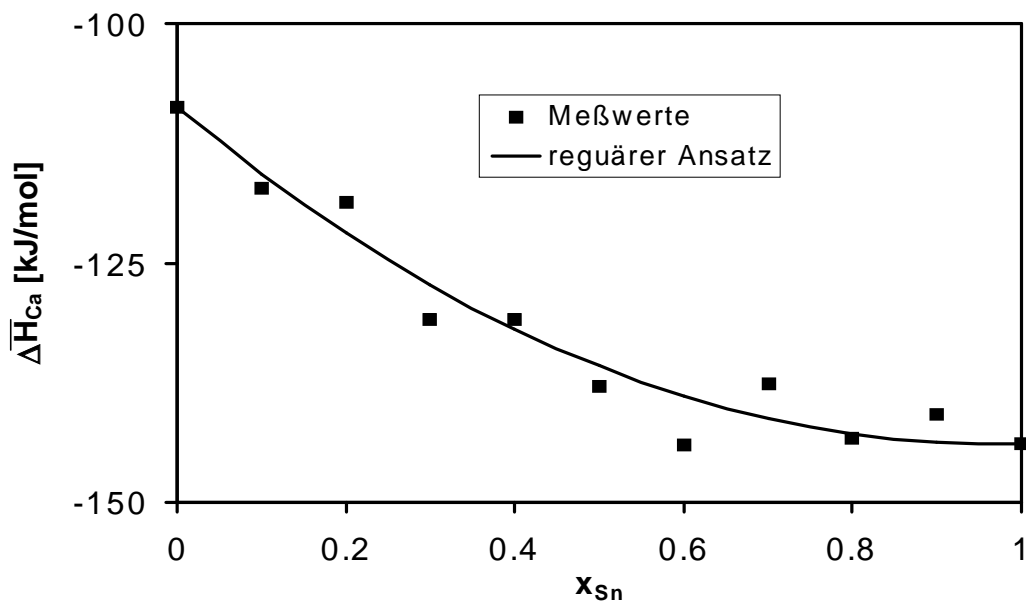


Abb. V.3: Darstellung der Meßwerte ΔH_{Ca} durch den regulären Ansatz

Abb. V.3 läßt erkennen, daß die Meßpunkte durch den Ansatz der regulären Lösung gut wiedergegeben werden.

V.1.3 Behandlung nach der Coordination-Cluster -Theorie

Es gibt eine Reihe von Modellen [99-102], die auf den in Kap. II.3.1 vorgestellten statistischen Betrachtungen basieren und eine Berechnung des Aktivitätskoeffizienten einer stark verdünnten Komponente in einer flüssigen ternären Legierung in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis der beiden anderen Komponenten ermöglichen.

Im Folgenden soll nun die Coordination-Cluster-Theorie (CCT) von Sabuongi et al. [99], die eine Weiterentwicklung älterer Modelle von Jacob und Alcock [100] und von Wagner [101] darstellt, zur Beschreibung der eigenen Werte herangezogen werden. Diese Theorie beruht auf einer statistischen Betrachtung der Koordinationsschale eines Fremdatoms, das eine Koordinationszahl z habe, die unabhängig von den Legierungspartnern sei. Unter diesen z nächsten Nachbarn sollen sich i -Atome der Komponente 1 und $z-i$ Atome der Komponente 2 befinden. Da hohe Verdünnung vorausgesetzt wird, soll die direkte Nachbarschaft von zwei Fremdatomen keine Rolle spielen. Wie die Atome der beiden Komponenten auf das Fremdatom einen unter-

schiedlichen Einfluß ausüben, ändert die Zusammensetzung der Koordinationsschale auch den Aktivitätskoeffizienten des Fremdatoms. Über diese z verschiedenen Komplexe wird nun nach ihrem jeweiligen statistischen Gewicht gemittelt.

Der Aktivitätskoeffizient des Calciums als Spurenkomponente berechnet sich dann nach folgender Gleichung:

$$f_{Ca} = \left[\sum_{i=0}^z \frac{z!}{i!(z-i)!} \left(\frac{x_{Sn} f_{Sn}^{(1/z)}}{f_{Ca(Sn)}^{(1/z)}} \right)^{(z-i)} \cdot \left(\frac{x_{Ag} f_{Ag}^{(1/z)}}{f_{Ca(Ag)}^{(1/z)}} \right)^i \cdot e^{-\frac{g_i^E}{RT}} \right]^{-1} \quad (V.6)$$

Dabei sind:

- z : Koordinationszahl der Calciumatome
- x_{Sn}, x_{Ag} : Molenbrüche von Zinn und Silber
- f_{Sn}, f_{Ag} : Aktivitätskoeffizienten von Zinn bzw. Silber in der Calcium-freien, binären Legierung für diese Zusammensetzung;
- $f_{Ca(Sn)}, f_{Ca(Ag)}$: Aktivitätskoeffizienten des Calcium in reinem Zinn bzw. reinem Silber bei unendlicher Verdünnung

Die Funktion g_i^E kann als freie Exzeßenthalpie von Zinn- und Silber-Atomen in der ersten Koordinationsschale um ein Calcium-Atom interpretiert werden. Sie wird in erster Näherung als

$$g_i^E = i(Z-i) \frac{h_b}{2} \quad (V.6a)$$

angegeben. Der Parameter h_b kann aus der Anfangssteigung von f_{Ca} über x_{Sn} gewonnen werden:

$$h_b = -\frac{2RT}{(Z-1)} \left[\ln \left(\frac{Z+K}{Z} \right) + \frac{1}{Z} \ln \left(\frac{f_{Ca(Sn)}}{f_{Ca(Ag)}} \right) - \frac{1}{Z} \ln f_{Sn(Ag)} \right] \quad (V.6b)$$

Dabei ist $f_{Sn(Ag)}$ der Aktivitätskoeffizient von Zinn in Silber bei unendlicher Verdünnung und K die Anfangssteigung.

Für z wurde 12 eingesetzt, die Werte für f_{Sn} und f_{Ag} wurden aus von Karakaya und Tompson angegebenen Polynomen [32] berechnet und für $f_{Ca(Sn)}$ und $f_{Ca(Ag)}$ wurden die Meßwerte bei 1273 K eingesetzt. h_b ergibt sich dann aus den Meßdaten zu -340 J/mol. Diese Daten sind zusammen mit den nach Gl. (V.6) berechneten und den gemessenen Calciumaktivitäten in

Tab. VII.15 im Anhang zusammengestellt.

In Abb. V.4 werden die so berechneten Werte für den Aktivitätskoeffizienten des Calciums mit den Daten der Messungen bei 1273 K verglichen.

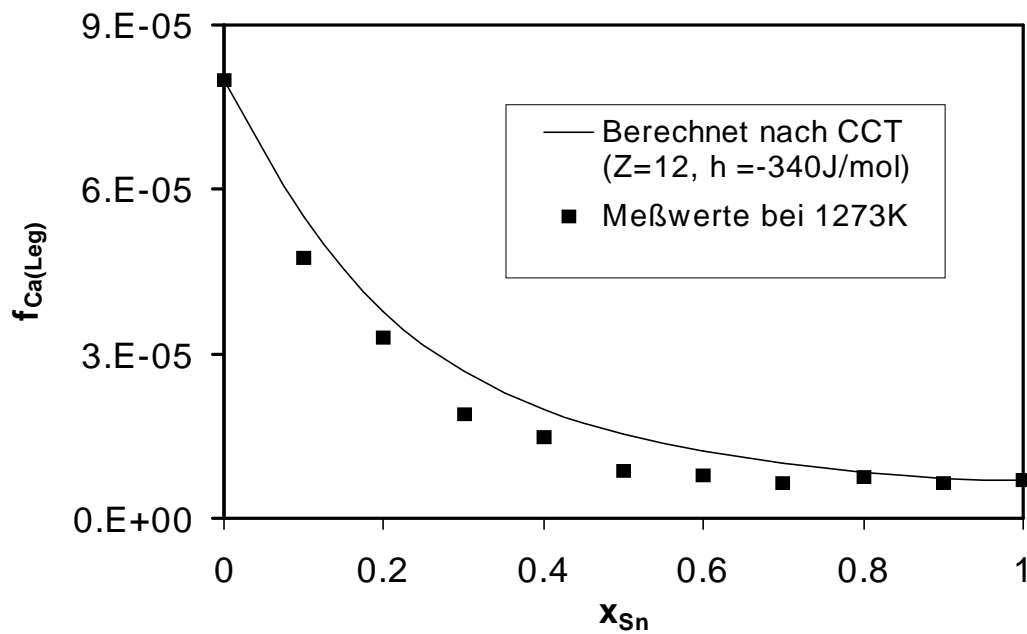


Abb. V.4: Aktivitätskoeffizienten von Calcium nach der Coordination-Cluster-Theorie

Die nach der Coordination-Cluster-Theorie berechnete Kurve gibt, wie Abb. V.4 zeigt, die gemessenen Werte gut wieder.

V.2 Die Systeme Gold-Scandium und Silber-Scandium

Die beiden untersuchten binären Legierungssystemen des Scandiums weisen als Gemeinsamkeiten eine große α -Löslichkeit von Scandium in Silber bzw. Gold und eine verschwindende Löslichkeit von Silber bzw. Gold in Scandium auf. Ferner haben die in beiden Systemen existierenden Strichphasen M_4Sc , M_2Sc und MSc (mit $M = Au, Ag$) die gleichen Strukturen (vgl. Tab. I.1 und Tab. I.2) und das gleiche Schmelzverhalten.

Sie unterscheiden sich hingegen in den Umwandlungs- und Schmelztemperaturen der analogen Phasen, die im System Gold-Scandium deutlich höher sind und in der Existenz der Strichphase $AuSc_2$.

Die relativ große Grenzlöslichkeit des Scandiums in den beiden Edelmetallen ist darauf zurückzuführen, daß sich die Atomradien des Scandiums (160.6 pm) einerseits und die des Silbers (144.5 pm) bzw. des Goldes (144.2 pm) andererseits nur um ca. 10 % unterscheiden. Nach einer empirischen Regel von Hume-Rothery sollte es bis zu einer Differenz in den Atomradien von ca. 15% zur Ausbildung einer ausgedehnten α -Phase kommen.

Die über die Gitterparameter berechneten partiellen Molvolumina von Scandium in Silber und in Gold stimmen im Rahmen der auftretenden Fehler überein; der ermittelte Wert von $11.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ist deutlich kleiner als das Molvolumen von reinem Scandium ($15.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

Auch beim Vergleich der Aktivitätsisothermen (Abb. IV.8 und Abb. IV.12) sind Gemeinsamkeiten zu erkennen. In beiden Fällen treten negative Abweichungen von der Idealität auf, die im System Gold-Scandium allerdings deutlich stärker ausgeprägt sind.

Durch Extrapolation der partiellen freien Exzeßenthalpien im Konzentrationsbereich der α -Phase konnten die Exzeßpotentiale des Scandiums bei unendlicher Verdünnung bestimmt werden; diese sind in Tab. V.3 aufgeführt.

Mit Hilfe der partiellen Molvolumina von Scandium in Silber bzw. in Gold und den elastischen Größen kann der Verzerrungsbeitrag nach Gl. (II.39) berechnet werden. Die dazu notwendigen Daten, der Elastizitätsmodul B_w^0 des jeweiligen Wirtsmetalls, dessen Druckabhängigkeit b_w sowie die partiellen Molvolumina \bar{V}_{Sc} und die molaren Volumina V_w , sind in Tab. V.2 zusammengestellt.

