

**Untersuchungen zur Thermodynamik, Konstitution und Diffusion an den
Systemen Magnesium-Platin und Magnesium-Palladium**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Christian-Albrechts-Universität

zu Kiel

Vorgelegt von:

Jens-Tarek Eisheh

Kiel

2006

Referent/in:

Koreferent/in:

Tag der mündlichen Prüfung:

Zum Druck genehmigt:

Kiel,

Der Dekan

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Mg-Pt-System.....	4
1.2	Mg-Pd-System.....	7
2	Theoretischer Teil.....	13
2.1	Thermodynamik.....	13
2.1.1	Grundlagen.....	13
2.1.2	Modellvorstellungen zur Legierungsbildung.....	15
2.1.3	Das statistische Modell.....	16
2.1.4	Das elastische Modell	18
2.1.5	Der elektronische Anteil.....	21
2.2	Miedema Modell.....	23
2.3	Diffusion in binären Systemen.....	24
2.3.1	Interdiffusion.....	24
2.3.2	Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten.....	33
2.3.3	Bezugssysteme.....	35
2.3.4	Mechanismus der Leerstellendiffusion.....	39
2.3.5	Einfluss der Leerstellenstromdichte.....	42
2.3.6	Diffusion über mehrere Phasen.....	47
3	Experimenteller Teil.....	52
3.1	Präparation.....	52
3.2	Mikrosonde	57
3.2.1	Gehaltsbestimmung.....	61
3.2.2	Konzentrationsprofile.....	63
3.3	EMK-Messungen.....	65
3.3.1	Versuchsdurchführung und Aufbau.....	68
3.4	Diffusionsmessungen.....	75
3.4.1	Entladungsmessungen.....	75
3.4.2	Beladungsmessungen.....	78
3.5	Röntgenmessungen.....	80
4	Ergebnisse.....	81
4.1	Freie Bildungsenthalpie von Magnesiumfluorid.....	81
4.2	Mg-Pd-Legierungen.....	84

4.2.1 Aktivitätsmessungen.....	84
4.2.2 Mikrosondenanalyse.....	90
4.2.3 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Mg in (Pd).....	106
4.2.4 Gitterkonstanten der palladiumreichen Legierungen.....	110
4.3 Mg-Pt-Legierungen.....	112
4.3.1 Aktivitätsmessungen.....	112
4.3.2 Mikrosondenanalyse.....	114
4.3.3 Gitterkonstanten der platinreichen Legierungen.....	121
4.3.4 Pulverdiffraktometrische Untersuchung von Mg ₃ Pt ₂	122
5 Diskussion.....	125
6 Zusammenfassung.....	137
7 Summary.....	139
8 Literatur.....	140
9 Anhang.....	144
10 Lebenslauf.....	151
11 Danksagung.....	152
12 Erklärung.....	153

1 Einleitung

In den letzten Jahren sind zahlreiche metallische Werkstoffe für unterschiedliche Anwendungen entwickelt worden, die den Fortschritt auf dem Gebiet der Materialwissenschaften eindrucksvoll dokumentieren. Zustandsdiagramme und thermodynamische Daten dienen einerseits zur gezielten Entwicklung der Werkstoffe und Vorhersage von Anwendungseigenschaften und andererseits zur Überprüfung von theoretischen Modellen zur Legierungsbildung.

Obwohl Magnesium selbst ein Werkstoff ist, der großtechnisch in Mengen von einigen zehntausend Tonnen pro Jahr hergestellt wird und Magnesium-Legierungen durch zahlreiche Anwendungen in der Technik (u.a. im Flugzeugbau, im Motorenbau, in der Raketentechnik und in elektrischen Bauteilen [M25]) etabliert sind, fehlen für zahlreiche Systeme immer noch die grundlegenden thermodynamischen Daten [Pd23]. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Magnesium-Platin- und -Palladiumlegierungen wobei der Schwerpunkt auf Aktivitäts- und Diffusionsuntersuchungen an vorwiegend edelmetallreichen Legierungen liegt.

Tabelle 1-1: Phys. Eigenschaften der Legierungskomponenten (Quelle: [M25])

	Magnesium	Palladium	Platin
Ordnungszahl	12	46	78
Molmasse /gmol ⁻¹	24.31	106.42	195.08
Dichte /gcm ⁻³	1.74	11.99	21.41
Molvolumen /cm ³	13.99	8.85	8.97
Smp. /K	923	1825	2042
Sdp. /K	1378	3231	4443
Strukturen	bcc	fcc	fcc
Atomradius /pm	160	137	138.5
ΔH_s /kJmol ⁻¹	8.9	17.6	19.7
ΔH_v /kJmol ⁻¹	127.4	362	469
ρ / $\mu\Omega\text{cm}^{-1}$	4.46	9.93	9.85

An den mit den hier behandelten Legierungen eng verwandten Silber-Magnesium-Legierungen sind bereits zahlreiche Untersuchungen über das Diffusionsverhalten durch-

geführt worden [D21], so dass hier Vergleichsdaten für die betrachteten Systeme existieren.

Die Herstellung von Magnesium-Legierungen wird weitgehend von Vorgehensweisen und Techniken geprägt, die ihre Ursachen in den chemischen und physikalischen Eigenschaften von Magnesium haben. Die Eigenschaften des Wirtsmetalle (hier: Edelmetallkomponente) führen selten zur Änderung von Herstellungsverfahren oder Versuchsanordnungen.

Wie Tab. (1-1) zeigt, liegen Schmelz- und Siedepunkte von Magnesium und den hier betrachteten Wirtsmetallen weit auseinander. Der Siedepunkt von Magnesium liegt weit unterhalb des Schmelzpunktes von Palladium oder Platin.

Beim Legieren der Metalle sind daher besondere Vorsichtsmaßnahmen notwendig, um Verluste durch Verdampfen von Magnesium zu vermeiden. Andererseits kann der hohe Dampfdruck aber auch präparativ und experimentell ausgenutzt werden [Pd10].

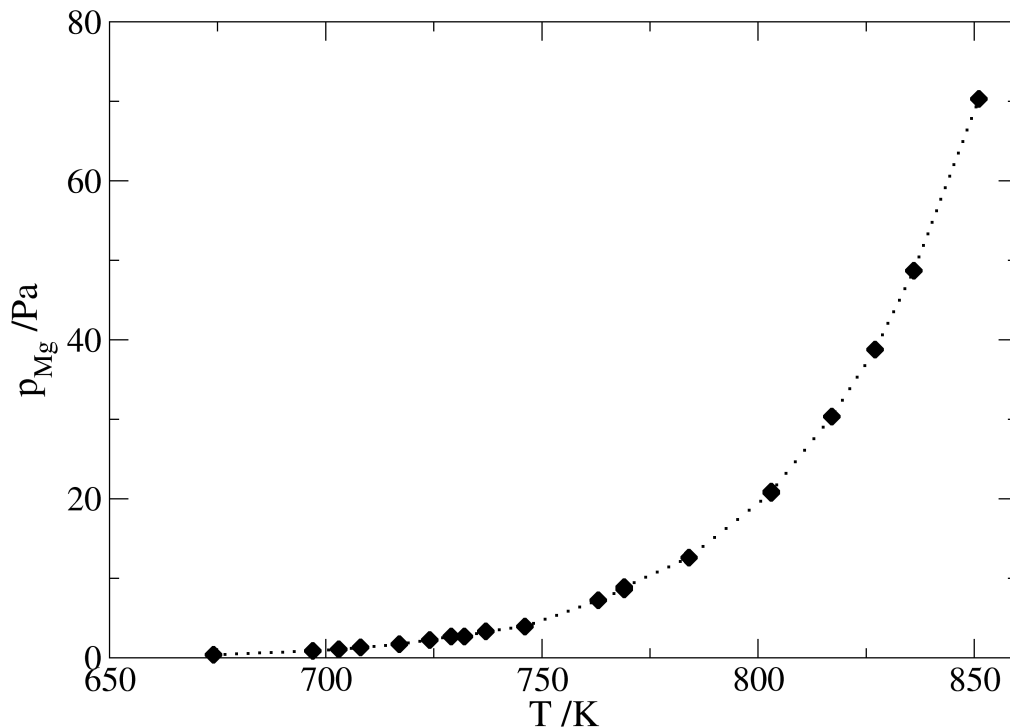


Abbildung 1-1: Dampfdruck von Magnesium nach Moser und Katayama [Pd17]

Abb. (1-1) zeigt die von Moser und Katayama et al. [Pd17] angegebenen Dampfdrücke über reinem Magnesium, die über einen weiten Temperaturbereich gut bekannt sind. Oberhalb von 770K steigt der Partialdruck stark an, was bei der Herstel-

lung und Verarbeitung von Legierungen berücksichtigt werden muss. Der hohe Dampfdruck ermöglicht es, Magnesium über die Dampfphase oxidfrei in die edlen Wirtsmetalle einzubringen.

Dies ist insoweit von Bedeutung, als von den hier betrachteten Wirtsmetallen insbesondere Palladium zur Oxidbildung neigt und merkliche Mengen an Sauerstoff löst [Pd12]. Durch Sauerstofftransport in Palladium kann die Legierungsbildung mittels innerer Oxidation erschwert oder ganz verhindert werden [Pd11], da einmal gebildetes Magnesiumoxid beim Schmelzvorgang nur schwer an die Oberfläche gelangt und nicht entfernt werden kann.

1.1 Mg-Pt-System

Obwohl die ersten Untersuchungen an Magnesium-Platinlegierungen bereits im neunzehnten Jahrhundert durchgeführt worden sind [Pt06], liegt für das binäre Legierungssystem Mg-Pt bisher noch kein Phasendiagramm vor. In der Literatur [Pt01] finden sich jedoch zahlreiche Angaben über intermetallische Phasen und ihre Strukturen [Pt03].

Hodgson et al. [Pt06] haben Magnesiumdampf mit Platinmetall unter Wasserstoffatmosphäre umgesetzt und ein sprödes Pulver der ungefähren Zusammensetzung Mg_2Pt erhalten.

Auf dem Wege der gekoppelten Reduktion von Magnesiumoxid mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen haben Bronger und Klemm [Pt04] zwei kubische Strukturen mit 14 bzw. 25 At.% Mg bei 1373K erhalten. Beide Phasen lassen sich als fcc-Strukturen mit einer Fernordnung der Magnesiumatome auffassen, die jeweils ein Achtel bzw. ein Viertel der vorhandenen Gitterplätze besetzen. Die aus acht Untereinheiten der fcc-Struktur vom Platin aufgebaute Elementarzelle der Verbindung $MgPt_7$ ist in Abb. (1-2) dargestellt. Deutlich erkennbar ist, dass alle Magnesiumatome durch mindestens ein Platinatom voneinander getrennt sind.

Ersetzt man ein weiteres Achtel der Platinatome durch Magnesium, so gelangt man zu der Struktur der Phase $MgPt_3$, die damit ebenfalls als fcc-Gitter mit einer Ordnung der Magnesiumatome aufgefasst werden kann. Für den Prototyp dieser Struktur, $AuCu_3$, gibt es bereits zahlreiche Diffusionsuntersuchungen zur Klärung des Platzwechselmechanismus, da auch hier nur eine Sorte Atome ohne Störung der Ordnung der anderen auf ihren Plätzen bewegt werden kann, was zu stark verschiedenen intrinsischen Diffusionskoeffizienten führt .

K. T. Jacob et al. [Pt02] haben an Magnesium-Platin-Legierungen mit Magnesiumgehalten bis 25 At.% zwischen 853K und 1123K EMK-Messungen mit MgF_2 als Festelektrolyt und Ni/NiF_2 als Referenz durchgeführt und die freien Bildungsenthalpien der Phasen $MgPt_7$ und $MgPt_3$ bestimmt. Danach soll die Löslichkeit von Mg in Pt vernachlässigbar sein und die Phase $MgPt_7$ als Strichphase bei 12.5 At.% Mg auftreten. Nach dem von ihnen angegebenen Aktivitätsverlauf, hat $MgPt_3$ keinen Ausdehnungsbereich zur platinreichen Seite hin.

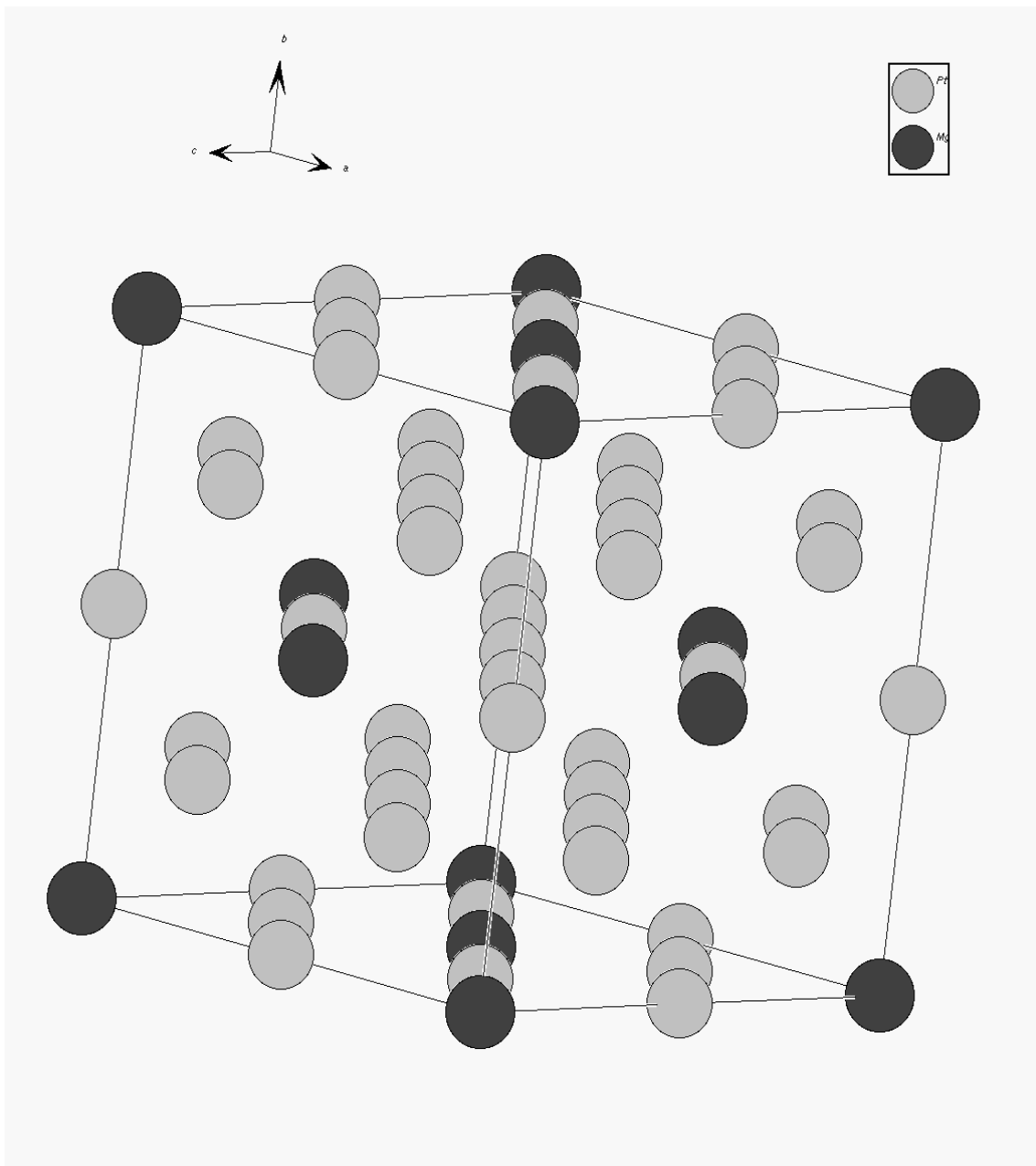


Abbildung 1-2: Kubische Elementarzelle der Verbindung $MgPt_7$ (Überstruktur aus acht fcc-Elementarzellen). Strukturbedingt ist ein Platzwechsel von Magnesium-Atomen nur über die Gitterplätze der Platin-Atome möglich [D41].

Die Struktur der Phase $MgPt_3$ wurde in einer Untersuchung von Stadelmaier und Hardy [Pd03] als tetragonal identifiziert.

R. Ferro et al. [Pt03] haben magnesiumreiche Legierungen bis zu einem Platinegehalt von ca. 30 At.% Pt mit Gefügeanalyse und röntgenographisch untersucht und dabei die zum Palladium-System analoge Phase Mg_6Pt gefunden. Mg_3Pt wird als Strichphase

charakterisiert und in Analogie zum System Mg-Au ein Eutektikum postuliert, das bei 848 K und 92 At.% Mg liegen soll.

Die Löslichkeit von Platin in Magnesium ist von R. Busk [Pd01] im Gegensatz zum Palladium als vernachlässigbar eingestuft worden.

Eine Übersicht der bisher im System Mg-Pt gefundenen Phasen und Strukturen ist in Tab. (1-2) aufgelistet.