System	B_w^0 [pa] [98]	b_w [98]	V_w [cm ³ /mol]	\bar{V}_{Sc} [cm ³ /mol]
Ag-Sc	$9.94 \cdot 10^{10}$	4.52	10.26	11.96 ± 0.08
Au-Sc	$1.77 \cdot 10^{11}$	10.63	10.19	11.91 ± 0.05

Tab. V.2: Molvolumina und elastische Konstanten für die Systeme Silber-Scandium und Gold-Scandium

Unter der vereinfachenden Annahme, daß sich elektronischer und dilatorischer Effekt nicht beeinflussen, kann -wie bereits in Kap. II.2 erwähnt- das Exzeßpotential des Scandiums als Summe der Einzelbeträge beschrieben werden:

$$\Delta \bar{G}_i^E = \Delta \bar{G}_i^{Ee} + \Delta \bar{G}_i^{Ed} \quad (\text{II.18})$$

Aus dem Exzeßpotential des Scandiums bei unendlicher Verdünnung kann dann jeweils nach Gl. (II.18) der elektronische Anteil berechnet werden; die Ergebnisse der Aufteilung sind in Tab. V.3 aufgeführt.

System	$\Delta \bar{G}_{Sc}^E$ [kJ/mol]	$\Delta \bar{G}_{Sc}^{Ed}$ [kJ/mol]	$\Delta \bar{G}_{Sc}^{Ee}$ [kJ/mol]
Ag-Sc	-73 ± 2	10 ± 3	-83 ± 5
Au-Sc	-235 ± 3	14 ± 1	-249 ± 4

Tab. V.3: Elektronische und dilatorische Anteile der Exzeßpotentiale für unendliche Verdünnung (T = 1073K)

Der elektronische Beitrag dominiert bei beiden Systemen gegenüber dem Verzerrungsbeitrag, der nur eine kleine Korrektur darstellt; dieser Befund ist auf die geringen Unterschiede in den molaren Volumina von Gast- und Wirtsmetall zurückzuführen.

Der elektronische Effekt beruht auf dem Übergang von Valenzelektronen vom Scandium in die Bänder des jeweiligen Wirtsmetalls. Da sich die Fermi-Niveaus der unedlen (Sc) und der edlen Komponente (Ag, Au) deutlich unterscheiden, resultiert aus dem Elektronenübergang ein starker elektronischer Mischungsbeitrag, der -wie die Zusammenstellung in Tab. V.3 zeigt- im System Gold-Scandium absolut etwa dreimal so groß ist, wie im System Silber-Scandium.

Wie in Kap. II.4 dargestellt, kann der elektronische Beitrag aus den Elektronenaustrittsarbeiten als Maß für die Fermi-Energien abgeschätzt werden.:

$$\Delta \overline{G}_{Sc}^{Ee} = z_{Sc}^{eff} (\Phi_{Sc} - \Phi_w) \quad (\text{II.43})$$

Dabei sind:

$$z_{Sc}^{eff} = 2 \quad : \text{ effektive Wertigkeit des Scandiums}$$

$$\Phi_{Sc}, \Phi_w \quad : \text{ Elektronenaustrittspotential des Gast- bzw. des Wirtsmetalls}$$

In Tab. V.4 sind die nach Gl. (II.43) berechneten elektronischen Anteile am Exzeßpotential zusammengestellt:

System	$\Delta \overline{G}_{Sc}^{Ee}(x_{Sc} \rightarrow 0)$ [kJ/mol]	z_{Sc}^{eff}	Φ_{Sc} [kJ/mol] [81]	Φ_w [kJ/mol] [81]	$z_{Sc}^{eff} \cdot (\Phi_{Sc} - \Phi_w)$ [kJ/mol]
Ag-Sc	-83 ± 5	2	338 ± 15	386 ± 15	96 ± 60
Au-Sc	-249 ± 4	2	338 ± 15	492 ± 10	308 ± 50

Tab. V.4: Vergleich der elektronische Anteile am Exzeßpotential bei 1073 K

Da die Elektronenaustrittsarbeiten mit recht großen Ungenauigkeiten behaftet sind, weisen die daraus nach Gl. (II.43) berechneten Werte beträchtliche Schwankungsbreiten auf. Im Rahmen dieser Fehlergrenzen stimmen die nach Gl. (II.43) mit den nach Gl. (II.18) abgeschätzten Werte gut überein.

Es soll nun noch überprüft werden, ob über den Zusammenhang

$$(\Delta \overline{G}_{Sc}^{Ee} - \Delta \overline{G}_w^{Ee})_{(x_{Sc} \rightarrow 0)} + (\Delta \overline{G}_{Sc}^{Ee} - \Delta \overline{G}_w^{Ee})_{(x_{Sc} \rightarrow 1)} = z_{Sc}^{eff} \cdot (\Phi_{Sc} - \Phi_w) \quad (\text{V.4})$$

eine noch bessere Übereinstimmung erreicht werden kann. Diese Deutung geht davon aus, daß die energetischen Effekte beim Austausch eines Gold- oder Silberatoms durch ein Scandiumatom durch die Differenz $(\Delta \overline{G}_{Sc}^{Ee} - \Delta \overline{G}_w^{Ee})$ bestimmt ist. Deshalb wurde die Differenz der elektronischen Anteile von Scandium und Wirtsmetall über den gesamten Molenbruch gebildet.

Im Bereich der festen Lösung erfolgt die Berechnung mit Hilfe der in Kap. (II.3.1) vorgestellten quasichemischen Näherung Gl. (II.24), die es ermöglicht, den Verlauf der Differenz der Verzer-

rungsanteile beider Komponenten in guter Näherung abzuschätzen. Die relative partielle freie Exzeßenthalpie des Scandiums ist aus den gemessenen Aktivitätsdaten nach Gl. (II.9) direkt und die des Edelmetalls über eine Gibbs-Duhem-Integration (Gl.(II.11)) zugänglich. Damit sind die Differenzen der elektronischen Anteile im Bereich der α -Phase nach Gl.(II.19) bestimmbar.

Da in intermetallischen Phasen die Struktur dem Raumbedarf ihrer Bestandteile angepaßt ist und Verzerrungseffekte demzufolge nur eine untergeordnete Rolle spielen sollten, kann die Differenz der Exzeßpotentiale in guter Näherung der Differenz der elektronischen Anteile gleichgesetzt werden.

In Abb. V.5 ist die Differenz der elektronischen Anteile zwischen Scandium und dem Edelmetall für beide Systeme gegen den Molenbruch von Scandium dargestellt.

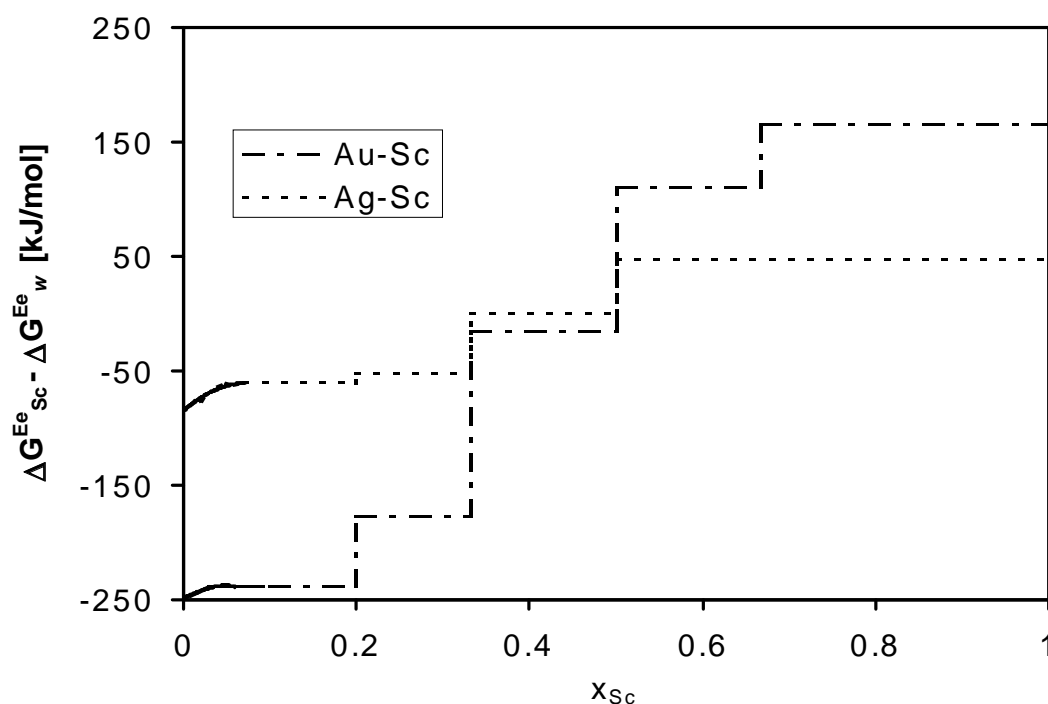


Abb. V.5: Differenz der elektronischen Anteile an den Exzeßpotentialen ($T = 1073K$)

Bei der Berechnung der Größe $\Delta \overline{G}_w^{Ee}$ über die Gibbs-Duhem-Integration tritt eine Aufsummierung der Fehler auf, die eine hohe Unsicherheit zur Folge hat. Daher ist die aus diesen Werten berechnete Differenz der elektronischen Anteile mit einem Fehler von bis zu 12 kJ/mol behaftet.

Die so ermittelten Differenzen der elektronischen Anteile sind in Tab. V.5 mit den aus den Elektronenaustrittspotentialen ermittelten zusammengestellt.

System	$(\Delta\bar{G}_{Sc}^{Ee} - \Delta\bar{G}_w^{Ee})_{(x_{Sc}=0)} + (\Delta\bar{G}_{Sc}^{Ee} - \Delta\bar{G}_w^{Ee})_{(x_{Sc}=1)}$ [kJ/mol]	$z_{Sc}^{eff} \cdot (\Phi_{Sc} - \Phi_w)$ [kJ/mol]
Ag-Sc	-130 ± 8	96 ± 60
Au-Sc	-413 ± 12	308 ± 50

Tab. V.5: Differenzen der elektronischen Anteile am Exzeßpotential bei Silber-Scandium- und Gold-Scandium-Legierungen

Wie Tab. V.5 erkennen läßt, decken sich die über Gl. (V.7) und die über die Elektronenaustrittsarbeiten berechneten Werte im Rahmen der Fehlergrenzen. Es führen also beide Beschreibungen sowohl über Gl. (II.18) als auch über Gl. (V.7) zu Ergebnissen, die mit denjenigen gut übereinstimmen, die über die Elektronenaustrittsarbeiten erhalten werden.

In Tab. V.6 ist die Aufteilung des Exzeßpotentials für weitere Edelmetall-Legierungen zusammengestellt. Die Elektronenaustrittsarbeiten sind einem Tabellenwerk [80] entnommen. Bei den Legierungen des Silbers und Goldes stimmen die über die Aufteilung des Exzeßpotentials und die mit den Austrittsarbeiten nach Gl. (II.43) berechneten elektronischen Anteile gut überein.

System	$\Delta\bar{G}_i^E$ [kJ/mol]	$\Delta\bar{G}_i^{Ed}$ [kJ/mol]	$\Delta\bar{G}_i^{Ee}$ [kJ/mol]	\bar{V}_i [cm ³ /mol]	z_i^{eff}	$z_i^{eff} \cdot (\Phi_i - \Phi_w)$ [kJ/mol]
Ag-Al [106]	-36	3.2	-40	9.36	2	-54 ± 33
Ag-Ca [16]	-65 ± 10	285 ± 200	-350 ± 210	24 ± 9	1	-106 ± 24
Ag-Sc	-73 ± 2	10 ± 3	-83 ± 5	11.96 ± 0.08	2	-96 ± 58
Ag-La [107]	-68 ± 2	237 ± 3	-305 ± 5	23.80 ± 0.8	2	-96 ± 68
Au-Al [106]	-110	4.5	-115	9.09	2	-158 ± 23
Au-Sc	-235 ± 3	14 ± 1	-249 ± 4	11.91 ± 0.05	2	-309 ± 48
Au-Y [13]	-255 ± 5	58 ± 12	-313 ± 40	14.78 ± 0.1	2	-386 ± 48
Au-Yb [13]	-370 ± 8	42 ± 9	-412 ± 17	13.8	2	-426 ± 30
Au-Er [108]	-257 ± 5	51 ± 10	-308 ± 15	14.36	2	-356 ± 40
Pd-Al [7]	-260	14	-274	9.78	3	-272 ± 35
Pd-Ca [16]	-161.3	62.3	-223.6	12.9	2	-448 ± 39
Pd-Sc [109]	-341 ± 5	23 ± 6	-364 ± 11	11.44	3	-498 ± 72
Pd-Y [109]	-320 ± 3	92 ± 30	-412 ± 33	13.87	3	-614 ± 72
Pt-Al [7]	-245 ± 4	27 ± 4	-272 ± 8	8.00	3	-397 ± 35
Pt-Ca [15]	-189 ± 5	67 ± 30	-256 ± 35	7.00 ± 0.4	2	-531 ± 39
Pt-La [16]	-324 ± 6	48 ± 70	-372 ± 76	12.00 ± 3.6	3	-622 ± 87
Pt-Y [105]	-314 ± 5	126 ± 88	-440 ± 93	16.1 ± 4.4	3	-705 ± 105

Tab. V.6: Aufteilung des Exzeßpotentials einiger Edelmetallegierungen (1073 K)

Nur bei den Systemen Silber-Calcium und Silber-Lanthan unterscheiden sich diese Werte deutlich. Beide Systeme sind durch eine große Differenz in den partiellen Molvolumina und damit auch durch einen großen Verzerrungsbeitrag gekennzeichnet; während bei den übrigen Silber- und Gold-Systemen der dilatorische Anteil nur eine kleine Korrektur darstellt, ist er bei Silber-Calcium und Silber-Lanthan von der gleichen Größenordnung wie der elektronische Beitrag. Ein sehr großer elektronischer Beitrag wird hier also durch den elastischen weitgehend kompensiert.

Bei den Legierungen des Palladiums oder des Platins beschreibt die Funktion $z_i^{eff} \cdot (\Phi_i - \Phi_w)$ die experimentellen Werte nur noch der Größenordnung nach.

Metall	V_{mol} [cm ³ /mol] [21]	Φ_i [kJ/mol] [80]
Aluminium	9.99	413
Calcium	26.03	280
Scandium	15.04	338
Yttrium	19.89	299
Lanthan	22.55	338
Erbium	18.48	287
Ytterbium	24.83	250

Tab. V.7: Molvolumina und Austrittsarbeiten einiger Metalle

Vergleicht man die partiellen Molvolumina der unedlen Komponenten in Tab. V.6, so fällt auf, daß die Werte von dem Wirtsmetall abhängen. In Tab. V.7 sind die Molvolumina der reinen Metalle aufgeführt. Besonders stark ist die Änderung des Molvolumens bei den Calcium-Legierungen ausgeprägt; reines Calcium hat ein Volumen von 26 cm³/mol, in Silber beträgt das partielle Molvolumen 24 cm³/mol, in Palladium ist es nur etwa halb so groß und in Platin macht es nur noch 7 cm³/mol aus. Für die anderen Metalle ist diese Tendenz nicht so stark ausgeprägt aber noch deutlich erkennbar.

Der elektronische Beitrag der in den Edelmetallen gelösten Komponente steigt in der Reihenfolge Aluminium, Scandium, Lanthan, Yttrium an. Das entspricht, mit Ausnahme der Metalle Scandium und Lanthan, für die der gleiche Wert für die Austrittsarbeit angegeben wird (vgl. Tab. V.7), den Erwartungen. Die Austrittsarbeiten sind jedoch bei unedlen Metallen mit großen Unsicherheiten behaftet.

Der Einfluß des Wirtsmetalls zeigt sich darin, daß die elektronischen Beiträge der in Palladium und Platin gelösten Komponenten erheblich größer sind als bei den in Silber und Gold gelösten. Die Erwartung, daß die elektronischen Effekte bei Goldlegierungen größer sein sollten als bei Silberlegierungen wird ebenfalls bestätigt.

Die Abb. V.6 und Abb. V.8 zeigen die aus dem Temperaturgang der freien Mischungsenthalpien gewonnenen Mischungswärmen der Silber- und Gold-Scandium-Legierungen im Vergleich mit Ergebnissen, die mit Hilfe kalorimetrischer Methoden ermittelt wurden. In den Tab. VII.16 (Silber-Scandium) und Tab. VII.17 (Gold-Scandium) im Anhang sind die eigenen Werte nochmals aufgeführt.

Ebenfalls dargestellt werden die Mischungsenthalpien, die mit Hilfe des semiempirischen Modelles von Miedema et al. [111] berechnet wurden. Dieses Modell ist zur Abschätzung der Bildungsenthalpien intermetallischer Phasen in binären Legierungen entwickelt worden und wird in der Literatur häufig zum Vergleich mit experimentellen Werten herangezogen. Die Berechnung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\Delta H = f(c_A^S, c_B^S) \cdot g \cdot \left[-P(\Delta\Phi) + Q(\Delta n_{WS})^{\frac{2}{3}} - R \right] \quad (\text{V.8})$$

Dabei sind:

- $f(c_A^S, c_B^S)$: Funktion der Oberflächenkonzentrationen (c_A^S, c_B^S), die sich aus den Molvolumina (V_A, V_B) der Metalle A und B ergeben.
- g : Funktion der atomaren Konzentrationen (c_A, c_B), des Mittelwertes der Elektronendichten (n_{WS}) der Legierungspartner und der Molvolumina
- P, Q, R : empirische Konstanten
- $\Delta\Phi$: Differenz der Elektronenaustrittspotentiale
- Δn_{WS} : Differenz der Elektronendichten der Legierungspartner an der Grenze der Wigner-Seitz-Zelle

Die Differenz der Elektronendichten an der Grenze der Wigner-Seitz-Zelle geht als positiver Beitrag, die Differenz der Elektronenaustrittspotentiale als negativer Beitrag in die Rechnung ein. Mit Hilfe von zahlreichen bereits vorliegenden Daten über Mischungswärmen binärer Legierungen war es Miedema und Niessen [111] möglich, drei empirische Parameter P, Q und R einzuführen, die eine optimale Anpassung an vorliegende Daten erbrachten und die Möglichkeit eröffneten, das Modell zur Abschätzung von Bildungsenthalpien noch nicht untersuchter intermetallischer Phasen einzusetzen.

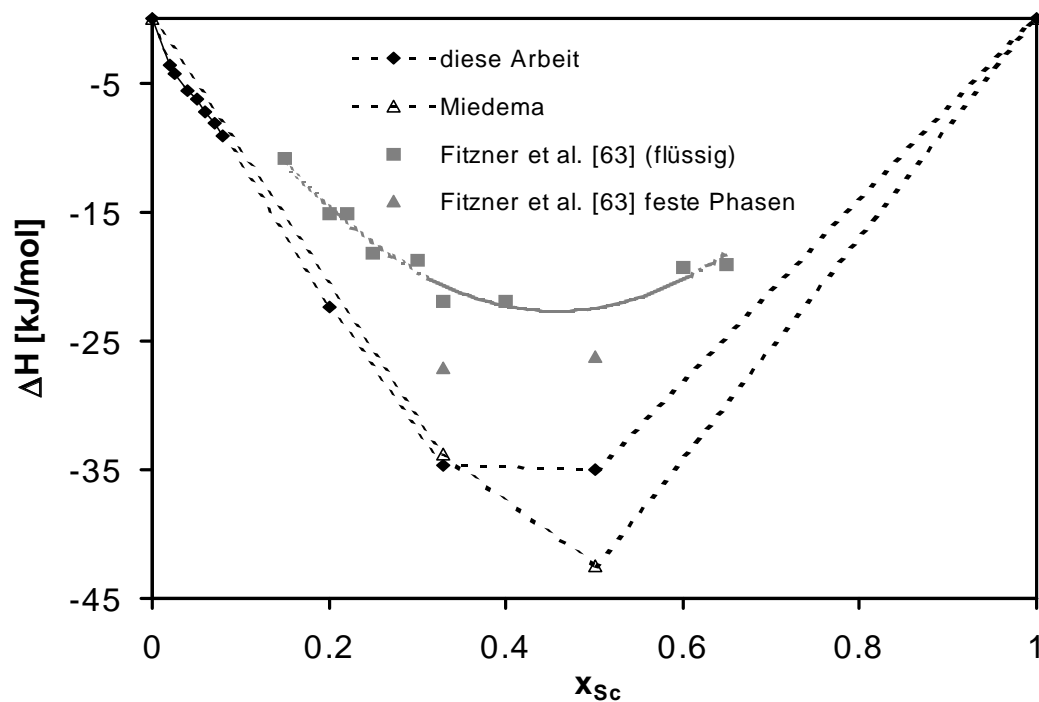


Abb. V.6: Mischungsenthalpien von Silber-Scandium-Legierungen

In Abb. V.6 sind die für Silber-Scandium-Legierungen gefundenen Mischungswärmen dargestellt. Fitzner et al. [63] haben ihre Werte kalorimetrisch bei 1473 K ermittelt. Für die Flüssigkeit wurde die nach Zugabe der festen Metalle zur Schmelze gleicher Zusammensetzung auftretende Wärmetönung gemessen. Die Daten für die beiden kongruent schmelzenden Phasen Ag_2Sc und $AgSc$ wurden aus Messungen des Wärmegehaltes bestimmt.

Die Werte von Fitzner et al. sind insgesamt zwar erheblich weniger exotherm als die eigenen Daten, der leicht asymmetrische Verlauf der eigenen Werte findet sich aber auch hier. Die Mischungsenthalpien der Phasen Ag_2Sc und $AgSc$ sind im Festkörper exothermer als in der Flüssigkeit, ein Hinweis auf die hohen Schmelzpunkte dieser Strichphasen.

Die nach dem Modell von Miedema et al. berechneten Werte stimmen gut mit den eigenen überein; für die Phase $AgSc$ jedoch werden merklich exothermere Mischungseffekt vorausgesagt. Der berechnete Verlauf ist insgesamt symmetrischer als der experimentell ermittelte.