Tabelle 1-2: Intermetallische Phasen im System MgPt

Formel	Bez.	At.% Mg	Struktur	Literatur
(Pt)	(Pt)	0-?	Cu	[Pt05]
MgPt ₇		14	Cu	[Pt04]
MgPt ₃	γ	25	AuCu ₃	[Pt04]
MgPt	δ'	50	FeSi	[Pd03]
Mg ₂ Pt	-	≈ 66	-	[Pt06]
Mg ₃ Pt	δ	75	Na ₃ As	[Pt03]
Mg ₆ Pt	ζ	86	Mg ₆ Pd	[Pt03]
(Mg)	(Mg)	100	Mg	[Pt05]

1.2 Mg-Pd-System

Über die Konstitution und die Strukturen der intermetallischen Verbindungen im System Magnesium-Palladium sind bereits zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden. R. Busk [Pd01] hat die Löslichkeit von Palladium in Magnesium untersucht und eine für ein Metall der achten Nebengruppe erhebliche Löslichkeit von ca. 2.6 At.% festgestellt. Die Löslichkeit von Magnesium in Palladium ist von R. Ferro et al. [Pd04] metallographisch und röntgenographisch untersucht worden. Sie kommen zu dem Schluss, dass sich die Löslichkeit oberhalb von etwa 750°C bis ca. 20 At.% Mg erstreckt, darunter je-

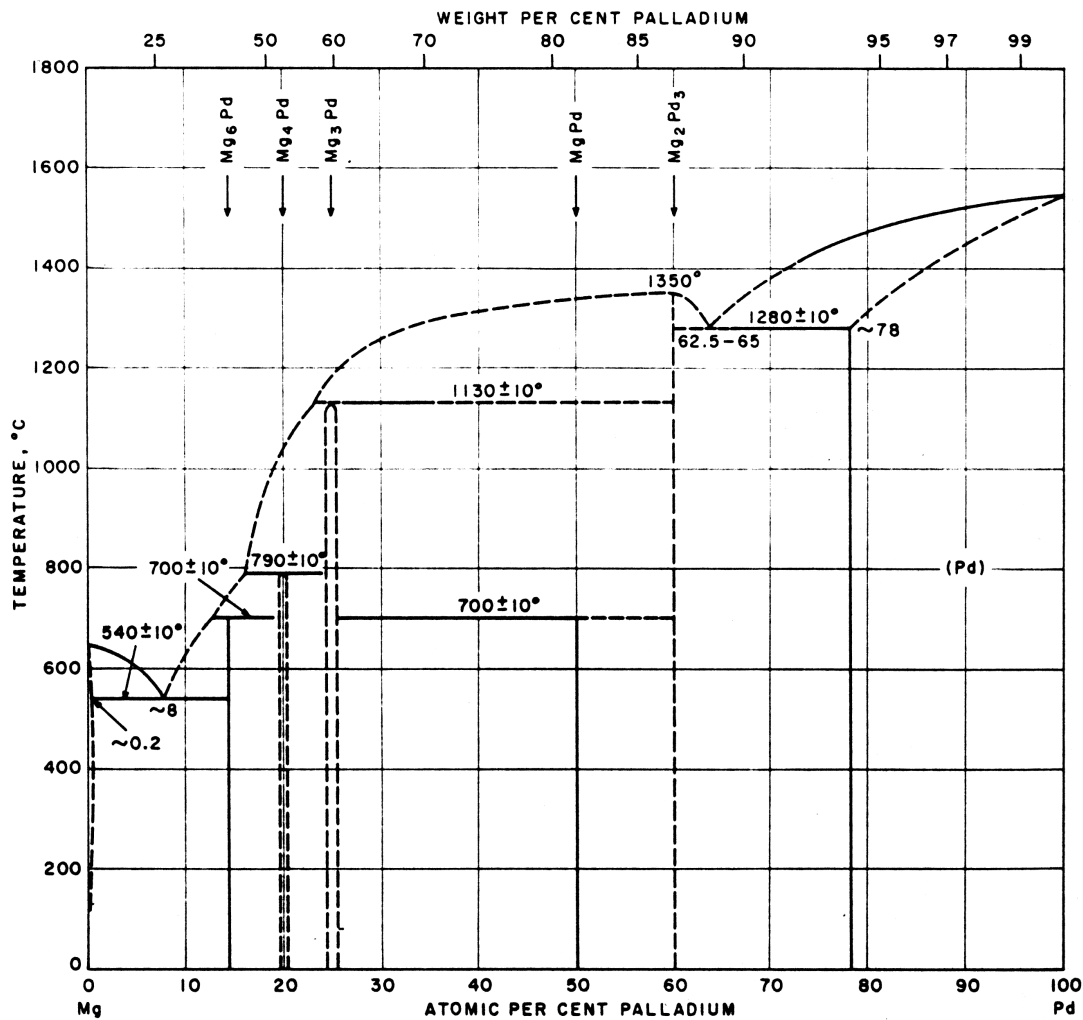


Abbildung 1-3: Phasendiagramm des Systems Mg-Pd nach Shunk mit Daten von Savitsky et al. [Pd06].

doch ein Zerfall in eine intermetallische Phase und fast reines Pd auftritt. Als Nachbarphase wird „ca. MgPd₃“ mit fcc-Struktur angegeben. Das Maximum der Löslichkeit

von Mg in (Pd) tritt nach Ferro bei 1280°C auf. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden die Phasen MgPd_3 , MgPd , Mg_3Pd , $\text{Mg}_{2.7}\text{Pd}$, Mg_4Pd , Mg_6Pd ($\text{Mg}_{5.6-6.8}\text{Pd}$) gefunden. Ähnlich wie bei MgPd_3 wird auch die Zusammensetzung der Phasen MgPd und Mg_6Pd nur grob angegeben und auf einen ausgedehnten Existenzbereich verwiesen. Der β - bzw. β' -Phase kann in etwa die Stöchiometrie MgPd zugeordnet werden. Eine Umwandlungstemperatur ist jedoch nicht bestimmt worden. R. Ferro gibt an, dass bei der genauen nasschemischen Bestimmung der Palladium-Gehalte Probleme auftraten. Eine genaue Bestimmung der palladiumreichen Grenzen des Existenzbereiches der beiden Phasen war nicht möglich. Die angegebenen Zusammensetzungen entsprechen etwa der Phase Mg_2Pd_3 für die β -Phase und MgPd für die β' -Phase, für die CsCl-Struktur ohne Antistrukturatome (im Gegensatz zu der extrem breiten AgMg-Phase [D21]) angegeben wird. Der Existenzbereich der Phase $\text{Mg}_{2.7}\text{Pd}$ wird mit etwa 4 At% angegeben.

Im Rahmen der Untersuchungen von R. Ferro wurde mit Hilfe pyknometrischer Dichtemessungen auch eine Untersuchung des Molvolumens über den gesamten Konzentrationsbereich durchgeführt.

Savitsky und Terekhova [Pd06] haben aufbauend auf den Daten von Ferro und mittels DTA und Mikrohärteuntersuchungen Umwandlungstemperaturen bestimmt und ein Phasendiagramm vorgeschlagen, das in Abb. (1-3) dargestellt ist. Die Existenz der bereits von Ferro gefundenen magnesiumreichen Verbindungen Mg_6Pd , Mg_4Pd , Mg_3Pd wurde von ihnen bestätigt.

Die Phase Mg_2Pd_3 (in zwei Modifikationen) wurde von Savitsky und Terekhova neu gefunden. Die Lage des Eutektikums auf der magnesiumreichen Seite wird mit etwa 92 At.% Mg und einem Schmelzpunkt von 540°C angegeben.

Auf der palladiumreichen Seite des Diagramms wird ein Eutektikum bei 1280°C und etwa 36 At.% Mg angenommen. Die MgPd -Phase zerfällt nach Savitsky und Terekhova oberhalb von 700° in die Mg_2Pd_3 -Phase und Mg_3Pd . Für die Phase Mg_3Pd wird eine Breite von einigen At.% Mg angegeben. Die Struktur der Phase Mg_2Pd_3 konnte von ihnen nicht bestimmt werden. Auch die bei tiefen Temperaturen postulierte MgPd_3 -Phase wurde nicht gefunden. Die von Ferro angegebene Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Magnesium in Palladium blieb unberücksichtigt.

Bei einer Untersuchung von P.I.Kripyakevich et al. [Pd07], wurden die Gitterparame-

ter der Verbindungen Mg_6Pd , Mg_4Pd und MgPd bestimmt. Die Autoren haben zusätzlich eine tetragonale Phase $\text{Pd}_{1,1}\text{Mg}_{0,9}$ gefunden, die auch in den Systemen Pd-Zn und Pd-Cd auftritt. Diese soll bis ca. 1350°C stabil sein. Bei dieser Untersuchung konnte bestätigt werden, dass die Struktur der Verbindung MgPd isotyp mit der CsCl-Struktur ist.

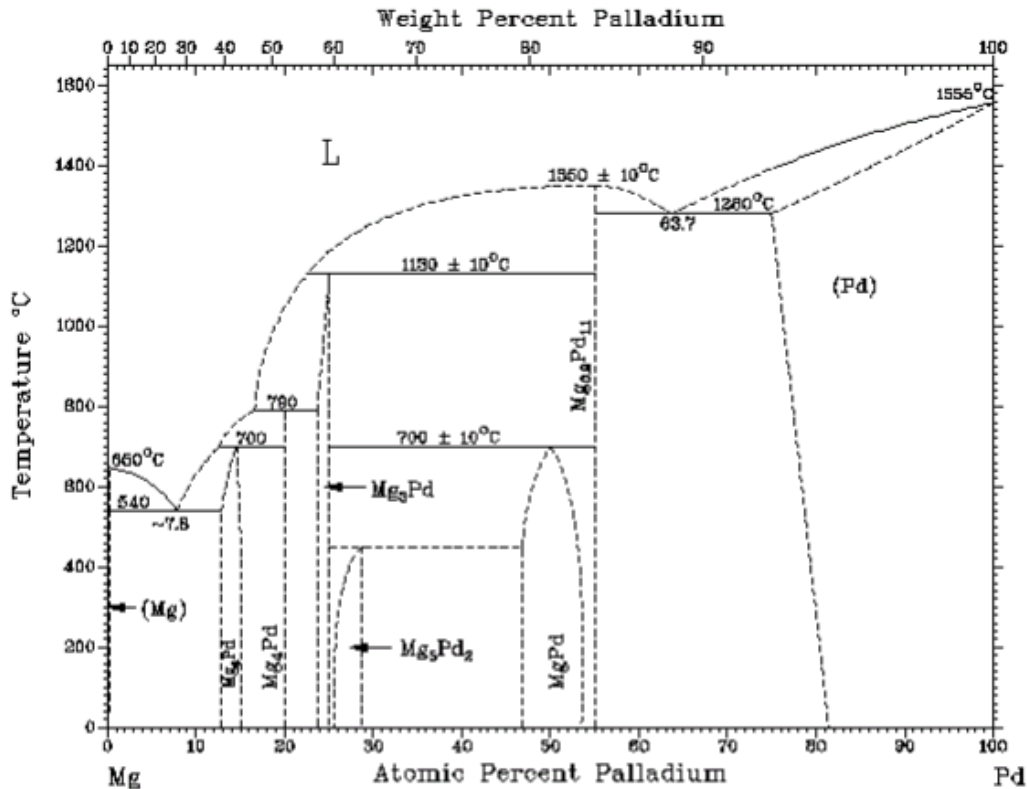


Abbildung 1-4: Phasendiagramm des Systems Mg-Pd nach Massalski [Pd23]

L. Westin [Pd05] hat bei einer Strukturuntersuchung gefunden, dass die von Ferro gefundene Phase $\text{Mg}_{2,7}\text{Pd}$, welche bei Temperaturen unterhalb von 500°C gebildet wird, besser durch die Formel Mg_5Pd_2 beschrieben wird und isotyp mit Co_2Al_5 ist. Er gibt eine merkliche Phasenbreite an und berichtet, dass Mg_5Pd_2 im Gleichgewicht mit den Nachbarphasen Mg_3Pd und MgPd steht.

H. Stadelmaier und W. Hardy [Pd03] haben im Rahmen einer Untersuchung über ternäre Carbide gefunden, dass die Phase MgPd eine Cäsiumchloridstruktur annimmt und damit isotyp zu der breiten Phase AgMg ist. Sie berichten über zwei weitere palladiumreiche Phasen, deren Zusammensetzung und Struktur sie jedoch nicht bestimmen konnten.

Für die bereits von Ferro gefundene Phase Mg_6Pd hat S. Samson [Pd29] die Struktur be-

stimmt und einen komplexen kubischen Prototyp gefunden.

Aufbauend auf diesen Daten ist von Nayeb-Hashemi und Clark [Pd27] ein überarbeiteter Vorschlag für das Phasendiagramm erstellt worden (s. Abb. (1-4)), der sich in dem Standardwerk Massalski [Pd23] wiederfindet. Da die Existenz der Phase MgPd_3 den Autoren nicht hinreichend gesichert schien, ist sie unberücksichtigt geblieben. Aus analogen Überlegungen wurde die Phase $\text{Mg}_{0,9}\text{Pd}_{1,1}$ zugunsten der Phase Mg_2Pd_3 in das Diagramm aufgenommen.

Wannek und Harbrecht [Pd28] haben bei 500°C palladiumreiche Mg-Pd-Legierungen iodkatalysiert hergestellt und dabei die Verbindungen MgPd_3 , MgPd_2 , Mg_3Pd_5 gefunden und thermoanalytisch sowie mit Hilfe von Pulverdiffraktogrammen charakterisiert (s. Tab. (1-3)). Bis zu einer Temperatur von 628°C ist demnach die Phase MgPd_2 stabil, die dann peritektoid in MgPd_3 und MgPd zerfällt. Oberhalb von 704°C zerfällt MgPd_3 ebenfalls peritektoid in MgPd und die feste Lösung von Mg in Pd. Die Phase Mg_3Pd_5 wurde als Zwischenprodukt der Reaktion zu MgPd_2 bei 600°C gefunden und wird als metastabil eingestuft.

Tabelle 1-3: Strukturdaten von palladiumreichen Phasen nach Wannek et al. [Pd28]

Formel	a/Å	b/Å	c/Å	Zellvolumen /Å³	Molvolumen /cm³	Raumgruppe
(Pd)	3.9190	-	-	60.19	9.06	Fm $\bar{3}m$
MgPd_2	5.4421	4.1673	8.0129	181.72	27.36	Pnma
Mg_3Pd_5	5.427	10.588	4.130	237.05	71.39	Pbam
MgPd_3	3.9226	-	15.6527	240.84	36.27	I4/mmm

K.T. Jakob et al. [Pd02] haben Legierungen aus Mg und Pd durch Beladungsreaktionen bei 1200° bzw. 1400°C hergestellt und daraus die Aktivitäten bei niedrigen Magnesiumgehalten (bis 0.5 At.% Mg) bestimmt und eine bemerkenswert große Aktivitätserniedrigung gefunden. Für die von ihnen untersuchten Gehalte und Temperaturen geben sie auch die freien Exzessenthalpien an.

Auch L. Chamberlain et al. [Pd09] haben die Aktivitäten von Mg in Pd bei kleinen Gehalten an Magnesium über Oxidgleichgewichte bestimmt. Für 1200° und 1400°C

geben sie die Aktivitätswerte von 0.1 bis 1.5 At.% Mg an.

J. Gegner und A. Weible [Pd08] haben die interne Oxidation von Mg-Pd-Legierungen untersucht und den chemischen Diffusionskoeffizienten von Mg in Pd mit Hilfe der Sauerstoffdiffusion während der Oxidation zu $5 \cdot 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$ bei 1273K abgeschätzt. Dieser Wert ist ca. drei Größenordnungen kleiner als der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff bei dieser Temperatur ([D06], [Pd08]).

Tabelle 1-4: In der Literatur aufgeführte intermetallische Phasen im System MgPd

Formel	Bezeichnung	At.% Mg	Struktur	Literatur
(Pd)	(Pd)	0-20	Pd	[Pt05]
MgPd ₃	β	25	Al ₃ Zr	[Pd28]
MgPd ₂	-	33	Co ₂ Si	[Pd28]
Mg ₃ Pd ₅	-	37	Ge ₃ Rh ₅	[Pd28]
Mg _{0.9} Pd _{1.1}	γ	45	AuCu	[Pd07]
MgPd	δ	50	CsCl	[Pd04]
Mg ₅ Pd ₂	ϵ	71	Co ₂ Al ₅	[Pd05]
Mg ₃ Pd	ζ	75	Na ₃ As	[Pd04]
Mg ₄ Pd	-	80	-	[Pd04]
Mg ₆ Pd	ξ	86	Mg ₆ Pd	[Pd04]
(Mg)	(Mg)	98-100	Mg	[Pt05]

Tab. (1-4) zeigt die bisher im binären System Mg-Pd gefundenen intermetallischen Verbindungen und ihre Gehalte bzw. Strukturprototypen. Die Bezeichnungen wurden analog zu Ferro et al. [Pd04] gewählt. Die von Wannek et. al. gefundene Phase Mg₃Pd₅ wurde als metastabiles Zwischenprodukt bei der Bildung von MgPd₂ identifiziert. Es wurde jedoch kein Temperaturbereich gefunden, in dem diese Phase stabil ist. Oberhalb von 977K gibt es widersprüchliche Angaben über diejenige Phase, die mit der festen Lösung im Gleichgewicht steht. Während Savitsky et al. hier vom Gleichgewicht mit MgPd₃ sprechen, soll nach Wannek et al. keine weitere tetragonale Phase zwischen (Pd) und MgPd existieren.

Am System Mg-Pd wurden EMK-Messungen zur Ermittlung der Mg-Aktivitäten, sowie Röntgen- und Mikrosondenuntersuchungen zur Aufklärung der Phasenverhältnisse im

Bereich der festen Lösung durchgeführt. Aus den erhaltenen Aktivitäten wurde ein vollständiger Satz thermodynamischer Funktionen im untersuchten Konzentrationsbereich erstellt.

Die in der vorliegenden Arbeit am System Mg-Pt durchgeführten Untersuchungen dienten der Überprüfung der Mg-Aktivitäten bis zu einem Gehalt von 50 At.% Mg, sowie der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Mg in der festen Lösung von Pt. Zur Aufklärung der Phasenverhältnisse wurden zusätzlich Mikrosondenuntersuchungen an beladenen Pt-Proben durchgeführt.

2 Theoretischer Teil

2.1 Thermodynamik

2.1.1 Grundlagen

Zur Beschreibung des thermodynamischen Zustands eines Systems ist die Kenntnis der integralen Zustandsfunktionen G (freie Enthalpie), H (Enthalpie) und S (Entropie) erforderlich. In einem Mehrkomponentensystem ist die molare freie Enthalpie definiert als die Summe der chemischen Potentiale μ_i der einzelnen Komponenten:

$$G_m = \sum_i x_i \cdot \mu_i \quad , \quad (2.1)$$

wobei mit x_i hier die Molenbrüche bezeichnet sind. Die Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Potentiale ist gegeben durch:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad . \quad (2.2)$$

Die Aktivität der Komponente i in der Mischung wird durch das Produkt aus dem Molenbruch x_i und dem Aktivitätskoeffizienten f_i , der die Abweichung vom idealen Verhalten beschreibt, angegeben:

$$a_i = f_i \cdot x_i \quad . \quad (2.3)$$

In Substitutionsgitterlegierungen wird f_i auf den reinen Stoff normiert:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} f_i = 1 \quad \lim_{x_i \rightarrow 1} \mu_i = \mu_i^o \quad .$$

Für ideales Verhalten der Komponente i gilt das Raoult'sche Gesetz:

$$a_i = x_i \quad . \quad (2.4)$$

Die Differenz wird als relative, partielle freie Enthalpie bezeichnet:

$$\Delta \bar{G}_i = \mu_i - \mu_i^o = RT \ln a_i \quad . \quad (2.5)$$

Entsprechend Gl. (2.3) lässt sich die relative, partielle freie Enthalpie in einen idealen und einen Exzessanteil aufteilen:

$$\Delta \bar{G}_i = \Delta \bar{G}_i^{id} + \Delta \bar{G}_i^E \quad , \quad (2.6)$$

$$\Delta \bar{G}_i = RT \ln x_i + RT \ln f_i \quad . \quad (2.7)$$

Der zweite Summand, die relative, partielle freie Exzessenthalpie $\Delta \bar{G}_i^E$ gibt die Abweichungen der Komponente i vom idealen Verhalten wieder.