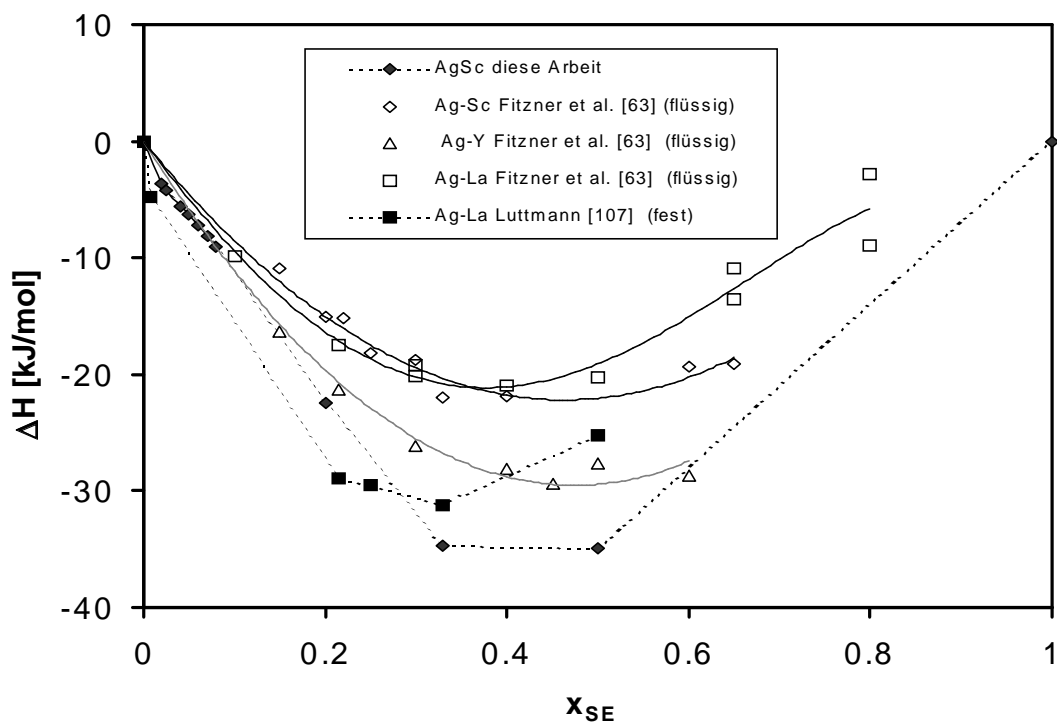


Abb. V.7: Mischungsenthalpien von Silber-Scandium-, Silber-Yttrium- und Silber-Lanthan-Legierungen

Abb. V.7 zeigt die Mischungsenthalpien von Silber-Scandium-Legierungen im Vergleich mit anderen Silber-Seltenerdmetall-Legierungen. Die Werte von Fitzner et al. [63] wurden kalorimetrisch an flüssigen Legierungen bei 1473 K gemessen. Luttman [107] hingegen hat die Daten aus Aktivitätsmessungen an festen Proben erhalten. Flüssige Silber-Scandium- und Silber-Lanthan-Legierungen weisen in ihren Mischungswärmen nur geringe Unterschiede auf, während die Mischungseffekte bei dem System Silber-Yttrium deutlicher ausgeprägt ist. Die aus Aktivitätsmessungen an festen Proben erhaltenen Datenreihen sind insgesamt exothermer als die in flüssiger Phase gemessenen Werte, das ist besonders ausgeprägt bei den Scandium-Legierungen. Die beiden Datenreihen für das System Silber-Lanthan weisen eine ausgeprägte Asymmetrie auf, wie das auch am System Lanthan-Gold (vgl. Abb. V.9) und an anderen Lanthan-Systemen [17], beobachtet worden ist.

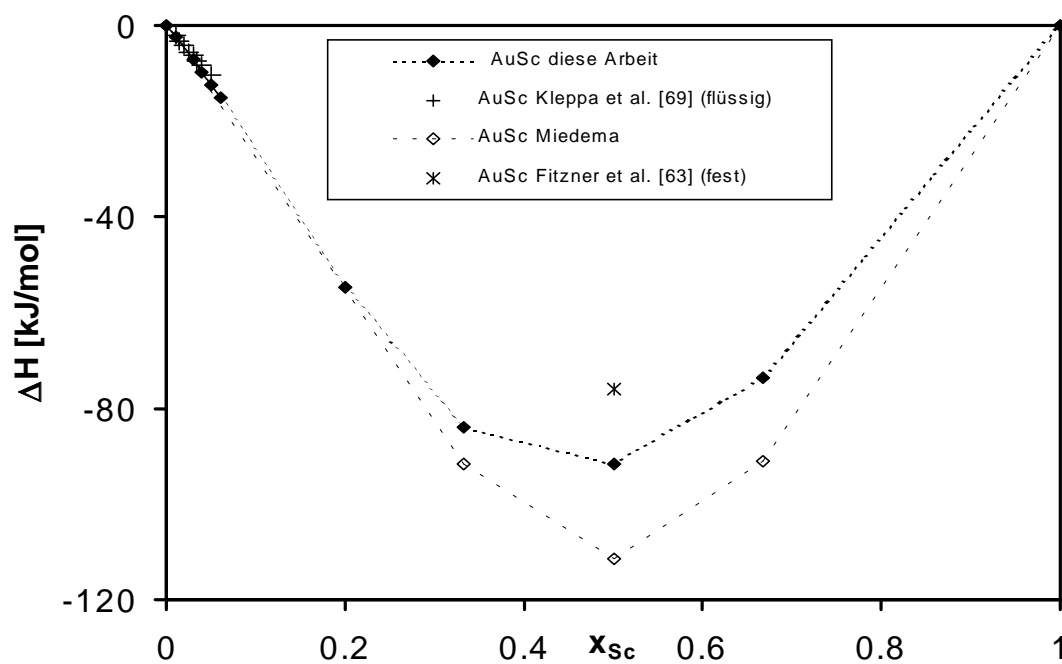


Abb. V.8: Mischungsenthalpien von Gold-Scandium-Legierungen

Abb. V.8 zeigt verschiedene Datensätze zur Mischungsenthalpie von Gold-Scandium-Legierungen. Das System ist bisher noch nicht umfassend untersucht worden; so existieren neben den Daten von Kleppa et al. [68] für verdünnte flüssige Lösungen von Scandium in Gold bis zu maximal 5 At.-% Scandium nur ein Wert für die feste Phase AuSc von Fitzner et al. [63]. Während Kleppa et al. die Wärmetönung bei der Zugabe der festen Metalle zur Schmelze bei 1373 K gemessen haben, stammt der Wert von Fitzner et al. aus der Bestimmung des Wärmegehaltes an der festen Probe bei 1473 K.

Die von Kleppa et al. bestimmten Mischungsenthalpien stimmen mit den eigenen aus dem Bereich der festen Lösung sehr gut überein; die von Fitzner et al. angegebene Bildungsenthalpie für AuSc ist etwas weniger exotherm als der eigene Wert. Die nach Miedema [111] berechneten Werte sind wieder leicht exothermer, geben aber den Verlauf gut wieder.

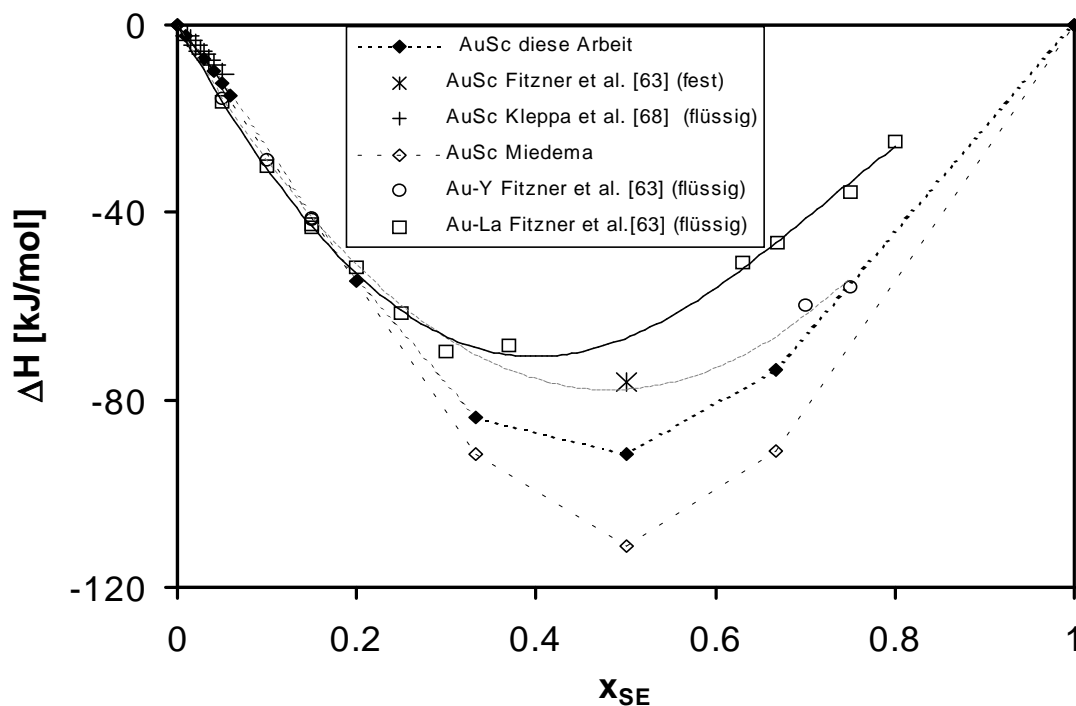


Abb. V.9: Mischungsenthalpien der Systeme Gold-Scandium, Gold-Yttrium und Gold-Lanthan

In Abb.V.9 sind die Mischungsenthalpien einiger Gold-Seltenerd-Systeme aufgetragen. Fitzner et al. [63] haben ihre Werte ebenso wie Kleppa und Topor [68] durch Kalorimetrie an zumeist flüssigen Legierungen bei 1473 bzw. 1373 K erhalten, lediglich der Wert für die Phase AuSc wurde durch Messung des Wärmegehaltes an einer festen Probe bestimmt. Ebenso wie bei den flüssigen Silber-Systemen in Abb. V.7 weisen auch bei den flüssigen Gold-Systemen die Legierungen mit Lanthan die geringsten, die Legierungen mit Yttrium die größten exothermen Mischungseffekte auf. Ebenso wie bei den flüssigen Silber-Lanthan-Legierungen tritt auch bei flüssigen Gold-Lanthan-Legierungen das Maximum in der Mischungsenthalpie deutlich unterhalb von 50 At.-% auf. Wegen der hohen Schmelzpunkte fehlen Meßdaten im mittleren Konzentrationsbereich für Gold-Scandium-Legierungen.

VI. Zusammenfassung

Im ternären System Silber-Zinn-Calcium wurde der Einfluß des Zinngehaltes auf die Löslichkeit des Calciums in der flüssigen Phase im Bereich unendlicher Verdünnung ($x_{\text{Ca}} = 0$) untersucht. Dazu wurde die Calcium-Aktivität durch EMK-Messungen an galvanischen Ketten mit CaF_2 als Festelektrolyt zwischen 1073 K und 1273 K ermittelt. Die Zugabe des Calciums erfolgte in situ durch kathodische Abscheidung in die flüssige Legierung.

Die Zugabe von Zinn bewirkt eine geringe Abnahme der relativen partiellen Gibbs-Energie von Calcium $\Delta \overline{G}_{\text{Ca}}^E$, daß heißt eine geringe Erhöhung der Löslichkeit. Durch Aufteilung des Exzeßpotentials in einen Verzerrungs- und einen Bindungsanteil konnte dieser Befund so gedeutet werden, daß sich zwei starke Effekte nahezu kompensieren, wobei der Beitrag der Dilatation den Anstieg der Fermi-Energie leicht überkompensiert. Die Meßwerte können auch mit dem Modell der Coordination Cluster Theorie gut beschrieben werden.