Die Festlegung der relativen, integralen, freien Exzessenthalpie ΔG^E erfordert die Kenntnis der relativen, partiellen, freien Exzessenthalpien aller Komponenten:

$$\Delta G^E = \sum_i x_i \cdot \Delta \bar{G}_i^E \quad (2.8)$$

Häufig sind jedoch nur die partiellen Größen einer Komponente experimentell zugänglich. In binären Systemen kann mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Gleichung

$$\sum_i x_i \cdot d \Delta \bar{G}_i^E = 0 \quad (2.9)$$

die partielle Größe der zweiten Komponente bestimmt werden. Da bei den in dieser Arbeit durchgeführten EMK-Messungen nur die relative, partielle, freie Enthalpie der unedleren Komponente (Mg) zugänglich war, musste die der Edelmetallkomponente über die Integration der Gibbs-Duhem-Gleichung errechnet werden:

$$\Delta \bar{G}_1^E = - \int_0^x \left(\frac{x_2}{(1-x_2)} \right) \cdot \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_2^E}{\partial x_2} \right) dx_2 \quad (2.10)$$

Nach C. Wagner [M09] kann zur Auswertung dieses Integrals der folgende Ausdruck herangezogen werden:

$$\Delta \bar{G}_1^E = - \frac{x_2}{(1-x_2)} \cdot \Delta \bar{G}_2^E(x_2) + \int_0^x \frac{\Delta \bar{G}_2^E}{(1-x_2)^2} dx_2 \quad (2.11)$$

Die relative, integrale freie Exzessenthalpie ΔG^E ergibt sich dann aus der Beziehung:

$$\Delta G^E = \sum_i x_i \cdot \Delta \bar{G}_i^E = (1-x_2) \cdot \Delta \bar{G}_1^E + x_2 \cdot \Delta \bar{G}_2^E \quad (2.12)$$

Einsetzen von Gl. (2.11) in Gl. (2.12) ergibt:

$$\Delta G^E = (1-x_2) \cdot \int_0^x \frac{\Delta \bar{G}_2^E}{(1-x_2)^2} dx_2 \quad (2.13)$$

Die Integration über Zweiphasengebiete wird mit der partiellen, freien Enthalpie durchgeführt, da Exzessgrößen in Zweiphasengebieten nicht definiert sind. Für die Integration über ein Zweiphasengebiet in dem die Komponente 2 die koexistierenden

Phasen mit den Molenbrüchen x' und x'' hat, erhält man mit Gl. (2.13) als Ausdruck für die integrale Größe:

$$\Delta G(x''_2) = (1-x''_2) \cdot \left[\int_0^{x'_2} \frac{\Delta \bar{G}_2}{(1-x_2)^2} dx_2 + \int_{x'_2}^{x''_2} \frac{\Delta \bar{G}_2}{(1-x_2)^2} dx_2 \right] . \quad (2.14)$$

Bei gegebener Temperatur ist die Aktivität in Zweiphasengebieten konstant und damit auch die relative partielle freie Enthalpie. Aus Gl. (2.14) ergibt sich dann:

$$\Delta G(x''_2) = \frac{(1-x''_2)}{(1-x'_2)} \Delta G(x'_2) + \frac{(x''_2-x'_2)}{(1-x'_2)} \Delta \bar{G}_2(x''_2) . \quad (2.15)$$

Damit lässt sich, ausgehend von $x' = 0$, die integrale Größe über den gesamten Bereich des Molenbruchs bestimmen.

Über die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie ist die Entropie

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{p, n_i} \quad (2.16)$$

zugänglich. Über die Gibbs-Helmholtz-Beziehung ist dann auch die relative Enthalpie bestimmbar:

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S . \quad (2.17)$$

Die relativen Größen ΔG , ΔH , ΔS geben die Differenz zwischen den aktuellen thermodynamischen Größen und einem mechanischen Gemenge der einzelnen Komponenten gleicher Mengenverhältnisse wieder. Sie werden deshalb auch als Mischungs- oder Bildungsfunktionen bezeichnet:

$$\Delta G = \sum_i x_i \cdot \mu_i = \sum_i x_i \cdot \mu_i^0 + RT \cdot \sum_i \ln a_i . \quad (2.18)$$

Der erste Term beschreibt das mechanische Gemenge der zweite die Mischungs-funktionen, die dann wie oben beschrieben in Exzessanteil und Idealanteil aufgeteilt werden können.

2.1.2 Modellvorstellungen zur Legierungsbildung

Für das Verständnis der Legierungsbildung haben sich Platin- und Palladium-Le-gierungen in zahlreichen Arbeiten als Modellsysteme bewährt ([M01], [M02], [M05] -

[M08]).

Bei der Legierungsbildung treten im Wesentlichen zwei Effekte auf, die in erster Näherung als unabhängig angesehen werden können:

- eine Verzerrung des Wirtsmetallgitters beim Einbau von Fremdatomen
- elektronische Wechselwirkungen bei der Legierungsbildung

Der Verzerrungsbeitrag in Substitutionsgitterlegierungen wird hervorgerufen durch den Größenunterschied der Legierungspartner. Die beim Einbau ins Wirtsgitter auftretende Verzerrung leistet stets einen positiven Beitrag zum Exzesspotential und hemmt damit die Legierungsbildung.

Die elektronischen Wechselwirkungen können bei diesen Systemen dem aus Suszeptibilitätsmessungen gewonnenen Befund zugeschrieben werden, dass die unedle Komponente dem Pd und Pt gegenüber als Elektronendonator wirkt [M05].

Da der Elektronenübertritt in tieferliegende Zustände erfolgt, liefert er einen exothermen Beitrag zur Mischungsenthalpie und begünstigt die Legierungsbildung.

In Platin- und Palladiumlegierungen wird die Größe der Mischungseffekte fast ausschließlich durch die Lage der Fermi-Energie und die Wertigkeit des zulegierten Metalls bestimmt.

Sieht man die beiden Mischungseffekte in erster Näherung als unabhängig an, kann das Exzesspotential der Komponente i als Summe eines Verzerrungsbeitrags (Index: d) und eines elektronischen Beitrags (Index: e) dargestellt werden:

$$\Delta \bar{G}_i^E = \Delta \bar{G}_i^{Ed} + \Delta \bar{G}_i^{Ee} \quad (2.19)$$

Um die für die Aufteilung des Exzesspotentials notwendige Information zu erhalten, sind vielfach elastische und statistische Modelle herangezogen worden, die im Folgenden beschrieben werden sollen.

2.1.3 Das statistische Modell

Beim Einbau von Fremdatomen i in das Wirtsgitter kommt es zu einer Verzerrung des Gitters, die über mehrere Atomabstände hinweg wirksam ist.

Dies ist in Abb. (2-1) für eine Gitteraufweitung grob vereinfacht dargestellt. Die für diese Deformation notwendige Energie E_L wird als „Lochbildungsenergie“ be-

zeichnet [M01], [M02]. Werden mehr Fremdatome in direkter Nachbarschaft angeordnet so sinkt die Lochbildungsenergie pro Atom. Wie in Abb. (2-1) dargestellt, wird die pro Teilchen notwendige Verzerrung kleiner. Die Differenz zwischen den Energiebeiträgen der Lochbildungsenergie mit einem und zwei Teilchen wird Paarwechselwirkungs- oder Assoziationsenergie genannt.

Die quasichemische Näherung [M10], [M11] wird als statistisches Modell zur Berechnung des Dilatationsanteils verwendet. In diese Näherung geht die Wechselwirkungsenergie w als anpassbarer Parameter ein [M04]:

$$\Delta \bar{G}_i^{Ed} - \Delta \bar{G}_w^{Ed} = -\frac{z}{2}w + z \cdot RT \cdot \ln \left(\frac{2 - 2x_i}{1 + \beta - 2x_i} \right) \quad (2.20)$$

$$\beta = \sqrt{1 - 4x_i \cdot (1 - x_i) \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-w}{RT}\right) \right)} \quad (2.21)$$

wobei z die Anzahl der nächsten Nachbarn des Fremdatomes bedeutet (für kfz-Gitter: 12).

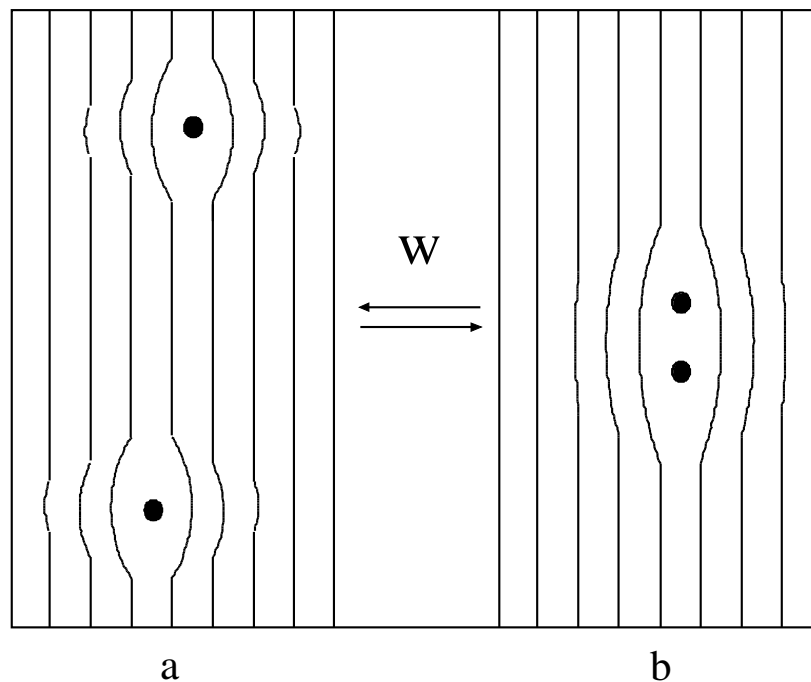


Abbildung 2-1: Gitterverzerrung beim Einbau von Fremtteilchen

Im Rahmen dieser Näherung geht man von der vereinfachenden Annahme aus, dass die Wechselwirkungen eines Gitterteilchens mit seinen z nächsten Nachbarn gleich groß und additiv sind, während die Wechselwirkungen mit den übernächsten Nachbarn bereits vernachlässigbar sind (s. Abb. (2-1)).

Durch die spezielle Bandstruktur der Platinmetalle (s. Abb. (2-2)) bedingt, steigt beim Zulegieren von Elektronendonatoren zu Palladium oder Platin der elektronische Anteil des Exzesspotentials bei kleinen Konzentrationen der gelösten Komponente zunächst nur wenig an. Daher kann bei diesen Systemen die Anfangssteigung des gesamten Exzesspotentials auf der platinmetallreichen Seite mit dem Anstieg des elastischen Anteils identifiziert und zur Festlegung des Wechselwirkungsparameters herangezogen werden. Im Grenzfall der unendlich verdünnten Lösung ($x_i = 0$) erhält man aus Gl. (2.20):

$$\Delta \bar{G}_i^{Ed} (x_i = 0) = -\frac{zW}{2} . \quad (2.22)$$

Wenn $\Delta \bar{G}_i^{Ed} (x_i = 0)$ bekannt ist, kann der Wechselwirkungsparameter nach Gl. (2.22) berechnet werden.

2.1.4 Das elastische Modell

Zur Berechnung der Verzerrungsenergien bei unendlicher Verdünnung ($x_{Mg} = 0$) wurde ein elastisches Gittermodell ([M04], [M05]) herangezogen, das auf Ansätzen von Heumann [M12], Lawson [M13] und Seigle et al. [M14] beruht.

Bei der Anwendung des elastischen Modells wird der Verzerrungsanteil des Exzesspotentials mit der Volumenarbeit identifiziert, die für die Gitteraufweitung oder -kontraktion der Wirtsmatrix aufgebracht werden muss:

$$\Delta \bar{G}_i^{Ed} (x_i = 0) = -\int_{V_w}^{\bar{V}_i} p dV \quad (2.23)$$

Die Integrationsgrenzen sind hier das Volumen des Wirtsmetalls V_w und das partielle Molvolumen der Fremdatome \bar{V}_i .

Der für die Gitterdeformation erforderliche Druck p ergibt sich aus der isothermen Kompressibilität K_w des Wirtsmetalls:

$$K_w = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V_i}{\partial p} \right) . \quad (2.24)$$

Nach Umformen und Integrieren gelangt man zu:

$$p = -\frac{1}{K_w} \cdot \ln \left(\frac{\bar{V}_i}{V_w} \right) . \quad (2.25)$$

Führt man $\bar{V}_i = V_w + \Delta V$ ein, so kann für:

$$\frac{\Delta V}{V_w} \ll 1 \quad (2.26)$$

der Druck p in eine Reihe entwickelt werden:

$$p = -\frac{1}{K_w} \cdot \left[\left(\frac{\bar{V}_i}{V_w} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{\bar{V}_i}{V_w} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\bar{V}_i}{V_w} \right)^3 \dots \right] . \quad (2.27)$$

Durch Einsetzen von Gl. (2.27) in Gl. (2.23) erhält man unter Vernachlässigung der Druckabhängigkeit der Kompressibilität nach der Integration:

$$\Delta \bar{G}_i^{Ed} (x_i=0) = \frac{(\bar{V}_i - V_w)^2}{2K_w V_w} \cdot \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\bar{V}_i - V_w}{V_w} \right) + \frac{1}{6} \left(\frac{\bar{V}_i - V_w}{V_w} \right)^2 \dots \right] . \quad (2.28)$$

Bei kleinen Volumenunterschieden können die Terme höherer Ordnung vernachlässigt werden:

$$\Delta \bar{G}_i^{Ed} (x_i=0) = \frac{(\bar{V}_i - V_w)^2}{2K_w V_w} . \quad (2.29)$$

Da in diese Gleichung die Volumendifferenz quadratisch eingeht, führen betragsmäßig gleiche Gitteraufweitungen bzw. -kontraktionen zum gleichen Dilatationsanteil. Aus Gl. (2.29) lässt sich ablesen, dass

- die Tendenz zur Bildung von Substitutionsgitterlegierungen mit zunehmender Volumendifferenz abnimmt
- der Dilatationsanteil umgekehrt proportional zur Kompressibilität ist, d.h., eine Legierung ist um so leichter durch ein Fremdmittel zu deformieren, je größer die Kompressibilität ist.

Bei der Anwendung dieses Modells auf Palladium- und Platin-Legierungen [M15] hat sich gezeigt, dass eine gute Übereinstimmung nur gewährleistet ist, wenn für die relative

Volumendifferenz gilt:

$$\frac{\bar{V}_i - V_w}{V_w} = \frac{\Delta V}{V_w} < 0.1 \quad . \quad (2.30)$$

Andernfalls muss bei der Integration der Gl. (2.23) die Druckabhängigkeit der Kompressibilität berücksichtigt werden.

Dies kann über den Elastizitätsmodul erfolgen: Nach Murnaghan [M16] ist der Elastizitätsmodul B_w als reziproke Kompressibilität definiert dessen Druckabhängigkeit durch folgende Gleichung dargestellt werden kann:

$$B_w = \frac{1}{K_w} = B_w^o + b_w \cdot p \quad . \quad (2.31)$$

b_w beinhaltet den druckabhängigen Term des Elastizitätsmoduls:

$$b_w = \left(\frac{dB_w}{dp} \right)_T \quad . \quad (2.32)$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Definitionsgleichung der Kompressibilität (Gl. (2.24)) ein, erhält man für den Druck p :

$$p = \frac{B_w^o}{b_w} \left[\left(\frac{\bar{V}_i}{V_w} \right)^{-b_w} - 1 \right] \quad (2.33)$$

und mit Gl. (2.28):

$$\Delta \bar{G}_i^{Ed} (x_i = 0) = \frac{B_w^o}{b_w} (\bar{V}_i - V_w) + \frac{B_w^o V_w}{b_w (1 - b_w)} \left[1 - \left(\frac{\bar{V}_i}{V_w} \right)^{1 - b_w} \right] \quad (2.34)$$

Wenn die Bedingung (2.26) erfüllt ist, kann dieser Ausdruck in eine Reihe entwickelt werden:

$$\Delta \bar{G}_i^{Ed} = \frac{(\bar{V}_i - V_w)^2}{2 K_w V_w} \cdot \dots \left[1 - \frac{1 + b_w}{3} \left(\frac{\bar{V}_i - V_w}{V_w} \right) + \frac{(1 - b_w)(2 + b_w)}{12} \left(\frac{\bar{V}_i - V_w}{V_w} \right)^2 \dots \right] \quad (2.35)$$

Für kleine Volumendifferenzen ΔV ergibt sich hieraus die schon mit Gl. (2.29) eingeführte harmonische Näherung. Die höheren Terme geben dementsprechend die Anharmonizität der Wechselwirkung wieder.

Für das in dieser Arbeit untersuchte Legierungssystem Mg-Pt, konnte die harmonische Näherung eingesetzt werden, da die Bedingung nach Gl. (2.26) gut erfüllt ist (s. [Pd28] bzw. [Pt04]). Für das System Mg-Pd liegen die Größenunterschiede jedoch nur sehr knapp unter 10%, so dass hier auf die anharmonische Näherung zurückgegriffen wurde, um die nach dem harmonischen Ansatz erhaltenen Werte zu korrigieren.

2.1.5 Der elektronische Anteil

Der elektronische Beitrag zur Legierungsbildung wird wesentlich durch die Bandstruktur der beteiligten Metalle bestimmt. Bei Palladium und Platin überlappen das 4d- bzw. 5d-Band mit dem 5s- respektive 6s-Band. Daher können Elektronen aus dem d-Band in Zustände des s-Bandes übergehen. Durch diese Elektronenübergänge entstehen bei beiden Metallen Lücken im d-Band.