An den Systemen Silber-Scandium und Gold-Scandium wurden Untersuchungen zur Konstitution und zur Thermodynamik durchgeführt. Die thermodynamischen Daten wurden über den ganzen Konzentrationsbereich durch EMK-Messungen an galvanischen Festkörperketten mit CaF_2 als Festkörperelektrolyt im Temperaturbereich von 923 K bis 1123 K bestimmt. Zur Aufklärung der Phasenverhältnisse wurden beide Systeme ebenfalls über den gesamten Konzentrationsbereich differentialthermoanalytisch untersucht. Zusätzlich wurden in beiden Systemen Röntgenmessungen zur Festlegung der Grenze der festen Löslichkeit an edelmetallreichen Legierungen durchgeführt.

Im System Gold-Scandium konnte auf Grund der Aktivitätsisothermen die nicht gesicherte Existenz der Phase AuSc_2 nachgewiesen werden. Auch war es mit den in dieser Arbeit gewonnenen Daten erstmals möglich, für das System Gold-Scandium ein vollständiges Phasendiagramm zu erstellen.

Beide Systeme zeichnen sich durch eine ausgedehnte feste Löslichkeit für Scandium und durch stark negative Abweichungen von der Idealität aus. Die freie Exzeßenthalpie $\Delta \overline{G}_{\text{Sc}}^E$ des Scandiums nimmt bei unendlicher Verdünnung die Werte -73 ± 2 kJ/mol in Silber und -235 ± 3 kJ/mol in Gold an.

Zur Deutung der Ergebnisse wurden die Exzeßpotentiale wiederum in elastische und elektronische Beiträge aufgeteilt. Die stark exothermen Mischungseffekte konnten darauf zurückgeführt werden, daß das Scandium gegenüber dem Silber und dem Gold als Elektronendonator auftritt.

VII. Anhang

VII.1 Literaturverzeichnis

- [1] H.-J. Schaller, R.A. Alquasmi und S. Paasch, *J. Alloys Comp.*, **283** (1993) 173.
- [2] H.-J. Schaller und K. Hennemann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99** (1995) 1015.
- [3] H.-J. Schaller und T. Bretschneider, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94** (1990) 185.
- [4] H.-J. Schaller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87** (1983) 734.
- [5] H.-J. Schaller, *Z. Naturforsch.*, **34a** (1979) 464.
- [6] H.-J. Schaller, *Z. Metallkd.*, **69** (1978) 87.
- [7] H.-J. Schaller, *Habilitationschrift*, Universität Kiel, (1978).
- [8] H.-J. Schaller, *Z. Phys. Chem.*, **112** (1978) 85.
- [9] H.-J. Schaller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **82** (1978) 365.
- [10] H.-J. Schaller und H. Brodowsky, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **82** (1978) 773.
- [11] H. Brodowsky, *Z. Phys. Chem.*, **44** (1965) 129.
- [12] H. Brodowsky, *Z. Naturforsch.*, **22a** (1967) 130.
- [13] S. Bär, *Dissertation*, Universität Kiel (1995).
- [14] K. Hennemann, *Dissertation*, Universität Kiel (1992).
- [15] U. Abend, *Dissertation*, Universität Kiel (1995).
- [16] S. Reimann, *Dissertation*, Universität Kiel (2000).
- [17] J. Dischinger, *Dissertation*, Universität Kiel (2000).
- [18] C. Wagner, *J.Chem.Phys.*, **19** (1951) 626.
- [19] H. Peter, *Dissertation*, Universität Kiel (1997).
- [20] M. Magill, *Dissertation*, Universität Kiel (1988).
- [21] *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/-Bergstraße (1979).
- [22] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. d. Gruyter Verlag, Berlin, New York (1985).
- [23] T. B. Massalski, P. R. Subramanian, H. Okamoto und L. Kacprza (ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2n. Ed., ASM International, Metals Park (1990).

-
- [24] M. R. Baren, Bull. Alloy Phase Diagrams, **9** (1988) 288.
- [25] W. A. Alexander, L. D. Calvert, A. Desaulniers, H. S. Dunsmore und D. F. Sargent, Can. J. Chem., **47** (1969) 611.
- [26] B. Pascal, M. Caillet und A. Michel, C. R. Acad. Sci., **C270** (1970) 520.
- [27] A. N. Campbell und W. H. W. Wood, Can. J. Chem., **49** (1971) 1315.
- [28] J. Delcet und J. J. Egan, J. Less-Common Met., **59** (1978) 229.
- [29] H. Fischbach, J. Less-Common Met., **108** (1985) 151.
- [30] W. Hume-Rothery, J. Inst. Met., **35** (1926) 319.
- [31] J. Delcet, A. Delgado- Brune und J. J. Egan, *Calculation of Phase Diagrams and Thermochemistry of Alloy Phases*, Y. A. Cahng, J. F. Smith (eds.), The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pa (1979).
- [32] I. Karakayama und W. T. Thompson, Bull. Alloy Phase Diagrams, **8** (1987) 341.
- [33] A. J. Murphy, J. Inst. Met., **35** (1926) 107.
- [34] W. Hume-Rothery, G. W. Mabbot und K. M. Channel- Evans, Philos. Trans. R. Soc., **A233** (1934) 1.
- [35] A. E. Owen und E. W. Roberts, Philos. Mag., **27** (1939) 294.
- [36] M. M. Umansky, Zh. Fiz. Khim., **14** (1940) 846.
- [37] M. Kawakami, Sci. Rep. Tohoku Univ., **19** (1930) 521.
- [38] L. B. Ticknor und M. B. Bever, J. Met., **4** (1952) 941.
- [39] O. J. Kleppa, Acta Met., **3** (1955) 255.
- [40] R. Castanet und M. Laffitte, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Paris, **265** (1968) 204.
- [41] K. Itagaki und A. Yazawa, Nippon Kinzoku Gakkai- Shi, **32** (1968) 1294.
- [42] R. Boom, Scr. Met., **8** (1974) 1277.
- [43] P. Kotchi, C. Chatillion- Colinet und J. C. Mathieu, Ann. Chim., **4** (1979) 431.
- [44] J. Rakotomavo, M. Gaune- Escard, J. P. Bros und P. Gaune, Ber. Bunsenges., **88** (1984) 663.
- [45] R. O. Frantik und H. J. McDonald, Trans. Elektrochem. Soc., **88** (1945) 253.
- [46] J. A. Yanko, A. E. Drake und F. Hovorka, Trans. Elektrochem. Soc., **89** (1946) 357.
- [47] G. H. Laurue, A. H. Morris und J. N. Pratt, Trans. AIME, **236** (1966)1390.
- [48] T. Nozaki, M. Shimoji und K. Niwa, Ber. Bunsenges., **70** (1966) 207.
- [49] G. R. B. Elliott und J. F. Lemons, J. Elektrochem. Soc., **114** (1967) 935.

-
- [50] P. J. R. Chowdhury und A. Gosh, *Met. Trans.*, **2** (1971) 2171.
- [51] P. Kubaschewski und C. B. Alcock, *J. Chem. Thermodyn.*, **4** (1972) 259.
- [52] K. Okajima und H. Sakao, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **15** (1974) 51.
- [53] M. Iwase, M. Yasuda, S. Miki und T. Mori, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **19** (1978) 654.
- [54] K. Kameda, Y. Yoshida und S. Sakairi, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **44** (1980) 858.
- [55] T. Yamaji und E. Kato, *Met. Trans.*, **3** (1972) 1002.
- [56] K. A. Gschneidner und F. W. Calderwood, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **4** (1983) 375.
- [57] H. Reule S. Steeb und C. Donolato, *J. Less-Common Met.*, **24** (1971) 108.
- [58] I. Stapf, G. Kiesler und E. Gebhardt, *J. Less-Common Met.*, **39** (1975) 219.
- [59] K. A. Gschneidner, O. D. Mc Masters, D. G. Alexander und R. F. Venteicher, *Met. Trans.*, **1** (1970) 1961.
- [60] K. A. Gschneidner, O. D. Mc Masters und R. F. Venteicher, *Acta Cryst.*, **B26** (1970) 1224.
- [61] I. Stapf und H. Jehn, *J. Less-Common Met.*, **100** (1984) 125.
- [62] A. T. Alred, *Trans. AIME*, **224** (1962) 1082.
- [63] K. Ftzner, W.- G. Jung und O. J. Kleppa, *Met. Trans. A*, **22A** (1991) 1103.
- [64] P. Oelhafen, *J. Phys. F*, **11(2)** (1981) L41.
- [65] W. G. Moffat, *The Handbook of Binary Phase Diagrams*, Bd 1, General Electric & Co, Schenactady, NY (1984).
- [66] K.A. Gschneidner, P. E. Rider und O. D. Mc Masters, *Trans. AIME*, **233** (1965) 1488.
- [67] K. A. Gschneidner und F. W. Calderwood, *Phase Diagrams of Binary Gold Alloys*, H. Okamoto und T.B. Massalski (Hrsg.), ASM International, Metals Park, Ohio (1987) 261.
- [68] O. J. Kleppa und L. Topor, *Met. Trans. A*, **16A** (1985) 93.
- [69] P. Atkins, *Physikalische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, New York (1990).
- [70] O. Redlich und A.T. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, **40** (1948) 345.
- [71] H. Bethe, *Proc. Roy. Soc.*, **A150** (1935) 552.
- [72] E.A. Guggenheim, *Mixtures*, Oxford University Press, London (1952).
- [73] T. Heumann, *Z. Elektrochem.*, **57** (1953) 724.
- [74] A.W. Lawson, *J. Chem. Phys.*, **115** (1947) 831.
- [75] L.L. Seigle, M. Cohen und B.L. Averbach, *J. Metals*, **4** (1952) 1320.
- [76] H. Brodowsky und W. Kock, *Ber.. Bunsenges. Phys. Chem.*, **79** (1975) 985.

-
- [77] F.D. Murnaghan, Proc. Acad. Sci. U.S.A., **30** (1944) 244.
- [78] H. Brodowsky, A. Fruma, H. Sagunski, und H.-J. Schaller, Z. Metallkd., **73** (1982) 345.
- [79] N.F. Mott und H. Jones, *Properties of Metals and Alloys*, Properties of Metals and Alloys, New York (1958).
- [80] J. Hölzl und F.K. Schulte, *Solid Surface Physics*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1978).
- [81] *CRC Handbook of Chemistry and Physics 1996-1997*, 77. Aufl., Chemical Rubber Company Press, Boca Rotan, Fl. (1996).
- [82] *Landolt- Börnstein Tabellen und Funktionen*, 6. Aufl., 2.Bd., 6. Teil, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1959).
- [83] H. Brodowsky, H-J. Schaller und H.-J. Wernicke, Z. Metallkd., **79** (1979) 631.
- [84] R.W. Ure, J. Chem. Phys., **26(6)** (1957) 1363.
- [85] C. Wagner, Z. Phys. Chem, **B21** (1933) 25.
- [86] E. Mollwo, Nachr.Gesellsch. Wiss. Göttingen, Math.- Phys. Kl. Fachgrp. II, **Neue Folge 1** (1934) 79.
- [87] I. Barin, *Thermochemochemical Data of Pure Substances*, Verlag Chemie, Weinheim (1989).
- [88] J.W. Hinze und J.W. Patterson, J. Elektrochem.Soc., **120** (1973) 96.
- [89] C. Wagner, Z. Elektrochem., **60** (1956) 4.
- [90] J. Delcet, R.J. Heus und J.J. Egan, J. Electrochem. Soc., **125** (1978) 755.
- [91] H. Kleikamp, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **87** (1983) 777.
- [92] C. Wagner, J. Chem. Phys., **21** (1953) 1818.
- [93] C. Wagner, *Progress in Solid State Chemistry*, **Vol. 6**, H. Reiss und J. O. Mc Caldin (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford (1971) 1.
- [94] W. L. Bragg, Proc. Cambridge Phil. Soc., **87** (1913) 43.
- [95] G. Kettmann, Z. Phys., **53** (1929) 198.
- [96] B. Predel, Acta Met., **14** (1966) 209.
- [97] H-J. Schaller, Dissertation, Universität Münster (1969).
- [98] Landolt-Börnstein, *Tabelle und Funktionen*, 2.Bd., 1. Teil, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1971).
- [99] M. L. Sabuongi, P. Cerrisier und M. Blander, Met. Trans., **13B** (1982) 429.
- [100] K. T. Jacob und C. B. Alcock, Acta Met., **20** (1972) 221.