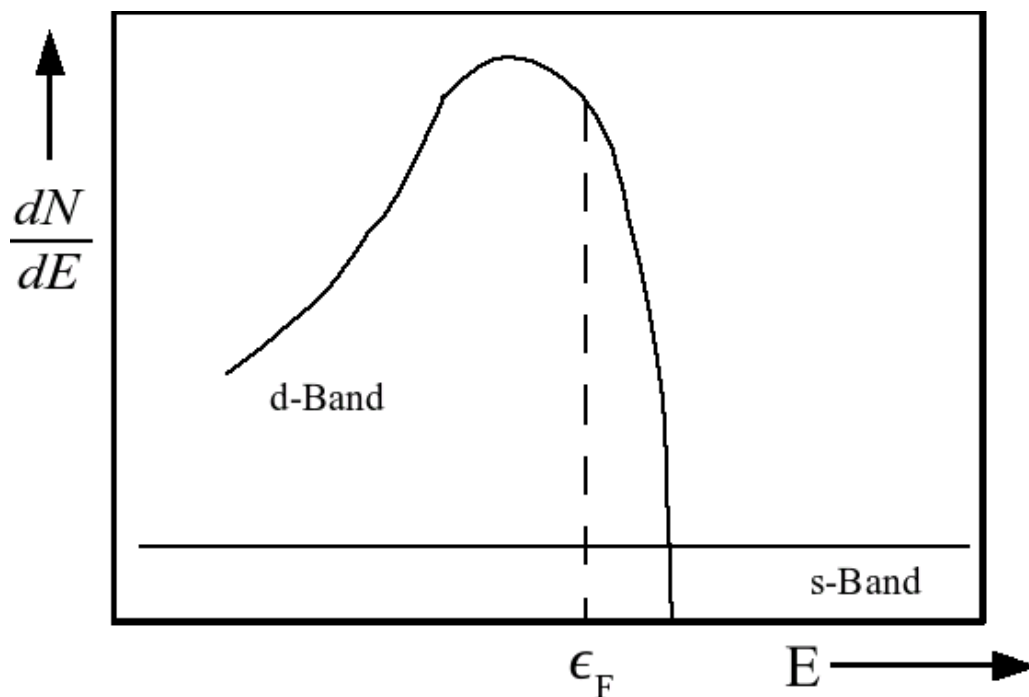


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Zustandsdichte für Platinmetalle

Wie in Abb. (2-2) dargestellt, ergibt sich durch die Überlappung der Bänder eine hohe Zustandsdichte am Fermi-Niveau ϵ_F .

Dies hat zur Folge, dass beim Zulegieren von unedlen Metallen, die als Elektronendonatoren wirken, die Fermi-Energie zunächst nur geringfügig ansteigt. Erst nach der Auffüllung des d-Bandes steigt das Fermi-Niveau rasch mit zunehmender Elektronen-

konzentration an, da das s-Band nur eine sehr geringe Zustandsdichte aufweist. Die Bandstruktur bestimmt daher in charakteristischer Weise den Verlauf des elektronischen Exzesspotentials; insbesondere ist hiermit auch begründet, dass man die Anfangssteigung des Exzesspotentials mit dem Anstieg des Dilatationsbeitrages (s. S. 18) in erster Näherung identifizieren kann.

Der Übergang von Valenzelektronen der Fremdmetalle in die Bänder der Wirtsmetalle konnte an zahlreichen Platin- [M17] und Palladiumlegierungen [Pt07] über die paramagnetische Suszeptibilität nachgewiesen werden. Die Suszeptibilitätsdaten zahlreicher Platin- bzw. Palladium-Legierungen lassen sich -als Funktion der Valenzelektronenkonzentration $(x_i \cdot z_i)$ dargestellt- durch eine einheitliche Kurve wiedergeben, wobei die Elektronendonatoren eine ihrer Wertigkeit entsprechende Zahl von Elektronen abgeben.

Für den Sonderfall der unendlich verdünnten Lösung kann der elektronische Beitrag zum Exzesspotential abgeschätzt werden:

Bei unendlicher Verdünnung treten die Elektronen von dem Fermi-Niveau der Donatoren zum Fermi-Niveau des Wirtsmetalles über. Der aus diesem Elektronentransfer resultierende Bindungsbeitrag ist daher proportional zur Differenz der Fermi-Niveaus anzusetzen:

$$\Delta \bar{G}_i^{Ee}(x_i=0) = z_i^{eff} \cdot (\epsilon_{F,w} - \epsilon_{F,i}) , \quad (2.36)$$

$\epsilon_{i,w}$: Fermi-Energie der Fremdatome bzw. des Wirtsmetalles

z_i^{eff} : effektive Anzahl der Valenzelektronen der unedlen Komponente.

Als Maß für die Fermi-Niveaus haben sich die Elektronenaustrittspotentiale bewährt [Pt07]. Sie werden daher zur Abschätzung des elektronischen Beitrags zum Exzesspotential herangezogen.

2.2 Miedema Modell

Zur Abschätzung der Bildungsenthalpien binärer Legierungen ist von Miedema et al. [M32], [M31] ein semiempirischer Ansatz entwickelt worden. Das Modell benutzt die Differenz der Elektronendichten der reinen Komponenten A und B zur Bestimmung des positiven Beitrags zur Legierungsbildung (Ladungstransfer) und die Differenz der Elektronenaustrittspotentiale als Maß für den negativen Beitrag. Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung:

$$\Delta H = f(c_A^S) \cdot g(c_A) \cdot \left[-P \cdot (\Delta \Phi)^2 + Q \cdot (\Delta n_{WS})^{2/3} - R \right] \quad (2.37)$$

mit

$f(c_A^S)$	Funktion der Oberflächenkonzentrationen c_A^S bzw. c_B^S
$g(c_A)$	Funktion der atomaren Konzentrationen c_A bzw. c_B , um die Umgebung von A-Atomen mit B-Atomen und umgekehrt zu beschreiben.
P, Q, R	empirische Konstanten
$\Delta \Phi$	Differenz der Elektronenaustrittspotentiale
Δn_{WS}	Differenz der Elektronendichten der Legierungspartner an der Grenze der Wigner-Seitz-Zelle

Gl. (2.37) beruht auf dem Konzept der Wigner-Seitz-Zelle für ein Metallatom ohne Volumenänderung. Die Annahme gleicher Volumina für beide Legierungskomponenten führt dazu, dass die berechneten Werte der Mischungsenthalpien symmetrisch zu $x_i = 0$ sind.

Mit Hilfe zahlreicher bereits vorliegender Daten über die Mischungsenthalpien binärer Legierungen war es Miedema und Niessen [M30] möglich, die drei empirischen Parameter P, Q und R so anzupassen, dass das Modell für die Bestimmung der Mischungsenthalpien unbekannter Systeme eingesetzt werden kann.

2.3 Diffusion in binären Systemen

Bei diffusivem Kontakt zweier Metalle lassen sich prinzipiell zwei Fälle unterscheiden:

- a) die Probe bleibt während des Diffusionsprozesses einphasig
- b) während der Diffusion treten mehrere Phasen auf

Da im Rahmen dieser Arbeit beide Fälle auftraten und die für den zweiten Fall notwendigen Grundlagen auf denen für den ersten aufbauen, wird im Folgenden die Theorie für die Diffusion innerhalb einer Phase skizziert und dann von der Interdiffusion bzw. Multiphasendiffusion zu den Platzwechselmechanismen übergeleitet.

2.3.1 Interdiffusion

Die Diffusionsgesetze verknüpfen den Diffusionsstrom einer Substanz mit dem Konzentrationsgradienten, der ihn hervorruft. Man definiert dabei den Diffusionsfluss j_A , als die Menge des Diffusionsstroms der Komponente A einer Mischung, die pro Zeiteinheit durch eine Bezugsfläche senkrecht hindurchtritt. Mit der Koordinate x senkrecht zu dieser Bezugsfläche, der Konzentration c_A (Substanzmenge A pro Volumeneinheit) und dem Diffusionskoeffizienten D als Proportionalitätskonstante lautet das erste Ficksche Gesetz:

$$j_A = -D \cdot \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right) . \quad (2.38)$$

Betrachtet man ein binäres System aus den Komponenten A und B bei konstantem Druck p und konstanter Temperatur T , so muss die Gesamtzahl der Teilchen unabhängig vom Ort x sein. Es gilt also:

$$\frac{\partial (c_A + c_B)}{\partial x} = \frac{\partial c_A}{\partial x} + \frac{\partial c_B}{\partial x} = 0 . \quad (2.39)$$

Für die Summe der Teilchenflüsse beider Komponenten muss gelten:

$$j_A + j_B = 0 . \quad (2.40)$$

Aus diesen Gleichungen folgt, dass der nach:

$$j_B = -D \cdot \left(\frac{\partial c_B}{\partial x} \right) \quad (2.41)$$

mit dem Teilchenfluss der zweiten Komponente B definierte Diffusionskoeffizient D mit dem in Gl. (2.38) eingeführten identisch sein muss. Er wird daher auch als gemeinsamer Diffusionskoeffizient oder Interdiffusionskoeffizient bezeichnet. Zur Unterscheidung von anderen Diffusionskoeffizienten wird er mit \tilde{D} bezeichnet.

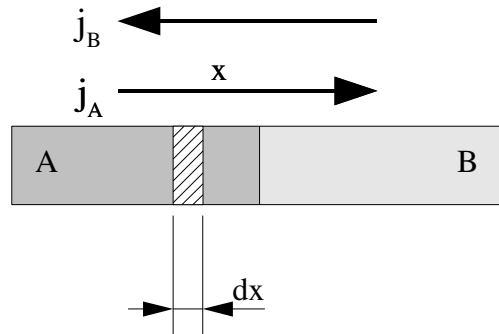


Abbildung 2-3: Schematischer Aufbau eines Diffusionspaares

Für experimentelle Auswertungen ist das erste Ficksche Gesetz wegen der Forderung nach stationären Konzentrationsgradienten nur schlecht geeignet, so dass man zu zeitlich veränderlichen Konzentrationen $(\partial c_A / \partial t)$ übergeht. Betrachtet man ein Volumenelement zwischen x und $x + dx$ (s. Abb. (2-3)) mit der Einheitsfläche als Querschnitt, so muss die Konzentrationsänderung gleich der Differenz der pro Zeiteinheit hinein- bzw. hinausdiffundierenden Teilchen dieses Volumens (dx) sein:

$$\left(\frac{\partial c_A}{\partial t} \right) = \frac{1}{dx} \cdot [j_A(x) - j_A(x + dx)] \quad (2.42)$$

Es gilt jedoch auch:

$$j_A(x + dx) = j_A(x) + \left(\frac{\partial j_A}{\partial x} \right) \cdot dx \quad (2.43)$$

Durch Einsetzen von Gl. (2.43) und Gl. (2.38) in Gl. (2.42) gelangt man zum zweiten Fickschen Gesetz:

$$\left(\frac{\partial c_A}{\partial t} \right) = \left(\frac{\partial j_A}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right) \right) \quad (2.44)$$

Wenn der Diffusionskoeffizient unabhängig von der Konzentration und damit auch dem

Ort ist, vereinfacht sich das zweite Ficksche Gesetz:

$$\left(\frac{\partial c_A}{\partial t}\right) = \tilde{D} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2}\right) . \quad (2.45)$$

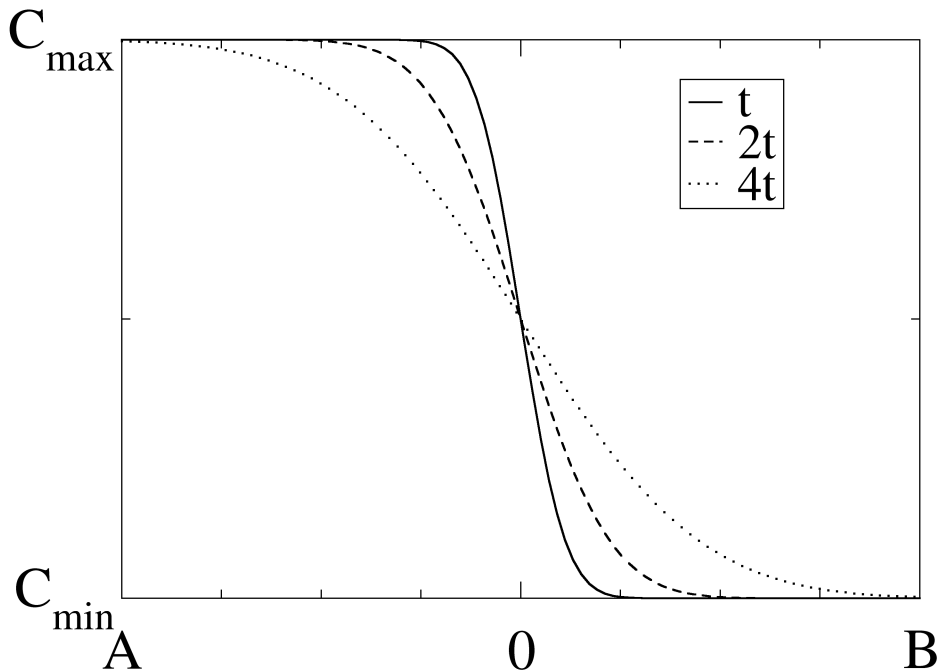


Abbildung 2-4: Für konzentrationsunabhängige Diffusionskoeffizienten berechneter Profilverlauf zwischen zwei beliebigen Konzentrationen C_{\min} und C_{\max} in einer Phase. An der Stelle $x=0$ liegt zu allen Zeiten die gleiche Konzentration vor.

Die partielle Differentialgleichung (2.45) ist zweiter Ordnung linear und homogen. Für ihre geschlossene Lösung sind zwei Randbedingungen erforderlich. Ausgehend von einer Anordnung gemäß Abb. (2-3), bei der zwei Stäbe aus den Metallen A und B miteinander verschweißt sind, erhält man die Funktion c_A mit der Schweißebene als Nullpunkt der Diffusionsrichtung. Wenn der Diffusionsstrom während des Experimentes die Enden der Probe nicht erreicht, lauten Randbedingungen für die Ausgangskonzentrationen C_{\max} und C_{\min} (für die Komponente A):

$$t = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} x < 0 \quad c = C_{\max} \\ x > 0 \quad c = C_{\min} \end{array} \right\} \quad t > 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} x = -\infty \quad c = C_{\max} \\ x = \infty \quad c = C_{\min} \end{array} \right\}$$

Mit diesen Werten erhält man die Lösung:

$$c_A = C_{min} + \frac{C_{max} - C_{min}}{2} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) . \quad (2.46)$$

Dabei ist $\operatorname{erfc}(z)$ definiert als Komplementärfunktion des Fehlerintegrals:

$$\operatorname{erfc}(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^z e^{-z^2} dz . \quad (2.47)$$

In Abb. (2-4) sind die mit Gl. (2.46) berechneten Profile dargestellt. Die für konstante Diffusionskoeffizienten mit dem Fehlerintegral bestimmten Konzentrationsfunktionen sind spiegelbildlich symmetrisch zur Schweißebene und verlaufen zu allen Zeiten t durch den Punkt mit den Koordinaten $(0, (C_{max} - C_{min})/2)$.

Wenn der Interdiffusionskoeffizient \tilde{D} z.B. aufgrund der asymmetrischen Profilform nicht mehr als konzentrationsunabhängig angesehen werden kann, muss Gl. (2.44) in der Form:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \tilde{D} \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right) \quad (2.48)$$

für die Profilanalyse herangezogen werden. Diese ist jedoch als inhomogene Differentialgleichung nicht mehr geschlossen lösbar.

Nach Boltzmann [D39] erfolgt die Diffusion in zahlreichen Systemen nach einem parabolischen Zeitgesetz; daher kann zur Auswertung in diesen Fällen eine Hilfsvariable λ eingeführt werden, die gegeben ist durch

$$\lambda(x, t) = \frac{x - X_M}{2\sqrt{t}} , \quad (2.49)$$

wobei X_M eine noch genauer festzulegende Stelle auf der Diffusionskoordinate x bezeichnet.

Mit der Hilfsfunktion λ können die Differentialkoeffizienten in eine vereinfachte Form überführt werden. Für die linke Seite in Gl. (2.48) erhält man:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \left(\frac{\partial c_A}{\partial \lambda} \right) \left(\frac{\partial \lambda}{\partial t} \right) = -\frac{x}{2t^{3/2}} \cdot \left(\frac{\partial c_A}{\partial \lambda} \right) = -\frac{\lambda}{2t} \cdot \left(\frac{\partial c_A}{\partial \lambda} \right) . \quad (2.50)$$

Durch Substitution wird aus der rechten Seite von Gl. (2.48):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\tilde{D} \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right) \right] = \frac{\partial}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x} \left[\tilde{D} \left(\frac{\partial c_A}{\partial \lambda} \right) \left(\frac{\partial \lambda}{\partial x} \right) \right] . \quad (2.51)$$

Differentiation von Gl. (2.49) nach x liefert:

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial x} \right) = \frac{1}{2\sqrt{t}} \quad . \quad (2.52)$$

Einsetzen von Gl. (2.52) in Gl. (2.51) führt zu:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\tilde{D} \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right) \right] = \frac{1}{4t} \cdot \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[\tilde{D} \left(\frac{\partial c_A}{\partial \lambda} \right) \right] \quad . \quad (2.53)$$

Durch Kombination von Gl. (2.50) und Gl. (2.53) erhält man nun aus dem zweiten Fickschen Gesetz:

$$-2 \lambda \left(\frac{dc_A}{d\lambda} \right) = \frac{d}{d\lambda} \left(D \left(\frac{dc_A}{d\lambda} \right) \right) \quad . \quad (2.54)$$

Mit Hilfe von Gl. (2.54) können Diffusionsexperimente mit konzentrationsabhängigen Diffusionsfunktionen ausgewertet werden. Das nach Boltzmann transformierte zweite Ficksche Gesetz ist besonders für die Auswertung von Konzentrationsprofilen bei Experimenten mit der in Abb. (2-3) dargestellten Geometrie geeignet. Es kann entsprechend den Randbedingungen des Experiments in Abb. (2-3) integriert werden. Wenn der Diffusionskoeffizient an der Stelle $c_A = C'$ bestimmt werden soll, wird bei der Integration aus Gl. (2.54):

$$-2 \int_{C_{min}}^{C'} \lambda dc_A = \int_{C_{min}}^{C'} d \left(\tilde{D} \left(\frac{dc_A}{d\lambda} \right) \right) \quad . \quad (2.55)$$

Führt man die Integration auf der rechten Seite aus, wird daraus:

$$-2 \int_{C_{min}}^{C'} \lambda dc_A = \left[\tilde{D} \left(\frac{dc_A}{d\lambda} \right) \right]_{C_{min}}^{C'} \quad . \quad (2.56)$$

Da für die untere Integrationsgrenze in Gl. (2.56)

$$\lim_{c_A \rightarrow C_{min}} \left(\frac{dc_A}{d\lambda} \right) = 0 \quad (2.57)$$

gilt, ergibt sich:

$$-2 \int_{C_{min}}^{C'} \lambda dc_A = \tilde{D}(c_A) \left(\frac{dc_A}{d\lambda} \right)_{c_A=C'} \quad . \quad (2.58)$$

Löst man Gl. (2.58) nach dem Diffusionskoeffizienten auf, so erhält man nach der

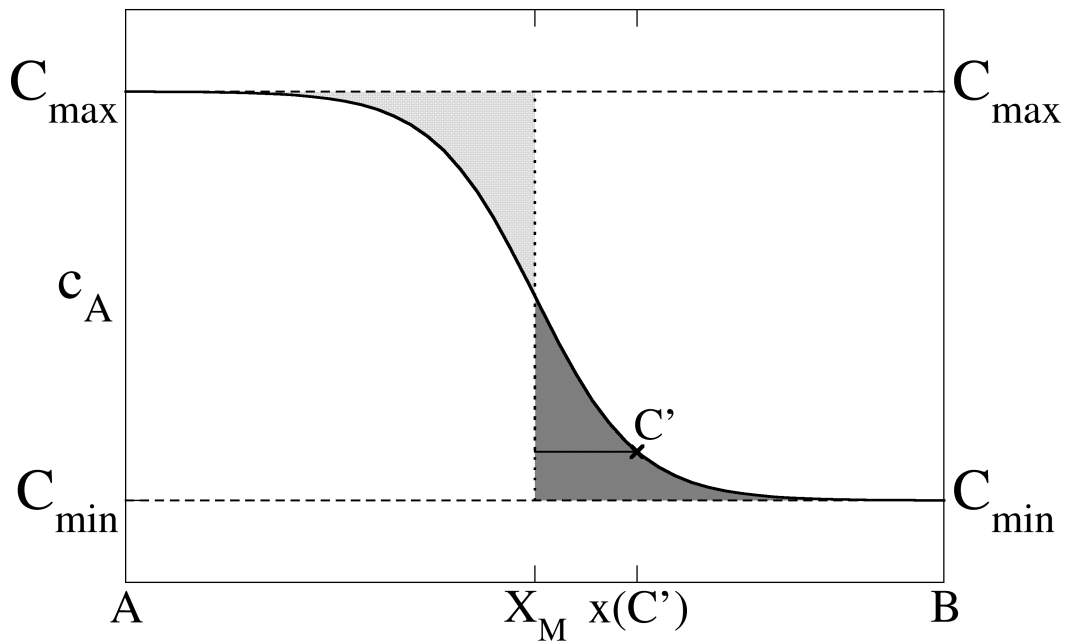


Abbildung 2-5: Auswertung von Diffusionsprofilen nach Boltzmann und Matano. Durch die Ebene an der Stelle X_M sind zu allen Zeiten gleiche Stoffmengen geflossen.

Resubstitution mit Gl. (2.52) folgenden Ausdruck für die Auswertung der Konzentrationsprofile zur Zeit t :

$$\tilde{D}(C') = -\frac{1}{2t} \cdot \left(\frac{dx}{dc_A} \right)_{c_A=C'} \cdot \int_{C_{\min}}^{C'} (x - X_M) dc_A \quad (2.59)$$

Der Aufbau von Diffusionsexperimenten gemäß Abb. (2-3) und die zugehörigen Randbedingungen auf S. 26 wurden zuerst von C. Matano [D25] vorgeschlagen. Die Auswertung von Diffusionsprofilen mit Hilfe von Gl. (2.59) wird als Boltzmann-Matano-Auswertung bezeichnet.

Die Stelle X_M auf der x -Achse in Abb. (2-5) bezeichnet die Ebene („Matano-Ebene“), durch welche gleiche Stoffmengen der Komponenten A und B in beide Richtungen diffundiert sind.

Durch Massenerhaltung sind der Verlust an A auf der linken Seite und die Zunahme an A auf der rechten Seite festgelegt durch die Beziehung (Äquivalenz der gepunkteten Flächen in Abb. (2-5)):

$$\underbrace{\int_{-\infty}^{X_M} (C_{max} - c_A(x)) dx}_{\text{Verlust}} = \underbrace{\int_{X_M}^{\infty} (c_A(x) - C_{min}) dx}_{\text{Zunahme}} \quad (2.60)$$

Zur Vereinfachung wird dieser Ausdruck partiell integriert und die verbleibenden Integrale der Variable x in äquivalente Integrale mit der Laufvariable c_A transformiert:

$$[C_{max} - c_A(x)] \cdot x \Big|_{-\infty}^{X_M} + \int_{C_{max}}^{C_M} x dc_A = [c_A(x) - C_{min}] \cdot x \Big|_{X_M}^{\infty} - \int_{C_M}^{C_{min}} x dc_A \quad (2.61)$$

$$\text{mit } c(X_M) = C_M \text{ bzw. } x(C_M) = X_M \text{ .}$$

Bestimmt man die Integrale unter Berücksichtigung von Gl. (2.57), so wird daraus

$$[C_{max} - C_M] \cdot X_M + \int_{C_{max}}^{C_M} x dc_A + [C_M - C_{min}] \cdot X_M + \int_{C_M}^{C_{min}} x dc_A = 0 \quad (2.62)$$

oder zusammengefasst

$$[C_{max} - C_{min}] \cdot X_M + \int_{C_{max}}^{C_M} x dc_A + \int_{C_M}^{C_{min}} x dc_A = 0 \quad (2.63)$$

Wählt man das Koordinatensystem -analog zu Abb. (2-3) und (2-4)- so, dass $X_M = 0$ ist, vereinfacht sich Gl. (2.63) weiter:

$$\int_{C_{max}}^{C_{min}} x dc_A = 0 \quad (2.64)$$

Für feste Zeiten t gilt:

$$\int_{C_{max}}^{C_{min}} x dc_A = \int_{C_{max}}^{C_{min}} \lambda dc_A = 0 \quad (2.65)$$

Die Lage der Koordinate X_M kann durch „Flächenausgleich“ der schraffierten Teilstücke oberhalb und unterhalb des gemessenen Profils, wie in Abb. (2-5) dargestellt, bestimmt werden.

Will man nun den Diffusionskoeffizienten an der Stelle X' mit der Konzentration C' bestimmen, muss zusätzlich noch die Ableitung $(dx/dc_A)_{C'}$ bestimmt und entlang der Konzentrationsachse bis zur Stelle C' integriert werden.

Bei der praktischen Durchführung von Boltzmann-Matano-Auswertungen erweist es sich oftmals als schwierig, die Lage der Matano-Ebene genau zu bestimmen, wodurch ein zusätzlicher Fehler in dem Integral von Gl. (2.59) verursacht wird. Der in-

verse Konzentrationsgradient $(dx/dc_A)_C$, nimmt für Stellen nahe der Randkonzentrationen eines betrachteten Intervalls sehr große Werte $(x(c_A \rightarrow C_{min}) = \infty)$ an; auch die Bestimmung des bereits erwähnten Integrals (identisch mit der gepunkteten Fläche bis zur Linie an der Stelle C' in Abb. (2-5)) verursacht dort starke Unsicherheiten. Im Allgemeinen werden daher auf dem Weg der Boltzmann-Matano-Auswertung erhaltene Werte der Diffusionskoeffizienten an den Rändern der betrachteten Konzentrationsbereiche wegen der Fehler bzw. Artefakte der Profildfunktionen nicht verwertet werden können.

Sauer und Freise [D27] haben gezeigt, dass durch die Einführung einer Hilfsvariable Ψ die Auswertgleichung (2.59) so umgeformt werden kann, dass die genaue Kenntnis der Lage der Matano-Ebene nicht erforderlich ist. Hierfür wird Ψ über die Konzentrationen an den Enden des Diffusionspaares C_{min} und C_{max} (minimale bzw. maximale Randkonzentration) als Relativkonzentration mit Werten zwischen null und eins definiert:

$$\Psi = \frac{c_A - C_{min}}{C_{max} - C_{min}} . \quad (2.66)$$

Mit der Definition (2.66) können die in dem Profil aus Abb. (2-6) definierten Flächen A_1 - A_5 durch neue Gleichungen ausgedrückt werden:

$$A_2 = \Psi \cdot (A_2 + A_3 + A_4) . \quad (2.67)$$

Erweitert man diese Gleichung auf beiden Seiten mit der Identität:

$$A_1 \equiv \Psi \cdot A_1 + (1 - \Psi) \cdot A_1 , \quad (2.68)$$

so erhält man die Flächengleichung

$$A_1 + A_2 = (1 - \Psi) \cdot A_1 + \Psi \cdot (A_1 + A_2 + A_3 + A_4) . \quad (2.69)$$

Die Definition der Matano-Ebene (Gl. (2.60)) ist gleichbedeutend mit der Beziehung:

$$A_5 = A_1 + A_2 + A_3 . \quad (2.70)$$

Durch Einsetzen von Gl. (2.70) in Gl. (2.69) kommt man zu einem neuen Ausdruck:

$$A_1 + A_2 = (1 - \Psi) \cdot A_1 + \Psi \cdot (A_5 + A_4) . \quad (2.71)$$

Die Summe $A_1 + A_2$ ist identisch mit dem Integral:

$$A_1 + A_2 = \int_{C_{min}}^{C'} (x - X_M) dc_A \quad (2.72)$$

auf der rechten Seite von Gl. (2.59). Substituiert man dieses Integral durch Gl. (2.71)

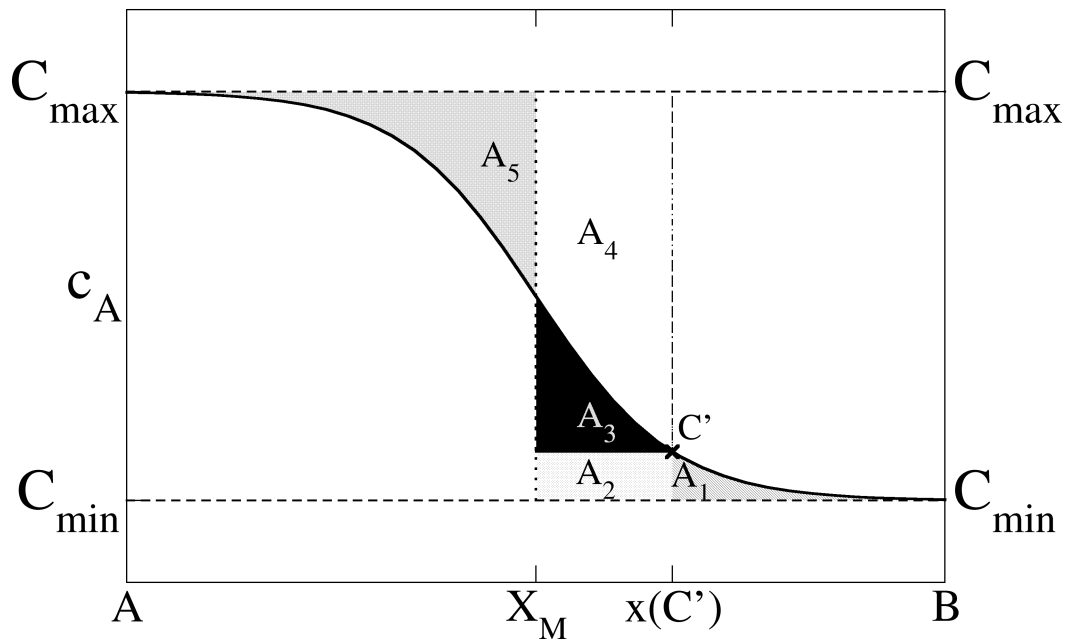


Abbildung 2-6: Analyse von Diffusionsprofilen nach Sauer und Freise.

und setzt für die Flächen A_1 und (A_4+A_5) in Abb. (2-6) die entsprechenden Integrale ein, so erhält man für den Diffusionskoeffizienten:

$$\tilde{D}(C') = - \left(2t \cdot \left(\frac{dc_A}{dx} \right)_{x'} \right)^{-1} \cdot \dots \left[(1 - \Psi') \int_{x'}^{\infty} (c_A - C_{\min}) dx + \Psi' \int_{-\infty}^{x'} (C_{\max} - c_A) dx \right], \quad (2.73)$$

$$\text{mit } \Psi' = \frac{C' - C_{\min}}{C_{\max} - C_{\min}}.$$

Im Gegensatz zu Gl. (2.59) ist bei der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mit Gl. (2.73) die Kenntnis der Lage der Matano-Ebene X_M nicht mehr erforderlich. Die Integrationsvariable ist nicht die Konzentration c_A sondern x , wodurch keine formal „unendlichen“ Konzentrationen im Integranden mehr auftreten. Bei der Bestimmung von \tilde{D} an den Rändern eines gegebenen Konzentrationsintervalls wie in Abb. (2-6) dargestellt, muss jedoch auch bei der Profilauswertung mit Gl. (2.73) beachtet werden, dass durch die Verwendung der Randbedingung (2.57) sowohl die Ableitung

von $c_A(x)$ als auch das Integral sehr große und stark fehlerbehaftete Werte annehmen, was die ermittelten Diffusionsfunktionen in diesen Bereichen entwerfen kann.

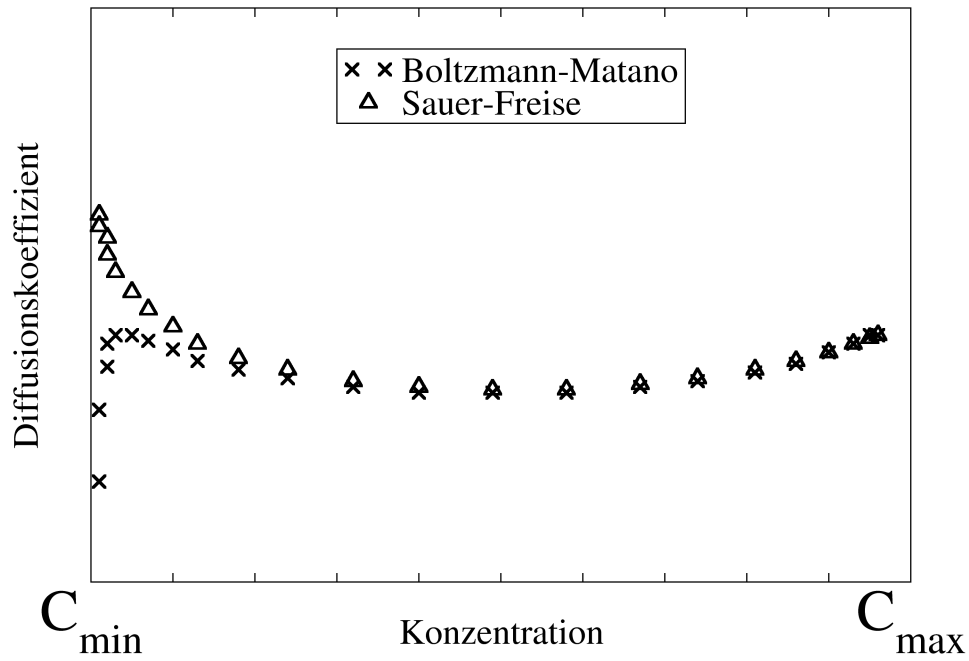


Abbildung 2-7: Darstellung der Funktion $D(c)$ zum Vergleich der Profilanalysemethoden nach Boltzmann-Matano und Sauer-Freise. In den Randbereichen können durch die in Gl. (2.59) verwendeten Funktionen Artefakte entstehen.

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit Gl. (2.73) erfolgt unter der Annahme konstanter Volumina für beide Diffusionspartner der Probe. Soll die Konzentrationsabhängigkeit des Volumens während des Diffusionsversuchs berücksichtigt werden, so wird nach Sauer und Freise [D27] sowie van Loo [D33] aus (2.73):

$$\tilde{D}(C') = -\frac{V_m}{2t} \cdot \left(\frac{dc_A}{dx} \right)_{C'}^{-1} \cdot \dots \left[\Psi' \int_{\infty}^{C'} \left(\frac{c_A - C_{min}}{V_m} \right) dx + (1 - \Psi') \int_{C'}^{\infty} \left(\frac{C_{max} - c_A}{V_m} \right) dx \right]. \quad (2.74)$$

2.3.2 Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

In einem System sollen die Teilchen einer betrachteten Sorte i an einer gegebenen Stelle mit der Geschwindigkeit v_i diffundieren. Die Diffusion sei auf die x -Richtung

beschränkt. Die Diffusionsstromdichte j_i („Diffusionsfluss“) lässt sich dann schreiben als

$$j_i = c_i \cdot v_i \quad . \quad (2.75)$$

Benutzt man als Konzentration die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit, so ist j die Teilchenzahl, die pro Zeiteinheit durch eine zur Strömungsrichtung senkrecht liegende Fläche strömt. Wie bei zahlreichen physikalischen Vorgängen kann auch hier die Geschwindigkeit als Produkt aus der verursachenden Kraft F_i und einem Proportionalitätsfaktor geschrieben werden:

$$j_i = c_i \cdot B_i \cdot F_i \quad . \quad (2.76)$$

In einem isobaren und isothermen System mit einem Konzentrationsgefälle entlang der x-Richtung bleibt als einzige Kraft der Gradient des nach Gl. (2.2) definierten chemischen Potentials:

$$F_i = - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right) = -RT \cdot \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial x} \right) \quad . \quad (2.77)$$

Das negative Vorzeichen zeigt an, dass die Kraft dem Potentialgradienten entgegengesetzt in die positive x-Richtung wirkt. Gl. (2.77) lässt sich umformen zu:

$$F_i = -RT \cdot \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial x_i}{\partial x} \right) \quad . \quad (2.78)$$

Setzt man Gl. (2.78) in Gl. (2.76) ein, so erhält man für die Diffusionsstromdichte:

$$j_i = -c_i \cdot B_i RT \cdot \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial x_i}{\partial x} \right) \quad . \quad (2.79)$$

Unter der Voraussetzung, dass die Teilchenzahl pro Volumeneinheit (und damit auch das Molvolumen V_M) bei der Diffusion konstant bleibt, kann die Konzentration c_i durch den Molenbruch x_i ersetzt werden gemäß:

$$x_i = \frac{c_i}{c_0} \quad \text{mit} : c_0 = \sum_i c_i \quad . \quad (2.80)$$

Damit erhält man für j_i :

$$j_i = -B_i RT \cdot \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln x_i} \right) \left(\frac{\partial x_i}{\partial x} \right) \quad . \quad (2.81)$$

Ein Vergleich von Gl. (2.81) mit dem ersten Fickschen Gesetz Gl. (2.38) liefert für

den Diffusionskoeffizienten:

$$D_i = (B_i RT) \cdot \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln x_i} \right) = (B_i RT) \cdot \phi = D_i^* \cdot \phi \quad (2.82)$$

Der Faktor D_i^* ist der Tracerdiffusionskoeffizient der Komponente i . Er enthält denjenigen Anteil des Diffusionskoeffizienten, der über den Platzwechselmechanismus eindeutig bestimmt ist. Der Faktor ϕ in Gl. (2.82) wird als „thermodynamischer Faktor“ bezeichnet. Er enthält die auf die Bindungskräfte der Partneratome zurückgehenden Anteile von D_i bei der Diffusion der Komponente i und damit die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten.