-
- [101] C. Wagner, Acta Met., **21** (1973) 1297.
- [102] T. Chiang und Y. A. Chang, Metall. Trans., **7B** (1976) 453.
- [103] F. Sommer, Z. Metallkd., **73** (1982) 77.
- [104] M. Hillert, B. Jansson, B. Sundmann und J. Aagren, Met. Trans., **16A** (1985) 261.
- [105] S. Reimann, Diplomarbeit, Universität Kiel (1995).
- [106] W. Heil, Diplomarbeit, Universität Kiel (1997).
- [107] S. Luttmann, Diplomarbeit, Universität Kiel (1996).
- [108] R. A. Alquasmi, H.- J. Schaller, J. Alloys Comp., **305** (2000) 183.
- [109] S. Paasch, Dissertation, Universität Kiel (1984).
- [110] B. Predel und U. Schallner, Mater. Sci. Eng., **10** (1972) 249.
- [111] A. K. Niessen, F.R. De Boer, R. Boom, P.F. de Chatel, W.C. M. Mattens und A. R. Miedema, Calphad, **7** (1983) 51.
- [112] P. Vilars und L.D. Calvert (ed), Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Inter-metallic Phases, Vol.2, American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1985).

VII.2 Verzeichnis der Abbildungen

Abb. I.1: Phasendiagramm des Systems Silber-Calcium nach Baren [24]	7
Abb. I.2: Das Phasendiagramm des Systems Calcium-Zinn nach Massalski et al. [23]	8
Abb. I.3: Phasendiagramm Silber-Zinn nach Karakayama und Thompson [32]	9
Abb. I.4: Phasendiagramm des Systems Silber-Scandium nach Gschneidner et al. [56]	10
Abb. I.5: Das System Gold-Scandium nach Moffat [65]	12
Abb. II.1: Zur Paarwechselwirkungsenergie	21
Abb. II.2: Bandstruktur von Palladium (schematisch)	28
Abb. II.3: Bandstruktur von Silber (schematisch)	29
Abb. II.4: Anstieg der Fermi-Energie binärer Legierungen in der 5. Periode	31
Abb. III.1: Der Lichtbogenofen (schematisch)	33
Abb. III.2: Der Induktionsofen (schematisch)	35
Abb. III.3: Schematisierter Aufbau der EMK-Apparatur	44
Abb. III.4: Flußdiagramm des für die Messung der EMK verwendeten Programms	46
Abb. III.5: Aufbau des Meßkopfes für die Titrationsexperimente	50
Abb. III.6: Apparatur für die Titrationsexperimente (schematisch)	52
Abb. III.7: Verlauf einer Titration bei 1173K	53
Abb. III.8: Restströme in Abhängigkeit von der Potentialdifferenz	54
Abb. III.9: Verlauf einer EMK-Messung an Kette (B)	55
Abb. III.10: Kapselung einer Zelle	56
Abb. III.11: Zur Bragg'schen Gleichung	58
Abb. III.12: Extrapolation der Gitterkonstanten	61
Abb. III.13: Aufbauschema einer DTA -Apparatur	62
Abb. III.14: Zur Entstehung der DTA-Kurve	63
Abb. III.15: Zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur	64
Abb. IV.1: Zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten	66
Abb. IV.2: $\Delta \bar{G}_{Ca}^E$ in Abhängigkeit vom Zinn-Gehalt der Basislegierung	67
Abb. IV.3: Relative partielle Exzeßenthalpie von Calcium bei unendlicher Verdünnung und 1073K	69

Abb. IV.4: Relative partielle Exzeßenthalpie von Calcium bei unendlicher Verdünnung und 1173 K	69
Abb. IV.5: Relative partielle Exzeßenthalpie von Calcium bei unendlicher Verdünnung und 1273 K	70
Abb. IV.6: Partielle Enthalpie von Calcium in den ternären Legierungen	71
Abb. IV.7: Partielle Exzeßentropie von Calcium in den ternären Legierungen	71
Abb. IV.8: Aktivität von Scandium in Silber-Scandium Legierungen	73
Abb. IV.9: EMK-Messung zum Nachweis einer Phasenumwandlung	74
Abb. IV.10: Gitterkonstanten von Silber-Scandium-Legierungen	75
Abb. IV.11: Phasendiagramm des Systems Silber-Scandium	77
Abb. IV.12: Aktivität von Scandium in Gold-Scandium-Legierungen	79
Abb. IV.13: Gitterkonstanten im System Gold-Scandium	80
Abb. IV.14: Phasendiagramm des Systems Gold-Scandium	82
Abb. V.1: Aufteilung des Exzeßpotentials von Calcium in flüssigen Silber-Zinn-Calcium-Legierungen	84
Abb. V.2: Vergleich der Verzerrungsfunktionen für Calcium in Silber-Zinn-Calcium-Legierungen	87
Abb. V.3: Darstellung der Meßwerte durch den regulären Ansatz	89
Abb. V.4: Aktivitätskoeffizienten von Calcium nach der Coordination-Cluster-Theorie ..	91
Abb. V.5: Differenz der elektronischen Anteile an den Exzeßpotentialen ($T = 1073\text{K}$) ..	95
Abb. V.6: Mischungsenthalpien von Silber-Scandium-Legierungen	100
Abb. V.7: Mischungsenthalpien von Silber-Scandium-, Silber-Yttrium- und Silber-Lanthan-Legierungen	101
Abb. V.8: Mischungsenthalpien von Gold-Scandium-Legierungen	102
Abb. V.9: Mischungsenthalpien der Systeme Gold-Scandium, Gold-Yttrium und Gold-Lanthan	103

VII.3 Verzeichnis der Tabellen

Tab. I.1: Kristallstrukturen der intermetallischen Phasen im System Silber-Scandium	11
Tab. I.2: Kristallstrukturen der intermetallischen Phasen im System Gold-Scandium	13
Tab. III.1: Verwendete Metalle	32
Tab. V.2: Molvolumina und elastische Konstanten für die Systeme Silber-Scandium und Gold-Scandium	92
Tab. V.3: Elektronische und dilatorische Anteile der Exzeßpotentiale für unendliche Verdünnung ($T = 1073\text{K}$)	92
Tab. V.4: Vergleich der elektronische Anteile am Exzeßpotential bei 1073 K	94
Tab. V.5: Differenzen der elektronischen Anteile am Exzeßpotential bei Silber-Scandium- und Gold-Scandium-Legierungen	96
Tab. V.6: Aufteilung des Exzeßpotentials einiger Edelmetallegierungen (1073 K)	97
Tab. V.7: Molvolumina und Austrittsarbeiten einiger Metalle	98
Tab. VII.1: Aktivitätsdaten einer typischen Calcium-Zinn-Referenz	115
Tab. VII.2: Ergebnisse der Titrationsmessungen	115
Tab. VII.3: Aus den Titrationsexperimenten ermittelte Aktivitätskoeffizienten	122
Tab. VII.4: Ergebnisse der EMK-Messungen an kompakten Proben	123
Tab. VII.5: Ergebnisse der EMK-Messungen im System Silber-Scandium	123
Tab. VII.6: Grenze der α -Phase aus EMK-Messungen an Silber-Scandium-Legierungen .	123
Tab. VII.7: Gitterkonstanten des Silber-Scandium-Legierungen	124
Tab. VII.8: Temperaturen der beobachteten Phasenübergänge im System Silber-Scandium	125
Tab. VII.9: Ergebnisse der EMK-Messungen im System Au-Scandium	126
Tab. VII.10: Grenze der α -Phase aus EMK-Messungen an Gold-Scandium-Legierungen .	126
Tab. VII.11: Gitterkonstanten der Gold-Scandium-Legierungen	127
Tab. VII.12: Temperaturen der beobachteten Phasenübergänge im System Gold-Scandium	128
Tab. VII.13: Partielle Thermodynamische Exzeßfunktionen des Calcium in Silber-Calcium-Zinn-Legierungen bei 1273K	129

Tab. VII.14: Aufteilung des Exzeßpotentials des Calcium in Silber-Calcium-Zinn-Legierungen	130
Tab. VII.15: Vergleich berechnete und gemessene Werte für Calcium bei unendl. Verdünnung	131
Tab. VII.16: Mischungsenthalpien und freie Mischungsenthalpien im System Silber-Scandium	131
Tab. VII.17: Mischungsenthalpien und freie Mischungsenthalpien im System Gold-Scandium	132

VII.4 Tabellen**Tab. VII.1:** Aktivitätsdaten einer typischen Calcium-Zinn-Referenz

T [K]	EMK [V]	$a_{Ca} [10^{-7}]$
1126	0.3583	1.13
1100	0.3556	0.82
1075	0.3527	0.59
1151	0.3603	1.55
1227	0.3680	3.61
1201	0.3647	2.77
1176	0.3619	2.11
1276	0.3722	5.98
1251	0.3694	4.70

Tab. VII.2: Ergebnisse der Titrationsmessungen

x_{Sn}	T [K]	Ca- Gehalt zu Anfang [At.-%]	$a_{Ca\text{ Anfang}} \cdot 10^{10}$	Ca- Gehalt nach Ende [At.-%]	$a_{Ca\text{ Ende}} \cdot 10^{10}$
1.00	1079	0.60	32.07	1.77	93.99
		1.57	93.99	0.18	10.94
		0.21	10.94	0.02	1.27
	1193	0.12	23.93	0.05	9.93
		0.03	10.97	0.20	65.67
		0.29	65.67	0.76	173.68
		0.66	173.68	1.76	459.35
		1.80	459.35	0.26	65.67

Tab. VII.2 (Forts.): Ergebnisse der Titrationsmessungen

x_{Sn}	T [K]	Ca- Gehalt zu Anfang [At.-%]	$a_{\text{Ca Anfang}} \cdot 10^{10}$	Ca- Gehalt nach Ende [At.-%]	$a_{\text{Ca Ende}} \cdot 10^{10}$
1.00	1278	0.10	347.79	0.06	201.67
		0.08	242.43	0.16	501.32
		0.16	510.44	0.39	1247.21
		0.48	1266.49	0.19	511.36
0.90	1075	0.10	1.81	0.13	2.51
		0.06	2.79	0.16	7.38
		0.16	7.85	0.29	21.72
		3.01	173.78	1.11	63.93
		1.05	28.63	0.27	7.38
	1175	0.21	38.19	0.56	100.32
		0.54	104.52	1.45	271.98
		1.28	271.45	3.43	730.14
		3.55	737.97	1.31	271.98
		1.53	271.98	0.57	101.32
		0.65	106.65	0.23	37.74
	1279	0.67	267.28	0.38	149.95
		0.26	151.95	0.64	378.91
		0.58	377.57	1.43	930.33
		1.40	933.98	3.48	2318.63
		3.57	2320.43	1.42	922.82
		1.73	931.25	0.69	371.70
	0.80	1072	0.01	0.92	0.04
0.11			8.03	0.31	23.35
0.26			23.16	0.76	67.04
1.10			69.36	3.20	202.19