Da in einem binären System mit den Komponenten A und B nach Gibbs-Duhem

$$x_A \cdot d \ln a_A + x_B \cdot d \ln a_B = 0 \quad (2.83)$$

gilt, ist der thermodynamische Faktor für beide Komponenten identisch und kann mit dem in Gl. (2.3) eingeführten Aktivitätskoeffizienten f_i ausgedrückt werden durch:

$$\phi = 1 + \left(\frac{d \ln f_A}{d \ln x_A} \right) = 1 + \left(\frac{d \ln f_B}{d \ln x_B} \right) \quad (2.84)$$

Für hinreichend verdünnte Lösungen von B in A und von A in B gilt für die jeweilige Komponente das Henrysche Gesetz und der thermodynamische Faktor nimmt hier ebenfalls den Wert eins an. Dann geht der Diffusionskoeffizient in den Tracerdiffusionskoeffizienten über, der für Reinstoffe auch mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten identifiziert werden kann. Für den Spezialfall eines Zweiphasengebietes mit konstanter Aktivität nimmt der thermodynamische Faktor und damit auch der Diffusionskoeffizient den Wert Null an.

2.3.3 Bezugssysteme

Bei der bisherigen Betrachtung der Diffusion ist indirekt angenommen worden, dass die betrachtete Teilchensorte unbeeinflusst von der anderen Komponente im Konzentrationsgefälle durch das Gitter diffundieren kann. Für Substitutionsgitterlegierungen ist dies im Allgemeinen jedoch nicht der Fall. Daher muss die Bewegung der zweiten Komponente berücksichtigt werden und das Gitter kann nicht länger als ruhend angesehen werden, so dass sich die Frage nach dem Bezugssystem der Ortsangaben stellt. Es

sei v_i die Teilchengeschwindigkeit der Sorte i im „absoluten“ Laborkoordinatensystem. Diese kann Beiträge w , welche durch Bewegung der gesamten Probe entstehen, enthalten, die nicht zur Diffusion beitragen und daher vom Fluss der Komponente i (mit der Teilchenstromdichte j_i) subtrahiert werden müssen. Die „echte“ Teilchenstromdichte ist demnach anzusetzen mit:

$$j_i = c_i \cdot (v_i - w) \quad (2.85)$$

Die Bezugsgeschwindigkeit w soll die mittlere Geschwindigkeit aller Teilchen der beteiligten Spezies n sein:

$$w = \sum_i^n \beta_i \cdot v_i \quad ; \quad (2.86)$$

wobei für die Gewichtungsfaktoren β_i gilt:

$$\sum_i^n \beta_i = 1 \quad . \quad (2.87)$$

Aus Gl. (2.85) und Gl (2.86) folgt:

$$\sum_i^n \frac{\beta_i}{c_i} \cdot j_i = 0 \quad . \quad (2.88)$$

Die Anzahl der unabhängigen Teilchenstromdichten beträgt daher $(n-1)$.

Wenn als Gewichtungsfaktor β_i die relative Dichte ρ_i/ρ :

$$\beta_i = \frac{\rho_i}{\rho} \quad \text{mit} \quad \sum_i \rho_i = \rho$$

gewählt wird, spricht man vom Schwerpunktsystem. Entsprechend bei der Wahl der Molenbrüche x_i mit $\beta_i = x_i$ vom Teilchenbezugssystem.

Mit der Hilfe der Definition des Molvolumens V_M und den partiellen Molvolumina der Komponenten:

$$V_M = x_A \bar{V}_A + x_B \bar{V}_B \quad (2.89)$$

sowie den Randbedingungen:

$$x_A = c_A \cdot V_M \quad \text{und} \quad (2.90)$$

$$x_B = c_B \cdot V_M \quad (2.91)$$

lässt sich analog für die Gewichtungsfaktoren eines Zweikomponentensystems de-

finieren:

$$\sum_i \beta_i = c_A \bar{V}_A + c_B \bar{V}_B = 1 \quad (2.92)$$

Damit kann als Teilchengeschwindigkeit die mittlere Volumengeschwindigkeit

$$w = \sum_i c_i \cdot \bar{V}_i \cdot v_i \quad (2.93)$$

eingeführt werden. Dies wird in der Literatur als das „Ficksche Bezugssystem“ bezeichnet [D04]. Aus dem ersten Fickschen Gesetz (2.41) wird bei allgemeiner Schreibweise [D38] unter Einbeziehung des Bezugssystems durch Kombination von Gl. (2.85), Gl. (2.86), Gl. (2.79), Gl. (2.82), Gl. (2.92) und Gl. (2.93):

$$j_i = -\tilde{D} \cdot \frac{1 - \beta_i}{(1 - x_i) \cdot V_M} \cdot \left(\frac{\partial x_i}{\partial x} \right) \quad (2.94)$$

Für ein binäres System erhält man aus Gl. (2.94):

$$j_A = -\tilde{D} \cdot \frac{\beta_B}{x_B \cdot V_M} \cdot \left(\frac{\partial x_A}{\partial x} \right) \quad (2.95)$$

$$j_B = -\tilde{D} \cdot \frac{\beta_A}{x_A \cdot V_M} \cdot \left(\frac{\partial x_B}{\partial x} \right) \quad (2.96)$$

Um Gl. (2.95) bzw. (2.96) in eine analoge Form zum ersten Fickschen Gesetz (2.41) zu überführen, muss der Molenbruch durch die Konzentration ersetzt werden. Mit der De-

finition $x_i = \frac{c_i}{c_0}$

wird aus dem Gradienten des Molenbruchs in Gl. (2.95) für den allgemeinen Fall, dass das Molvolumen konzentrationsabhängig ist:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x_A}{\partial x} \right) &= \frac{1}{c_0} \cdot \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right) - \frac{c_A}{c_0^2} \cdot \left(\frac{\partial c_0}{\partial x} \right) \\ &= \frac{1}{c_0} \cdot \left(1 - x_A \cdot \left(\frac{d c_0}{d c_A} \right) \right) \cdot \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (2.97)$$

Der mittlere Faktor in Gl. (2.97) lässt sich vereinfachen:

$$\left(1 - x_A \cdot \left(\frac{d c_0}{d c_A} \right) \right) = 1 - x_A \cdot \left(\frac{d c_A + c_B}{d c_A} \right) = x_B - x_A \cdot \left(\frac{d c_B}{d c_A} \right) \quad (2.98)$$

Es gilt aber auch:

$$\sum_i d(c_i \bar{V}_i) = 0, \quad (2.99)$$

sowie die aus der Gibbs-Duhem-Beziehung folgende Bedingung:

$$c_A d\bar{V}_A + c_B d\bar{V}_B = 0. \quad (2.100)$$

Mit Gl. (2.99) und Gl. (2.100) erhält man für den Differentialquotienten in Gl. (2.98):

$$\frac{dc_B}{dc_A} = -\frac{\bar{V}_A}{\bar{V}_B}. \quad (2.101)$$

Durch Einsetzen von Gl. (2.89) und (2.101) in (2.98) gelangt man zu:

$$\left(1 - x_A \cdot \left(\frac{dc_0}{dc_A}\right)\right) = x_B - x_A \cdot \left(\frac{dc_B}{dc_A}\right) = \frac{V_M}{\bar{V}_B}. \quad (2.102)$$

Analog dazu gilt für Komponente B:

$$\left(1 - x_B \cdot \left(\frac{dC_0}{dc_B}\right)\right) = \frac{V_M}{\bar{V}_A}. \quad (2.103)$$

Damit wird aus Gl. (2.95):

$$j_A = -\tilde{D} \cdot \frac{\beta_B \cdot V_M}{x_B \cdot \bar{V}_B} \cdot \left(\frac{\partial c_A}{\partial x}\right), \quad (2.104)$$

bzw. aus Gl. (2.96):

$$j_B = -\tilde{D} \cdot \frac{\beta_A \cdot V_M}{x_A \cdot \bar{V}_A} \cdot \left(\frac{\partial c_B}{\partial x}\right). \quad (2.105)$$

Wenn man diese Gleichungen im Fickschen Bezugssystem mit der Randbedingung

$$\beta_i = c_i \bar{V}_i$$

betrachtet, wird daraus die bekannte Form des ersten Fickschen Gesetzes

$$j_A = -\tilde{D} \left(\frac{\partial c_A}{\partial x}\right). \quad (2.106)$$

Bei Verwendung des Teilchenbezugssystems, wird aus Gl. (2.104) und Gl. (2.105):

$$j_A = -\tilde{D} \cdot \frac{V_M}{\bar{V}_B} \cdot \left(\frac{\partial c_A}{\partial x}\right) \quad (2.107)$$

$$j_B = -\tilde{D} \cdot \frac{V_M}{\bar{V}_A} \cdot \left(\frac{\partial c_B}{\partial x}\right). \quad (2.108)$$

Aus diesen Gleichungen ist erkennbar, dass für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten das Bezugssystem berücksichtigt werden muss, da sonst bei ungleichen partiellen Molvolumina von A und B das Teilchen- und das Ficksche Bezugssystem unterschiedliche Werte liefern würden. Für den Sonderfall, dass im System während des Diffusionsvorganges keine Volumenänderung auftritt (also $V_M = \bar{V}_A = \bar{V}_B$ ist), gehen das Ficksche Bezugssystem und das Teilchenbezugssystem ineinander über.

2.3.4 Mechanismus der Leerstellendiffusion

Die Betrachtung der Diffusionsmechanismen in Metallen wird auf die Leerstellendiffusion beschränkt, da Korngrenzendiffusion für die Legierungen, die für diese Untersuchungen hergestellt wurden, ausgeschlossen werden kann bzw. muss [D18] und die hergestellten Legierungen ausschließlich dem Substitutionsgittertyp angehören. Von den möglichen Platzwechselmechanismen [D24] ist allein der Leerstellenmechanismus in der Lage, asymmetrische Diffusionsprofile [D23] zu generieren (s. Kap. 2.3.2) oder Porenbildung [D14] zu verursachen.

Bei der atomistischen Betrachtung der Diffusion erhält man ausgehend vom random-walk-Problem [D06] für den Diffusionskoeffizienten:

$$D_i = \frac{1}{6} \cdot d^2 \cdot \Gamma_i \quad , \quad (2.109)$$

dabei ist d die Sprungweite und Γ_i die Sprungwahrscheinlichkeit eines i -Atoms auf einen benachbarten Gitterplatz pro Sekunde. In Substitutionsgitterlegierungen wird die Wahrscheinlichkeit des Platzwechsels von drei Faktoren bestimmt:

1. Ein Atom muss über die notwendige Energie verfügen, um seinen Gitterplatz verlassen zu können.
2. Damit ein Atom seinen Gitterplatz verlassen kann, muss dieser neben einer Leerstelle liegen.
3. Nach dem Platzwechsel müssen Atom und Leerstelle wieder getrennt werden.

Nicht mit jeder Schwingung kann ein Atom seinen Gitterplatz verlassen. Der Anteil der Schwingungen, die die zum Platzwechsel notwendige Energie haben, sei ν_L , er berechnet sich aus der Schwingungsfrequenz ν_0 der Atome im Gitter (Debye-Frequenz) und

einem Boltzmannfaktor:

$$v_L = v_0 \cdot \exp\left(\frac{-G_{LW}}{RT}\right) . \quad (2.110)$$

G_{LW} ist dabei die freie Wanderungsenthalpie, die sich entsprechend der Gibbs-Helmholtz-Gleichung aus Wanderungsenthalpie und Wanderungsentropie zusammensetzt:

$$G_{LW} = H_{LW} - TS_{LW} . \quad (2.111)$$

Der Anteil der Schwingungen, die die für einen Platzwechsel erforderliche Energie haben, kann mit Gl. (2.111) geschrieben werden als:

$$v_L = v_0 \cdot \exp\left(-\frac{H_{LW}}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{S_{LW}}{R}\right) . \quad (2.112)$$

Aus Entropiegründen müssen in realen Kristallen bei jeder Temperatur Leerstellen vorhanden sein. Die Bildung von Leerstellen erniedrigt die Gibbs-Energie eines Kristalls, da der entropische Anteil TS_{LB} die für die Bildung einer Leerstelle aufzubringende Energie E_{LB} überwiegt. Für die Konzentration der Leerstellen c_L gilt die aus der statistischen Thermodynamik stammende Gleichung:

$$c_L = \exp\left(\frac{S_{LB}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_{LB}}{RT}\right) . \quad (2.113)$$

Da für den Platzwechsel sowohl ausreichend Schwingungsenergie als auch die Nachbarschaft einer Leerstelle notwendig sind, ergibt sich die Sprungwahrscheinlichkeit Γ_i zu:

$$\Gamma_i = c_L \cdot v_L . \quad (2.114)$$

Durch Einsetzen von Gl. (2.113) und Gl. (2.112) erhält man:

$$\Gamma_i = \exp\left(\frac{S_{LB}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_{LB}}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{S_{LW}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{H_{LW}}{RT}\right) , \quad (2.115)$$

oder nach Enthalpien und Entropien geordnet:

$$\Gamma_i = \exp\left(\frac{S_{LB} + S_{LW}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{H_{LW} + E_{LB}}{RT}\right) . \quad (2.116)$$

Die beiden Energien im temperaturabhängigen Faktor können jetzt zu einer „Aktivierungsenergie“ (E_A) zusammengefasst werden. Dies gilt auch für die beiden Entropiebeiträge, die zu einer „Migrationsentropie“ S_M werden, so dass man einen

Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten erhält:

$$D_i = \frac{1}{6} \cdot d^2 \cdot \nu_0 \cdot \exp\left(\frac{S_M}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) . \quad (2.117)$$

Dem Ansatz von Gl. (2.117) liegt die Annahme zugrunde, dass nach einem Sprung ein Weiterwandern in jede Richtung gleich wahrscheinlich ist. Nach einem Platzwechsel befindet sich das Atom jedoch noch direkt neben der Leerstelle. Der wahrscheinlichste Sprung ist daher der Rücksprung auf den Ausgangsplatz, wodurch zwei Sprünge für die Wanderung verlorengehen würden.

Es muss daher noch ein Korrelationsfaktor f eingeführt werden, der die Rücksprungwahrscheinlichkeit berücksichtigt:

$$D_i = \frac{1}{6} \cdot d^2 \cdot \nu_0 \cdot f \cdot \exp\left(\frac{S_M}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) . \quad (2.118)$$

Berücksichtigt man jetzt noch die Konzentrationsabhängigkeit von D_i entsprechend Gl. (2.84), so erhält man:

$$D_i = \frac{1}{6} \cdot d^2 \cdot \nu_0 \cdot f \cdot \exp\left(\frac{S_M}{R}\right) \cdot \phi \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) . \quad (2.119)$$

Bei der Betrachtung der Temperaturabhängigkeit von D werden die nicht von T abhängigen Faktoren im Allgemeinen zusammengefasst:

$$D_i = D_0 \cdot \phi \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) . \quad (2.120)$$

Für den im vorhergehenden Kapitel eingeführten Tracerdiffusionskoeffizienten D^* gilt damit:

$$D_i^* = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) . \quad (2.121)$$

Wenn D_i^* als Funktion der Temperatur zugänglich ist, kann die Aktivierungsenergie erhalten werden.

Bei der Bestimmung von E_A mit Hilfe von Gl. (2.121) geht die Forderung ein, dass S_M temperaturunabhängig sein muss und sich der Mechanismus der Diffusion über den betrachteten Temperaturbereich nicht ändert. In vielen Systemen ändert sich der Wanderungsmechanismus jedoch durch die bei hohen Temperaturen vermehrt auftretenden Doppelleerstellen [D24].

2.3.5 Einfluss der Leerstellenstromdichte

Für die Beschreibung der Diffusion bei konstantem Druck und konstanter Temperatur in binären Systemen ist ein gemeinsamer Diffusionskoeffizient hinreichend, solange die Komponentenflüsse gleich sind und mithin Gl. (2.40) gültig bleibt.

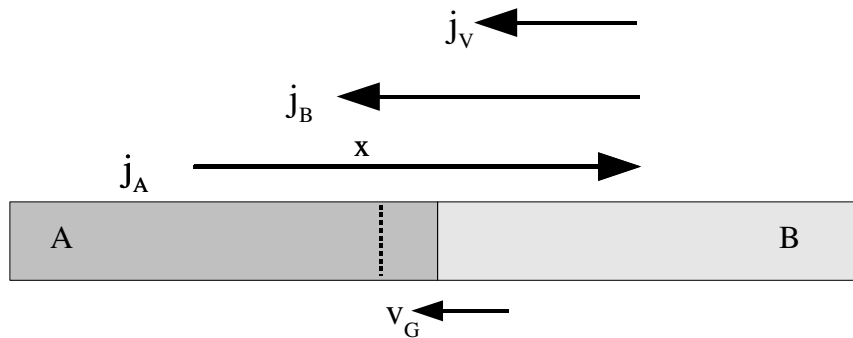


Abbildung 2-8 (Kirkendall-Effekt): Verschiebung der Schweißebene mit der Geschwindigkeit v_G . Durch die größere Beweglichkeit von A wandert die Schweißebene (punktirierte Linie) zur A-reichen Seite.

Wie zuerst von Kirkendall und Smigelskas [D26] anhand von Diffusionspaaren aus Kupfer und Messing gezeigt wurde, ist dies jedoch in den meisten Systemen nicht der Fall. Bei ihren Experimenten beobachteten sie, dass an der Schweißebene als inerte Markierungen angebrachte Molybdändrähte mit der Zeit zu einer Seite verschoben wurden. Diese Verschiebungen lassen sich nach Darken ([D28], [D29]) erklären, wenn den Zink- und Kupfer-Atomen verschiedene Beweglichkeiten zugeordnet werden. Die mit der Verschiebung der Markerebene durch die Bedingung $j_A \neq j_B$ verbundenen Phänomene werden als „Kirkendall-Effekt“ bezeichnet.

Bewegen sich nicht mehr beide Komponenten gleich schnell durch das Gitter, so sind die Flüsse in Gl. (2.107) und Gl. (2.108) verschieden (z.B. $j_A > j_B$ in Abb. (2-8)); dann bleibt für jedes Atom der Sorte A, das durch die Grenzfläche tritt und nicht durch ein Atom der Sorte B kompensiert werden kann, eine Leerstelle auf der Ursprungsseite zurück. Es kommt zu einer Anhäufung von Leerstellen auf einer Seite der Grenzfläche. Bleibt die Zahl der Gitterplätze während des Diffusionsprozesses konstant, so geht die Randbedingung (2.40) unter Berücksichtigung des Leerstellenflusses im Fickschen Bezugssystem über in die Form:

$$j_V + j_A + j_B = 0 \quad . \quad (2.122)$$

Da die Beweglichkeiten von A und B verschieden sind, muss jeder Komponente entsprechend Gl. (2.82) ein eigener Diffusionskoeffizient D_A bzw. D_B zugeordnet werden. Diese Diffusionskoeffizienten werden als intrinsische oder Komponentendiffusionskoeffizienten bezeichnet.