Tab. VII.2 (Forts.): Ergebnisse der Titrationsmessungen

x_{Sn}	T [K]	Ca- Gehalt zu Anfang [At.-%]	$a_{\text{Ca Anfang}} \cdot 10^{10}$	Ca- Gehalt nach Ende [At.-%]	$a_{\text{Ca Ende}} \cdot 10^{10}$
0.80	1072	1.58	69.98	0.53	23.57
		0.48	8.41	0.15	2.62
	1173	3.45	765.62	1.27	281.79
		1.45	283.30	0.54	105.29
		0.76	104.74	0.28	38.21
	1274	0.48	381.33	1.17	929.74
		1.04	933.47	2.61	2343.77
		2.64	2346.16	1.04	926.02
		1.31	933.47	0.53	376.56
		0.57	391.64	0.21	148.54
0.70	1074	0.02	0.86	0.05	2.53
		0.04	2.54	0.32	22.43
		0.39	22.43	1.15	66.38
		1.14	66.38	0.39	22.62
		0.41	22.62	0.14	7.56
	1173	0.14	26.73	0.20	37.13
		0.54	112.96	1.29	271.50
		1.27	271.50	0.48	101.31
		0.50	101.31	0.18	37.28
	1173	0.14	26.73	0.20	37.13
		0.54	112.96	1.29	271.50
		1.27	271.50	0.48	101.31
		0.50	101.31	0.18	37.28
	0.60	1073	0.01	0.98	0.03
0.03			2.56	0.10	7.25

Tab. VII.2 (Forts.): Ergebnisse der Titrationsmessungen

x_{Sn}	T [K]	Ca- Gehalt zu Anfang [At.-%]	$a_{\text{Ca Anfang}} \cdot 10^{10}$	Ca- Gehalt nach Ende [At.-%]	$a_{\text{Ca Ende}} \cdot 10^{10}$	
0.60	1073	0.10	7.45	0.31	22.11	
		0.36	22.64	1.01	64.11	
		1.01	63.56	3.06	192.44	
		1.39	65.60	0.47	21.96	
		0.59	23.12	0.19	7.38	
	1173	0.59	23.12	0.19	7.38	
		0.61	16.66	0.52	14.30	
		0.12	38.37	0.32	102.47	
		0.29	103.61	0.77	273.39	
		1.02	278.13	2.74	745.20	
		3.06	741.63	1.12	270.35	
		1.78	274.12	0.66	100.89	
		0.63	102.78	0.23	37.76	
	1275	0.23	174.58	0.53	407.30	
		0.54	385.33	1.31	937.71	
		1.81	947.88	2.92	2347.76	
		3.06	2365.04	1.23	950.13	
		1.46	945.66	0.59	382.16	
		0.66	383.34	0.26	152.32	
	0.50	1072	0.03	2.40	0.11	7.09
			0.11	7.03	0.32	20.93
0.29			45.14	0.36	54.97	
1078		0.44	47.95	0.63	69.11	
		0.88	67.73	0.30	23.23	
		0.32	23.18	0.11	7.83	

Tab. VII.2 (Forts.): Ergebnisse der Titrationsmessungen

x_{Sn}	T [K]	Ca- Gehalt zu Anfang [At.-%]	$a_{\text{Ca Anfang}} \cdot 10^{10}$	Ca- Gehalt nach Ende [At.-%]	$a_{\text{Ca Ende}} \cdot 10^{10}$
0.50	1072	0.11	7.42	0.04	2.45
	1171	0.04	9.37	0.15	36.50
		0.14	36.29	0.38	98.73
		0.33	98.72	0.88	256.91
		0.97	269.52	0.36	100.74
		0.17	150.44	0.43	374.55
	1272	0.42	374.55	1.03	932.57
		1.12	932.57	0.45	374.55
	0.40	1073	0.01	1.13	0.04
0.03			3.39	0.1	9.76
0.08			9.76	0.26	30.50
0.25			30.31	0.73	89.55
0.63			89.09	1.90	266.65
1.72			265.21	0.58	88.59
0.67			88.40	0.23	30.70
0.24			30.57	0.08	10.28
0.08			10.06	0.03	3.46
1174		0.04	13.37	0.14	50.57
		0.12	50.47	0.31	136.95
		0.30	136.95	0.80	362.18
		0.72	362.19	1.26	994.52
		1.82	990.60	0.67	364.35
		0.77	363.63	0.29	134.81
		0.31	134.81	0.11	50.47
		0.13	50.47	0.05	18.71

Tab. VII.2 (Forts.): Ergebnisse der Titrationsmessungen

x_{Sn}	T [K]	Ca- Gehalt zu Anfang [At.-%]	$a_{\text{Ca Anfang}} \cdot 10^{10}$	Ca- Gehalt nach Ende [At.-%]	$a_{\text{Ca Ende}} \cdot 10^{10}$
0.40	1275	0.05	126.51	0.08	191.58
		0.14	192.28	0.37	484.72
		0.36	484.72	0.90	1193.37
		0.79	1191.20	1.97	2970.26
0.30	1074	0.55	107.10	0.15	29.03
		0.17	29.03	0.06	9.85
		0.03	3.36	0.01	1.12
		0.05	9.83	0.15	28.84
		0.15	28.83	0.44	84.99
		0.46	84.99	0.16	29.47
		0.17	229.47	0.06	9.85
	1174	1.26	870.30	0.49	341.00
		0.52	341.00	0.19	125.42
		0.21	125.42	0.08	47.05
		0.08	47.05	0.03	17.69
		0.03	17.69	0.01	6.58
		0.01	9.07	0.06	46.77
		0.07	46.77	0.20	128.43
		0.15	127.42	0.36	305.27
		0.46	305.27	0.01	6.54
	1274	0.03	129.99	0.04	177.82
		0.10	177.82	0.24	442.15
		0.23	443.76	0.57	1089.99
		0.56	1089.39	0.23	442.15

Tab. VII.2 (Forts.): Ergebnisse der Titrationsmessungen

x_{Sn}	T [K]	Ca- Gehalt zu Anfang [At.-%]	$a_{\text{Ca Anfang}} \cdot 10^{10}$	Ca- Gehalt nach Ende [At.-%]	$a_{\text{Ca Ende}} \cdot 10^{10}$
0.20	1081	0.01	3.33	0.04	21.93
		0.06	21.76	0.16	60.96
		0.17	61.88	0.49	183.53
		0.40	182.81	0.14	61.97
		0.18	63.22	0.06	21.68
	1176	0.10	22.44	0.03	7.14
		0.24	96.70	0.09	33.98
		0.01	35.49	0.03	94.25
		0.07	103.98	0.16	249.83
		0.28	308.57	0.60	674.10
		0.46	662.23	0.17	249.34
		0.22	247.87	0.08	92.96
	1277	0.15	361.99	0.06	140.19
		0.03	141.73	0.08	344.0
		0.13	346.54	0.31	853.51
0.10	1173	0.87	1637.19	0.41	767.41
		0.43	765.89	0.16	283.14
		0.17	283.14	0.06	105.29
	1274	0.65	3132.04	0.50	2400.50
		0.54	2391.77	0.22	965.31
		0.25	1000.22	0.10	388.18
		0.13	416.50	0.05	152.36
		0.06	395.79	0.15	959.37

Tab. VII.2 (Forts.): Ergebnisse der Titrationsmessungen

x_{Sn}	T [K]	Ca- Gehalt zu Anfang [At.-%]	$a_{\text{Ca Anfang}} \cdot 10^{10}$	Ca- Gehalt nach Ende [At.-%]	$a_{\text{Ca Ende}} \cdot 10^{10}$
0.00	1278	0.10	541.70	0.04	206.26
		0.14	1124.95	0.31	2425.00
		0.32	2425	0.13	976.07
		0.15	998.18	0.06	402.34
		0.16	1065.78	0.06	404.74
		0.05	432.29	0.11	1009.39
		0.14	1062.49	0.31	2427.55
		0.32	2549.12	0.46	3684.39
		0.48	3643.46	0.13	996.23

Tab. VII.3: Aus den Titrationsexperimenten ermittelte Aktivitätskoeffizienten

Sn-Gehalt [At.-%]	$\ln f_{\text{Ca}}$ bei 1073K	$\ln f_{\text{Ca}}$ bei 1173K	$\ln f_{\text{Ca}}$ bei 1273K
0	-1442	-1290	--
10.0	-1444	-1310	-1196
20.0	-1433	-1304	-1181
30.0	-1438	-1307	-1195
40.0	-1428	-1288	-1174
50.0	-1409	-1277	-1166
60.5	-1342	-1216	-1112
69.9	-1318	-1186	-1087
80.2	-1242	-1122	-1032
98.8	--	-1090	-995
100	--	--	-943

Tab. VII.4: Ergebnisse der EMK-Messungen an kompakten Proben

At.-% Ag	At.-% Sn	At.-% Ca	Inf _{Ca} bei 1073K	Inf _{Ca} bei 1173K	Inf _{Ca} bei 1273K
79.9	18.9	12	-1233	-1118	-1026
30.0	67.5	25	-1433	-1299	-1184
0	98.2	18	-1420	-1294	-1188

Tab. VII.5: Ergebnisse der EMK-Messungen im System Silber-Scandium

At.-% Sc	E ⁰ [mV]	dE/dT [mV/K]	Umwandlung [K]	At.-% Sc	E ⁰ [mV]	dE/dT [mV/K]	At.-% Sc	E ⁰ [mV]	dE/dT [mV/K]
5.03	499.8	-0.0135	T<995	3.93	557.9	-0.0413	25.01	622.1	-0.1682
5.03	611.6	-0.1175	T>995	7.00	634.0	-0.1396	30.99	573.0	-0.0592
5.99	502.2	-0.0065	T<1003	9.20	618.9	-0.1193	36.03	425.3	-0.0876
5.99	754.5	-0.2574	T>1003	10.01	668.5	-0.1690	40.31	457.3	-0.1303
8.00	723.4	-0.2260	T<1014	10.97	638.6	-0.1420	48.00	341.0	-0.0189
8.00	558.2	-0.0635	T>1014	15.00	706.4	-0.2111	52.82	311.3	-0.4518
2.00	719.9	-0.1779		18.90	645.2	-0.1449	64.22	331.6	-0.0972
2.54	620.9	-0.1012		21.01	628.2	-0.1568	84.98	282.2	-0.0522

Tab. VII.6: Grenze der α -Phase aus EMK-Messungen an Silber-Scandium-Legierungen

Sc-Gehalt [At.-%]	Umwandlungs- temperatur [K]
5.03	941
5.99	977
7.00	1071
8.00	1123

Tab. VII.7: Gitterkonstanten des Silber-Scandium-Legierungen

Sc-Gehalt [At.-%]	Gitterkonstante $a_{(\text{Ag})}$ der ausgelagerten Legierung [pm]	
	bei 1123K ausgelagert	bei 1023K ausgelagert
0	408.44 ± 0.02	--
2.00	408.81 ± 0.03	--
3.93	409.26 ± 0.04	--
5.03	409.51 ± 0.04	--
5.99	409.68 ± 0.04	409.49 ± 0.01
7.00	410.04 ± 0.04	409.51 ± 0.03
8.00	410.21 ± 0.08	409.48 ± 0.03
9.20	410.22 ± 0.06	409.50 ± 0.03
10.01	410.23 ± 0.04	409.48 ± 0.09