Der Zusammenhang der Komponentendiffusionskoeffizienten mit dem aus der Profilanalyse erhaltenen gemeinsamen Diffusionskoeffizienten \tilde{D} soll im Folgenden kurz abgeleitet werden.

Wie die Verschiebung der Markerebene zeigt, wird durch den Leerstellenfluss das Gitter der Diffusionsprobe verschoben. Bei der weiteren Betrachtung müssen die Flüsse der Komponenten daher auf das Gittersystem mit der Bezugsgeschwindigkeit v_G bezogen werden. Dieses wird durch einen hochgestellten Index „G“ gekennzeichnet. Mit den Verschiebungsgeschwindigkeiten der Gitterebenen v_A und v_B erhält man aus Gleichung (2.75):

$$j_A^G = c_A (v_A - v_G) = -D_A \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right) \quad (2.123)$$

und

$$j_B^G = c_B (v_B - v_G) = -D_B \left(\frac{\partial c_B}{\partial x} \right) . \quad (2.124)$$

Im Fickschen Bezugssystem (Index F) wird aus der Flussdichte der Komponente A:

$$\begin{aligned} j_A^F &= c_A (v_A - c_A \bar{V}_A v_A - c_B \bar{V}_B v_B) \\ &= c_A c_B \bar{V}_B (v_A - v_B) = -\tilde{D} \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right) . \end{aligned} \quad (2.125)$$

Eliminiert man die Geschwindigkeit der Markerebene v_G in Gl. (2.123) mit Hilfe von Gl. (2.124) so erhält man die Differenz:

$$c_B j_A^G - c_A j_B^G = c_A c_B (v_A - v_B) . \quad (2.126)$$

Kombiniert man nun Gl. (2.125) mit Gl. (2.126), erhält man:

$$j_A^F = \bar{V}_B \cdot (c_B j_A^G - c_A j_B^G) . \quad (2.127)$$

Substituiert man nun mit Gl. (2.123) und Gl. (2.124) die Flüsse durch die „zugehörigen“ Fickschen Gesetze, erhält man:

$$j_A^F = \bar{V}_B \cdot \left(c_A D_B \left(\frac{\partial c_B}{\partial x} \right) - c_B D_A \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right) \right) . \quad (2.128)$$

Eine einfache Umstellung liefert:

$$j_A^F = \bar{V}_B \cdot \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right) \cdot \left(c_A D_B \left(\frac{\partial c_B}{\partial c_A} \right) - c_B D_A \right) . \quad (2.129)$$

Einsetzen von Gl. (2.101) führt zu:

$$j_A^F = -\bar{V}_B \cdot \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right) \cdot \left(c_A D_B \frac{\bar{V}_A}{\bar{V}_B} + c_B D_A \right) . \quad (2.130)$$

Der Fluss im Fickschen Bezugssystem ist durch Gl. (2.125) gegeben. Setzt man diese ein und stellt nach \tilde{D} um, so erhält man die als Darken-Gleichung bekannte Beziehung:

$$\tilde{D} = c_B \bar{V}_B D_A + c_A \bar{V}_A D_B . \quad (2.131)$$

Schließt man wie Darken [D28] Volumenänderungen bei der Diffusion durch die Randbedingung $V_M = \bar{V}_A = \bar{V}_B$ aus, vereinfacht sich Gl. (2.131):

$$\tilde{D} = x_B D_A + x_A D_B . \quad (2.132)$$

Die Gl. (2.131) bzw. (2.132) liefern den Zusammenhang zwischen dem gemeinsamen Diffusionskoeffizienten und den intrinsischen Diffusionskoeffizienten der beteiligten Komponenten.

Addiert man Gl. (2.123) und Gl. (2.124), erhält man im Gitterbezugssystem:

$$j_A^G + j_B^G = c_A v_A + c_B v_B - c_0 v_G \quad (2.133)$$

bzw. wenn man die rechten Seiten unter Berücksichtigung von Gl. (2.101) addiert:

$$\begin{aligned} c_A v_A + c_B v_B - c_0 v_G &= -D_A \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right) - D_B \left(\frac{\partial c_B}{\partial x} \right) \\ &= \left(D_B \cdot \left(\frac{\bar{V}_A}{\bar{V}_B} \right) - D_A \right) \cdot \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right) . \end{aligned} \quad (2.134)$$

Das lässt sich vereinfachen zu:

$$\frac{1}{V_M} (x_A v_A + x_B v_B - v_G) = \left(D_B \cdot \left(\frac{\bar{V}_A}{\bar{V}_B} \right) - D_A \right) \cdot \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right) . \quad (2.135)$$

Geht man wieder zu konstantem Volumen über, so tritt weder eine Kontraktion noch

eine Dilatation des Gitters auf, die Teilchengeschwindigkeit (2.92) verschwindet und man erhält die zweite Darken-Gleichung:

$$v_G = (D_A - D_B) \cdot \left(\frac{\partial x_A}{\partial x} \right) . \quad (2.136)$$

Mit Hilfe von Gl. (2.136) lassen sich bei Kenntnis von Markerverschiebung und Konzentrationsprofil die intrinsischen Diffusionskoeffizienten bestimmen. Es wird auch ersichtlich, dass der Kirkendall-Effekt durch die Differenz der Komponentendiffusionskoeffizienten bzw. deren Beweglichkeiten hervorgerufen wird. Im Sonderfall konstanten Volumens gilt analog zu Gl. (2.136) für den Leerstellenfluss:

$$j_V = (D_B - D_A) \cdot \left(\frac{\partial c_B}{\partial x} \right) . \quad (2.137)$$

Abb. (2-9) zeigt schematisch für verschiedene Verhältnisse von D_A und D_B mit Gl. (2.137) berechnete Komponenten- bzw. Leerstellenflüsse. Bei gleicher Beweglichkeit

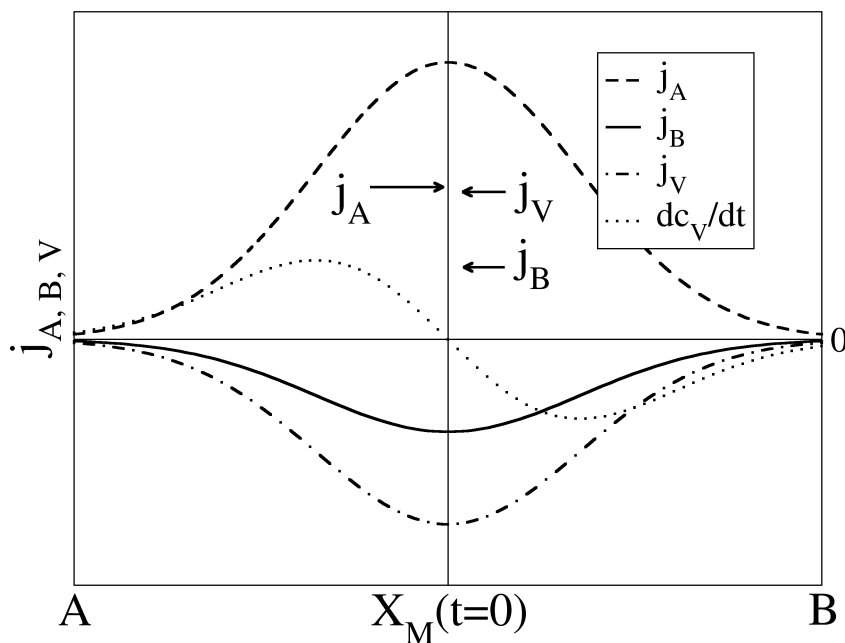


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der Diffusionsströme für den Fall $D_A > D_B$. Die gepunktete Linie gibt die aus dem Nettoleerstellenfluss resultierende Divergenz wieder. Aus den verschiedenen Strömen resultiert eine Leerstellen-erzeugung auf der Seite der schneller diffundierenden Komponente.

von A und B entspricht die Leerstellenkonzentration erwartungsgemäß überall der Gleichgewichtskonzentration. Bei verschiedenen Beweglichkeiten wie in Abb. (2-9) existiert jedoch in einiger Entfernung von der Schweißebene ($x = 0$) ein Bereich auf der Seite der schneller diffundierenden Komponente B, in dem die Leerstellen-erzeugung (positiver Wert von $dc_v/dt = -dj_v/dx$) stark erhöht ist. Umgekehrt befindet sich auf der Seite von A ein Bereich mit ausgeprägter Leerstellenannihilation ($-dc_v/dt$).

Geht man in Gl. (2.104) bzw. (2.105) auf das Teilchenbezugssystem mit $\beta_A = x_A$ bzw. $\beta_B = x_B$ über, so erhält man für den Zusammenhang mit den Diffusionskoeffizienten des Fickschen Bezugssystems D_A^F und D_B^F :

$$D_A^F = D_A \frac{V_M}{\bar{V}_B} \quad (2.138)$$

$$D_B^F = D_B \frac{V_M}{\bar{V}_A} \quad (2.139)$$

Setzt man Gl. (2.82) in Gl. (2.138) ein, so erhält man, da der thermodynamische Faktor beider Komponenten gleich sein muss:

$$D_A^F = D_A^* \cdot \left(\frac{V_M}{\bar{V}_B} \right) \left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln x_A} \right) \quad (2.140)$$

$$D_B^F = D_B^* \cdot \left(\frac{V_M}{\bar{V}_A} \right) \left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln x_A} \right) \quad (2.141)$$

Setzt man diese Gleichungen in die erste Darken-Gleichung (2.131) ein, erhält man die wichtige Beziehung [D39]:

$$\tilde{D} = (x_B D_A^* + x_A D_B^*) \cdot \left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln x_A} \right) \quad (2.142)$$

Mit Gl. (2.142) ist der Zusammenhang zwischen dem gemeinsamen Diffusionskoeffizienten \tilde{D} , dem thermodynamischen Faktor und den Tracerdiffusionskoeffizienten eines Systems hergestellt. Die Komponentendiffusionskoeffizienten sind aus Profilmessungen bei Kenntnis der Markerverschiebung über Gl. (2.136) und (2.142) aus dem Interdiffusionskoeffizienten zugänglich.

2.3.6 Diffusion über mehrere Phasen

Liegt in dem Konzentrationsintervall, das die beiden Partner eines binären Diffusionsexperimentes einschließen, mehr als eine Phase, so können während der diffusive Kontakt andauert alle in diesem Intervall befindlichen Phasen gebildet werden.

Im allgemeinen Fall zweier beliebiger Metalle A und B, welche nicht vollständig mischbar sein sollen, wird die Verbindung mit dem höchsten Gehalt an A neben der reinen A-Phase gebildet, während B-reiche Phasen neben der reinen Komponente B entstehen. Die Zahl der möglichen Phasen ist dabei durch das Phasendiagramm bestimmt. Dies ist dann zu erwarten, wenn an den Phasengrenzflächen einer Diffusionsprobe lokal Gleichgewicht herrscht.

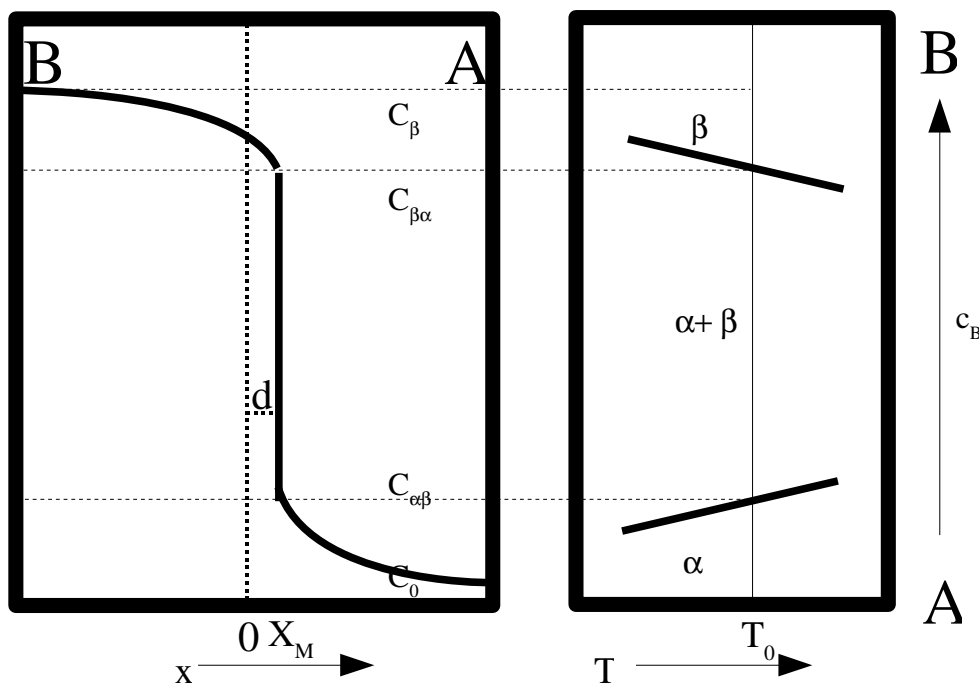


Abbildung 2-10: Schematische Darstellung eines Diffusionspaares mit den Ausgangskonzentrationen C_α und C_0 . Die im Phasendiagramm (rechter Teil) vorhandene Mischungslücke äussert sich in einem Konzentrations-sprung des Profils zwischen den Randkonzentrationen $C_{\alpha\beta}$ und $C_{\beta\alpha}$. Die Grenzfläche entfernt sich während Diffusionszeit um die Strecke d von der Matano-Ebene bei $x=0$.

Im einfachsten Fall hat das Phasendiagramm der Komponenten des Diffusionspaares eine Mischungslücke (dargestellt im rechten Teil von Abb. (2-10)). Bringt man die beiden Teile mit den Konzentrationen (bezogen auf die Komponente A mit der Konzentrationsfunktion c_A) C_α und C_0 bei der Temperatur T_0 in diffusiven Kontakt, so bildet

sich ein Profil mit einem Konzentrationssprung in dem Bereich der Mischungslücke zwischen $C_{\alpha\beta}$ und $C_{\beta\alpha}$ (s. linker Teil von Abb. (2-10)). Der Sprung ist darauf zurückzuführen, dass nach der Gibbschen Phasenregel Gradienten des chemischen Potentials in Zweiphasengebieten bei Zweikomponentensystemen mit konstantem Druck und konstanter Temperatur nicht möglich sind. Im Unterschied zu Betrachtungen im vorangegangenen Kapitel muss die Diffusion in diesem Fall nicht nur durch eine Phase ablaufen, sondern auch über die Phasengrenzfläche hinweg in die nächste Schicht hinein. Betrachtet man die Lage der Grenzfläche relativ zu der bei $x = 0$ in Abb. (2-10) eingezeichneten Matano-Ebene, so wandert diese nach dem parabolischen Zeitgesetz in der Zeit t um die Strecke d .

Der Interdiffusionskoeffizient wird in den beiden Phasen α und β im Allgemeinen verschieden sein, so dass Gl. (2.59) für jede Phase einzeln aufgestellt werden muss:

$$\tilde{D}_{\alpha} \cdot \left(\frac{dc_A}{dx} \right)_{c_A=C_{\alpha\beta}} = -\frac{1}{2t} \cdot \int_{C_0}^{C_{\alpha\beta}} x dc_A \quad (2.143)$$

bzw.

$$\tilde{D}_{\beta} \cdot \left(\frac{dc_A}{dx} \right)_{c_A=C_{\beta\alpha}} = -\frac{1}{2t} \cdot \int_{C_0}^{C_{\beta\alpha}} x dc_A \quad (2.144)$$

Bei kleinen Phasenbreiten (insbesondere bei sog. Strichphasen) kann \tilde{D} innerhalb einer Phase als konstant angesehen werden. Benutzt man für die weitere Darstellung ausschließlich die Konzentration der Komponente A und subtrahiert diese beiden Gleichungen voneinander, gelangt man zu:

$$\tilde{D}_{\alpha} \cdot \left(\frac{dc}{dx} \right)_{c_{\alpha\beta}} - \tilde{D}_{\beta} \cdot \left(\frac{dc}{dx} \right)_{c_{\beta\alpha}} = \frac{1}{2t} \cdot \left(\int_{C_0}^{C_{\beta\alpha}} x dc - \int_{C_0}^{C_{\alpha\beta}} x dc \right) \quad (2.145)$$

Mit dem in Abb. (2-10) angedeuteten Verschiebungsparameter d wird daraus:

$$\tilde{D}_{\alpha} \cdot \left(\frac{dc}{dx} \right)_{c_{\alpha\beta}} - \tilde{D}_{\beta} \cdot \left(\frac{dc}{dx} \right)_{c_{\beta\alpha}} = \frac{d}{2t} \cdot (C_{\beta\alpha} - C_{\alpha\beta}) \quad (2.146)$$

Der Ausdruck $d/2t$ repräsentiert die Verschiebungsgeschwindigkeit mit der sich die Grenzfläche von der Matano-Ebene entfernt. Die in Abb. (2-9) dargestellten Leerstellenströme können bei strukturell verschiedenen Phasen nicht unverändert über die Grenzfläche hinweggehen, so dass diese als Quelle bzw. Senke für Leerstellen fun-

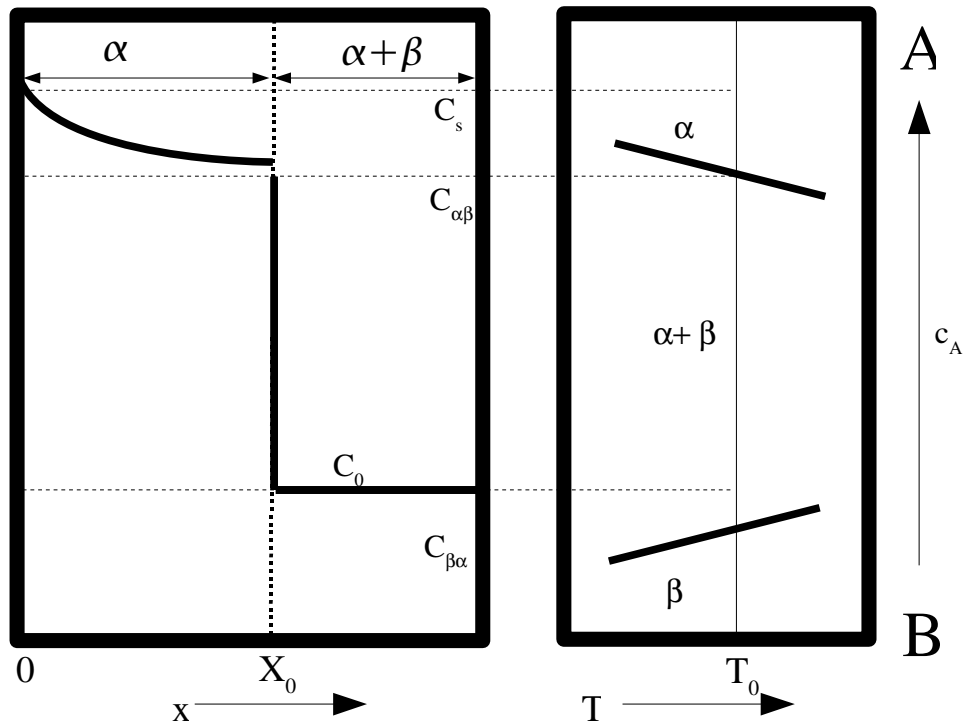


Abbildung 2-11: Diffusion in eine zweiphasige Probe (Phasen α und β) mit der mittleren Konzentration C_0 bei fester Oberflächenkonzentration C_s . Die A-reiche Phase wird von der Oberfläche aus gebildet.

gieren muss. Wenn die Vernichtungs- bzw. Erzeugungsraten der Leerstellen auf beiden Seiten der Phasengrenze stark unterschiedlich sind, kann es zu zusätzlicher Leerstellenaggregation bzw. zur Porenbildung kommen [D14]. Im Gegensatz zu der ausschließlich durch den Kirkendall-Effekt verursachten Porenbildung besteht jedoch die Möglichkeit, dass die Leerstellen zu beiden Seiten der Phasengrenzfläche oder direkt daran gebildet werden. In diesem Fall kann die Porenbildung exklusiv dem ungleichen Leerstellentransfer zugeordnet werden.