Tab. VII.8: Temperaturen der beobachteten Phasenübergänge im System Silber-Scandium

Sc-Gehalt [At.%]	Reaktionstemperaturen [°C]	Reaktionstyp
2.00	961	solidus
2.54	954	solidus
3.93	951	solidus
4.89	750 (Röntgen)	α -Löslichkeit
5.03	668 (EMK), 945	solidus
5.99	704 (EMK), 950	solidus
7.00	798 (EMK), 944	solidus
8.00	850 (EMK), 939	solidus
8.21	850 (Röntgen)	α -Löslichkeit
9.20	937	solidus
10.01	937	solidus
10.97	936	solidus
15.00	939, 945	eutektisch, peritektisch
18.90	939, 942	eutektisch, peritektisch
20.00	938, 952, 1040	eutektisch, peritektisch, liquidus
21.01	952	peritektisch
25.01	944	peritektisch
30.99	952, 1168	peritektisch, Liquidus
33.03	957, 1177	peritektisch, Liquidus
36.03	1141, 1161	eutektisch, Liquidus
40.31	1142, 1164	eutektisch, Liquidus
48.00	1142, 1220	eutektisch, Liquidus
49.90	1146, 1250	eutektisch, Liquidus
52.82	951, 1239	eutektisch, Liquidus
64.22	964, 1091	eutektisch, Liquidus
84.98	956, 1187	eutektisch, Liquidus

Tab. VII.9: Ergebnisse der EMK-Messungen im System Au-Scandium, ($E(T) = E_0 + dE/dT \cdot T$)

At.- % Sc	E^0 [mV]	dE/dT [mV/K]	Umwand- lung [K]	At.% Sc	E^0 [mV]	dE/dT [mV/K]	At.% Sc	E^0 [mV]	dE/dT [mV/K]
1.00	1084	0.0786		10.00	1240	-0.1374	47.98	571.0	-0.0412
3.00	1071	0.0594		19.32	1266	-0.1624	52.08	449.9	-0.1263
4.02	1226	-0.1153	T<948	22.05	1107	-0.1708	59.87	381.1	-0.0695
4.02	1164	-0.0583	T>948	24.99	1055	-0.1220	65.04	393.3	-0.0820
5.00	1261	-0.1610		31.00	1087.	-0.1516	69.87	398.0	-0.1490
6.00	1259	-0.1579		36.00	703.7	-0.1520	80.80	273.2	-0.0434
7.03	1296	-0.1912		39.97	741.4	-0.1830			

Tab. VII.10: Grenze der α -Phase aus EMK-Messungen an Gold-Scandium-Legierungen

Sc-Gehalt [At.-%]	Umwandlungs- temperatur [K]
4.02	948
5.00	1003
6.00	1130

Tab. VII.11: Gitterkonstanten der Gold-Scandium-Legierungen

Sc-Gehalt [At.-%]	Gitterkonstante $a_{(\text{Au})}$ der ausgelagerten Legierung [pm]	
	bei 1123K ausgelagert	bei 1023K ausgelagert
0.00	407.48 ± 0.07	--
1.00	407.68 ± 0.01	--
3.00	408.12 ± 0.05	--
4.02	408.36 ± 0.09	--
5.00	408.66 ± 0.02	408.66 ± 0.06
6.00	408.82 ± 0.06	408.70 ± 0.14
7.03	408.96 ± 0.08	408.77 ± 0.10
10.00	408.97 ± 0.16	408.73 ± 0.05

Tab. VII.12: Temperaturen der beobachteten Phasenübergänge im System Gold-Scandium

Sc-Gehalt [At.-%]	Reaktionstemperaturen [°C]	Reaktionstyp
1.00	1054	Solidus
3.00	1040, 1057	Solidus, Liquidus
4.02	675 (EMK), 1047	α -Phase, Solidus
5.00	730 (EMK), 1040	α -Phase, Solidus
6.00	657 (EMK), 1037	α -Phase, Solidus
7.03	1043	Solidus
10.00	1037, 1057	Eutektikum, Liquidus
19.32	1045, 1065, 1200	Eutektikum, Peritektikum, Liquidus
20.00	1045, 1069, 1213	Eutektikum, Peritektikum, Liquidus
22.05	1055, 1244	Peritektikum, Liquidus
24.99	1064, 1375	Peritektikum, Liquidus
31.00	1043	Peritektikum
33.34	1592	Dystektikum
36.00	1514, 1524	Eutektikum, Liquidus
39.97	1514	Eutektikum
47.98	1514	Eutektikum
49.99	1680	Dystektikum
52.08	1279	Eutektikum
59.87	1279, 1292	Eutektikum, Liquidus
65.04	1282, 1454	Eutektikum, Liquidus
66.66	1287, 1406	Eutektikum, Liquidus
69.87	1084, 1341	Eutektikum, Liquidus
80.80	1075, 1091	Eutektikum, Liquidus

Tab. VII.13: Partielle Thermodynamische Exzeßfunktionen des Calcium in Silber-Calcium-Zinn-Legierungen bei 1273K

Sn- Gehalt [At.-%]	$\Delta\bar{H}_{Ca} \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	$\Delta\bar{S}_{Ca}^E \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right]$	$\Delta\bar{G}_{Ca}^E \left[\frac{kJ}{mol} \right]$
0.0	-108.8*	-7.0*	-99.86
10.0	-117.3	-9.3	-105.36
20.0	-118.7	-7.5	-109.27
30.0	-130.8	-12.54	-115.09
40.0	-130.9	-10.4	-117.69
50.0	-138.0	-11.4	-123.40
60.5	-144.0	-15.6	-124.32
69.9	-138.0	-8.73	-126.53
80.2	-143.3	-14.1	-125.03
98.8	-140.8	-11.2	-126.58
100	-143.8	-14.5	-125.75

* : Extrapolation

Tab. VII.14: Aufteilung des Exzeßpotentials des Calcium in Silber-Calcium-Zinn-Legierungen

At.-%- Sn	$\Delta\overline{G}_{Ca(Leg)}^E - \Delta\overline{G}_{Ca(Ag)}^E \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	$\Delta\overline{G}_{Ca(Leg)}^{Ee} - \Delta\overline{G}_{Ca(Ag)}^{Ee} \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	$\Delta\overline{G}_{Ca(Leg)}^{Ed} - \Delta\overline{G}_{Ca(Ag)}^{Ed} \left[\frac{kJ}{mol} \right]$
0.0	0.00	0.00	0.00
10.0	-5.50	48.22	-53.71
20.0	-9.41	79.10	-88.52
30.0	-15.23	97.18	-112.41
40.0	-17.83	108.42	-126.25
50.0	-23.54	115.70	-139.24
60.5	-24.46	119.61	-144.07
69.9	-26.67	121.12	-147.33
80.2	-25.17	122.16	-147.33
98.8	-26.72	123.22	-149.94
100	-25.89	123.50	-149.39

Tab. VII.15: Vergleich berechnete und gemessene Werte für Calcium bei unendl. Verdünnung

Sn- Gehalt [At.-%]	$\Delta\bar{H}_{Ca} \left[\frac{kJ}{mol} \right]$ gemessen	$\Delta\bar{H}_{Ca} \left[\frac{kJ}{mol} \right]$ berechnet	$f_{Ca} [10^{-6}]$ gemessen	$f_{Ca} [10^{-6}]$ berechnet
0.0	-108.8*	-108.8	80	80
10.0	-117.3	-115.7	47.6	55
20.0	-118.7	-121.9	32.9	37.6
30.0	-130.8	-127.3	19.0	26.7
40.0	-130.9	-131.9	14.8	19.8
50.0	-138.0	-135.8	8.7	15.3
60.5	-144.0	-138.9	7.9	12.2
69.9	-138.0	-141.3	6.4	10.0
80.2	-143.3	-142.9	7.9	8.4
98.8	-140.8	-143.7	6.4	7.4
100	-143.8	-143.8	6.9	6.9

* : Extrapolation

Tab. VII.16: Mischungsenthalpien und freie Mischungsenthalpien im System Silber-Scandium

At.-% Sc	Phase	T [K]	$\Delta_f G$ [kJ/mol]	$\Delta_f H$ [kJ/mol]
2.00	(Ag)	1123	-2.2	-3.6
2.54	(Ag)	1123	-2.6	-4.2
3.93	(Ag)	1123	-3.9	-5.6
5.03	(Ag)	1123	-4.8	-6.3
5.99	(Ag)	1123	-5.5	-7.2
7.00	(Ag)	1123	-6.3	-8.1
8.00	(Ag)	1123	-7.0	-9.1
20.00	Ag ₄ Sc	1123	-15.7	-22.4
33.33	Ag ₂ Sc	1123	-23.9	-34.6
50.00	AgSc	1123	-24.6	-35.0

Tab. VII.17: Mischungsenthalpien und freie Mischungsenthalpien im System Gold-Scandium

At.-% Sc	Phase	T [K]	$\Delta_f G$ [kJ/mol]	$\Delta_f H$ [kJ/mol]
1.00	(Au)	1123	-2.8	-2.3
3.00	(Au)	1123	-8.2	-7.1
4.02	(Au)	1123	-10.7	-9.7
5.00	(Au)	1123	-13.3	-12.4
6.00	(Au)	1123	-15.7	-15.1
20.00	Au ₄ Sc	1123	-50.6	-54.6
33.33	Au ₂ Sc	1123	-75.0	-83.8
50.00	AuSc	1123	-78.6	-91.7
66.66	AuSc ₂	1123	-60.9	-73.7

Lebenslauf

Name Stefan Gerbes
Anschrift: Hasseldieksdammer Weg 55
24114 Kiel
Geburtsdatum: 15.03.1971
Geburtsort: Hannover
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung:

1977-1981 Grundschule Adendorf bei Lüneburg
1981-1983 Orientierungsstufe Adendorf
1983-1990 Gymnasium Scharnebeck
Abschluß: Abitur Mai 1990

Wehrdienst:

1990/91 1.Minensuchgeschwader Flensburg

Hochschulausbildung:

10/1991-9/1996 Chemiestudium an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Diplomarbeit: „Thermoelektrische Untersuchungen an Iridium-Platin- und Platin-Gold-Legierungen“
Abschluß: Diplom-Chemiker September 1996
seit 10/1996 Promotion an Institut für Physikalische Chemie, Abt. Technische Chemie, der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Danksagung

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. H.-J. Schaller, danke ich für die Überlassung des Themas, für sein stetes Interesse am Fortgang meiner Arbeit und für viele hilfreiche Diskussionen.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Schaller und Brodowsky insbesondere Dr. Matthias Albus, Dr. Jens Dischinger, Jens Tarek Eisheh und Dr. Heiko Peter danke ich für ihre Diskussionsbeiträge und für die vielen netten Stunden mit ihnen.

Bei den Mitarbeitern der von K.D. Will geleiteten Institutswerkstatt bedanke ich mich für die hervorragende und zügige Bearbeitung meiner Wünsche und für hilfreiche Ratschläge bei der Konstruktion der Apparaturen.

Herrn Prof. Dr. R. Alsaeed danke ich für die Hilfe bei der Fehlersuche an der Titrations-apparatur.

Herrn Dr. Teske vom Institut für anorganische Chemie möchte ich für die Durchführung der Hochtemperatur-DTA-Messung an zwei Scandium-Gold-Proben danken.

Meinen Eltern möchte ich an dieser Stelle für ihre jahrelange Unterstützung danken.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1996 bis September 2002 am Institut für physikalische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel angefertigt.