Wählt man für die Ausgangskonzentration C_0 einen Wert innerhalb der Mischungslücke (s. Abb. (2-11)) und fixiert die Konzentration der Komponente A (z.B. über die Gasphase) an der Oberfläche auf einen Wert C_s nahe dem der reinen Komponente A, so wird die α -Phase von der Oberfläche aus in die positive x -Richtung wachsen.

Nach dem parabolischen Zeitgesetz gilt für die Stelle X_0 , die die Schichtdicke der α -Phase kennzeichnet:

$$X_0 = b \cdot 2 \sqrt{\tilde{D}_\alpha t} \quad (2.147)$$

mit einer beliebigen Konstante b .

Die Schichtdicke kann daher als Maß für den Interdiffusionskoeffizienten in der betrachteten Phase herangezogen werden. Nimmt man wiederum einen konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten an, so erhält man als Profilverlauf innerhalb der Phase α :

$$\frac{C_S - C_{\alpha\beta}}{C_{\alpha\beta} - C_0} = \sqrt{\pi} \cdot b \cdot e^{-b^2} \cdot \operatorname{erf}(b) \quad . \quad (2.148)$$

Über Gl. (2.148) kann der b-Wert eines Profils bestimmt werden und daraus dann mit Gl. (2.147) der Interdiffusionskoeffizient. Wird bei diffusivem Kontakt der beiden Elemente A und B eine Phase (oder mehrere) der stöchiometrischen Zusammensetzung $A_\alpha B$ gebildet, so spricht man in Analogie zu Philibert [D18] von „Reaktionsdiffusion“. Betrachtet man die Bildung einer intermetallischen Phase mit der Bildungsreaktion



mit α als stöchiometrischem Faktor einer Strichphase bzw. der mittleren Zusammensetzung für Phasen mit ausgeprägter Löslichkeit, welcher gegeben ist durch die Beziehung

$$\alpha = \frac{x_A}{1 - x_A} \quad , \quad (2.150)$$

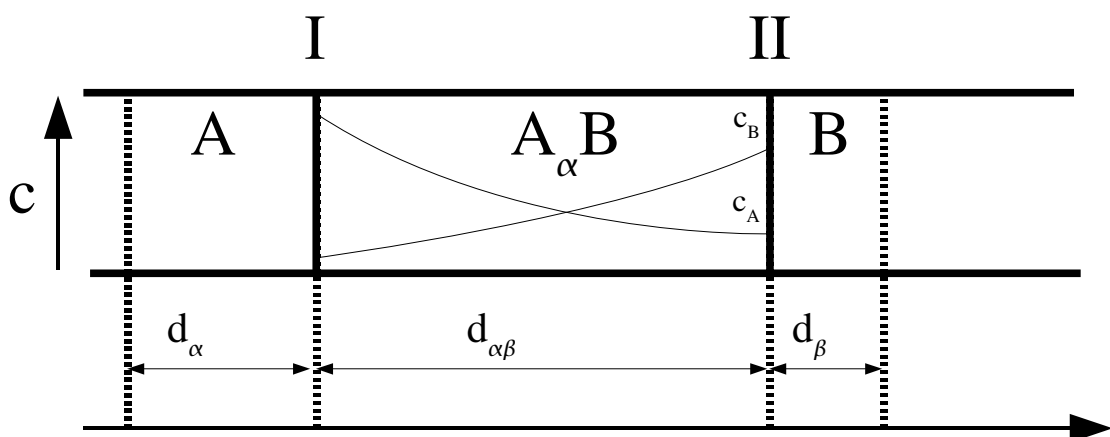


Abbildung 2-12: "Reaktionsdiffusion": Bildung einer Phase, während eines Diffusionsexperimentes. Die Phase $A_\alpha B$ wächst mit zunehmender Zeit durch den Materiefluss durch die Grenzflächen.

so gelangt man zu dem in Abb. (2-12) schematisch dargestellten Konzentrationsprofil [D37].

An den Grenzflächen I und II läuft die Gl. (2.149) entsprechende Reaktion ab. Damit an der Grenzfläche I die Phase $A_\alpha B$ gebildet werden kann, müssen die B-Atome durch diese Phase diffundieren. Umgekehrt entscheidet die Diffusionsgeschwindigkeit der A-Atome durch diese Phase über die Geschwindigkeit mit der sich die Grenzfläche II nach rechts bewegt. Mit fortschreitender Dauer des Diffusionsprozesses nimmt daher die Schichtdicke der gebildeten Phase immer langsamer zu. Für den Fall, dass die Reaktion (2.149) sehr viel schneller abläuft als die Diffusion, gilt nach Kidson [D20]:

$$d_{\alpha\beta} = B_{\alpha\beta} \cdot \sqrt{t} \quad . \quad (2.151)$$

Der Parameter B hängt von den Konzentrationen an den Grenzflächen der Phasen und den Interdiffusionskoeffizienten ab. Anordnungen bei denen Gl. (2.151) gültig ist, werden als „diffusionskontrollierte“ Reaktionen bezeichnet. Ist der Reaktionsschritt (2.149) geschwindigkeitsbestimmend, wird der Prozess als „grenzflächenkontrolliert“ bezeichnet. In diesem Fall werden die Konzentrationen nach Gösele und Tu [D15] niedriger als die Gleichgewichtskonzentrationen sein, da z.B. an der Grenzfläche I mehr B-Atome zur Verfügung stehen als umgesetzt werden können.

3 Experimenteller Teil

3.1 Präparation

Bei der Präparation der Legierungen wurden folgende Metalle verwendet:

Pd:	Pulver, Schwamm, Bleche	99.9 Fa. Merck
Pt:	Pulver, Schwamm, Bleche	99.9 Fa. Degussa
Mg:	Späne	99.9 Fa. Johnson Matthey

Schmilzt man Magnesium induktiv direkt mit Platin oder Palladium zusammen, so wird die optische Kontrolle des Schmelzvorgangs und die Bestimmung des Magnesium-Gehaltes aus der Einwaage durch die entstehenden Magnesiumdämpfe erschwert. Zur Herstellung der Legierungen für diese Arbeit wurden daher folgende Wege beschrieben:

a) Für Legierungen mit Magnesiumgehalten von 5 bis 35 At.% Mg wurde das eingewogene Platinmetall als Regulus vorgelegt und mit der definierten Menge Magnesium in Form von Spänen in einem Eisentiegel unter 300-400mbar Argon, wie in Abb. (3-1) und (3-2) dargestellt, eingeschweißt. Das Magnesium wurde dabei mit einem Stempel auf den Boden des Tiegels gedrückt, so dass es dort haften blieb.

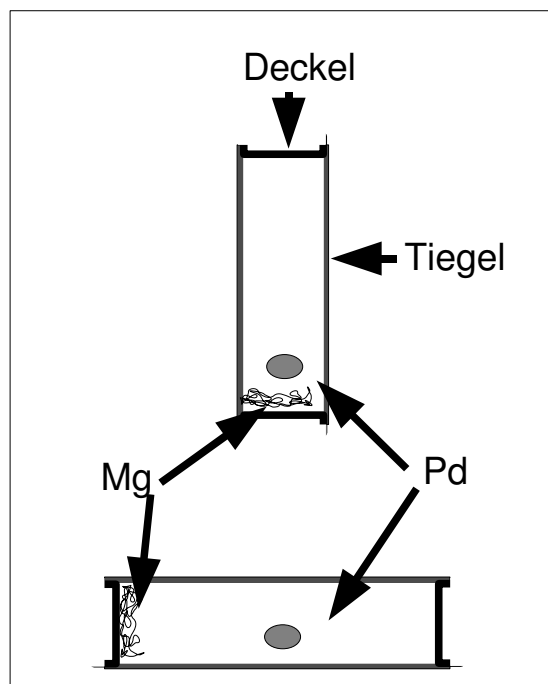


Abbildung 3-1: Eisentiegel für die Bedampfung von Reguli

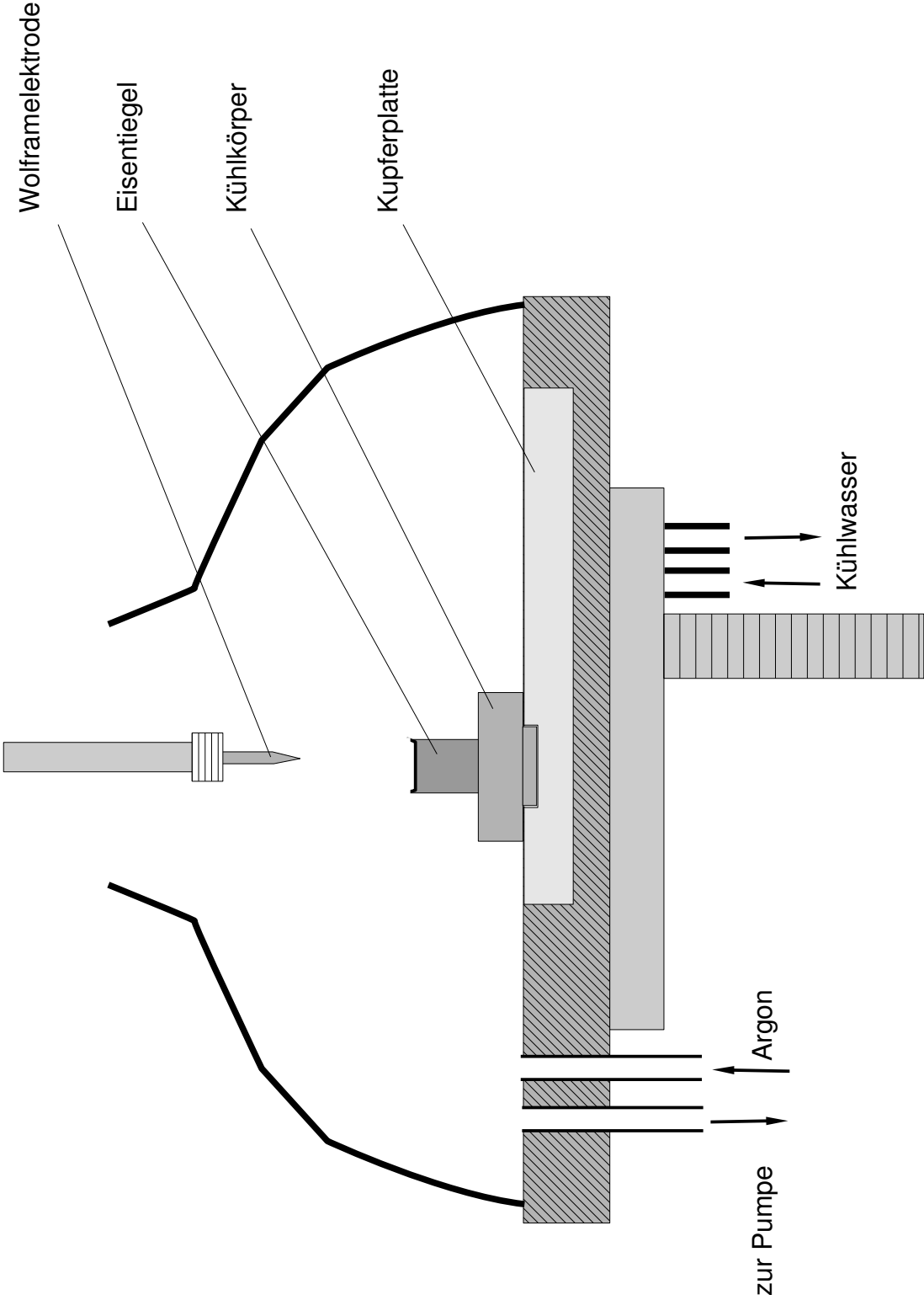


Abbildung 3-2: Lichtbogenofen zum Tiegelverschweißen unter Schutzgas

Die verschweißten Eisentiegel wurden dann je nach Einwaage ein bis drei Wochen bei 1173-1273K ausgelagert. Die Auslagerung bei höheren Temperaturen war nicht möglich, da die Tiegel oberhalb von 1373K von den Legierungen angegriffen werden [Pd04]. Auf diesem Wege erhaltene Reguli besaßen noch keinen einheitlichen Magnesium-Gehalt, konnten aber induktiv aufgeschmolzen werden ohne das größere Mengen Magnesium verdampften. Durch mehrmaliges Wenden und Aufschmelzen wurden die Legierungen im Induktionsofen (Fa. Himmelwerk) homogenisiert (s. Abb. (3-3)). Gegen Ende des Schmelzprozesses wurden die Legierungen ca. 20 Minuten bei Rotglut belassen und dann die Stromstärke heruntergeregelt. Die Magnesiumverluste gegenüber der Einwaage lagen entsprechend den Messungen mit der Mikrosonde (s.Kap.3.2) bei ein bis drei Prozent.

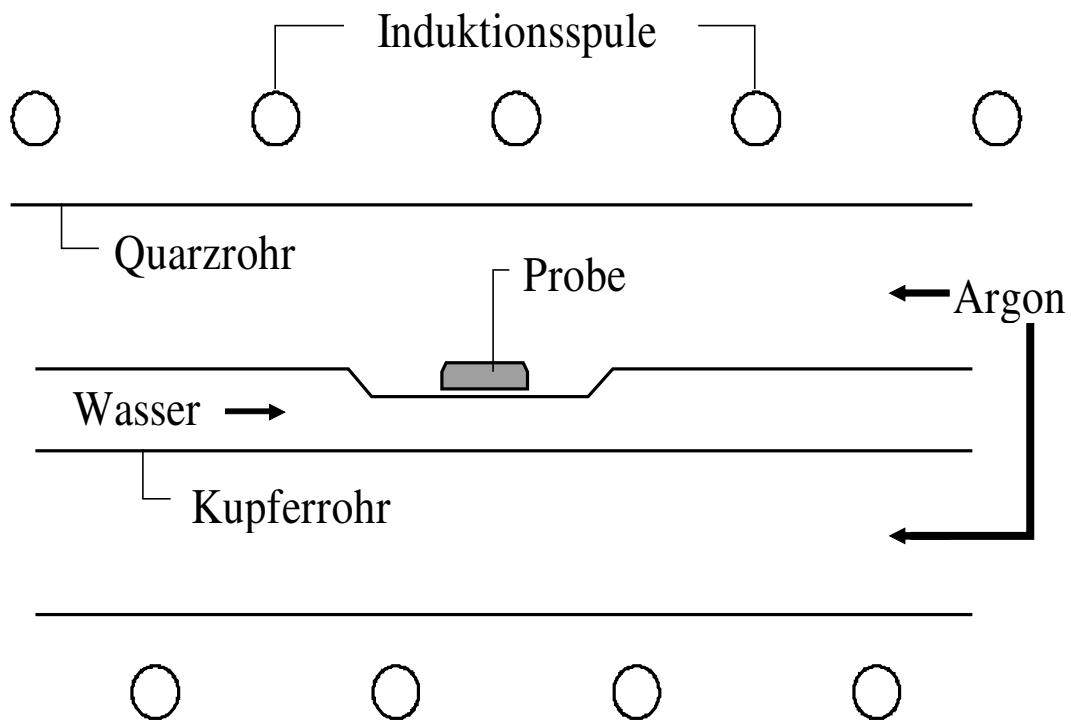


Abbildung 3-3: Induktionsofen zur Homogenisierung von Legierungen

b) Zur Herstellung von Legierungen mit Magnesiumgehalten zwischen 35 At.% Mg und 41 At.% Mg wurde das Platinmetall in Form dünner Bänder (Dicke 150-250 μ m) vorgegeben. Diese wurden spiralförmig gewickelt und in Eisentiegel eingebracht, in denen sie wie unter a) beschrieben mit der definierten Menge Magnesium unter Argon verschweißt wurden. Da ein nachgelagertes Aufschmelzen hier nicht möglich

war, musste die Reaktion bei ca. 1223K bis zur Homogenität geführt werden, was nach drei bis vier Wochen erreicht sein sollte [Pd08]. Anschließend wurden die noch verschlossenen Eisentiegel bei 1073K mindestens eine Woche lang ausgelagert. Die so erhaltenen spröden, grausilbernen Bänder konnten direkt weiterverwendet werden. Der Mg-Gehalt konnte über die Rückwaage abgeschätzt werden. Für die genaue Gehaltsbestimmung musste auch hier die Mikrosonde herangezogen werden.

c) Für die Herstellung von Legierungen mit Magnesiumgehalten oberhalb von 50 At.% Mg wurde von Palladium- bzw. Platinschwamm oder -Pulver ausgegangen, welches drei Wochen im verschweißten Eisentiegel bei ca. 1223K mit Magnesium umgesetzt wurde. Die erhaltenen Legierungen wiesen je nach Platinmetall deutliche Unterschiede auf. Während die Reaktion bei Palladium zu einem Schmelzkuchen führte, wurde bei Platin ein - meist dunkelgraues - homogenes Pulver erhalten. In beiden Fällen waren jedoch keine Reste von nicht umgesetztem Magnesiummetall erkennbar. Unter der Annahme, dass Massenverluste bei dieser Vorgehensweise vernachlässigbar sind, wurde für Legierungen dieses Typs der Magnesium-Gehalt aus der Einwaage bestimmt.

Für Mg-Pd-Legierungen konnte alternativ auch induktiv von Pd-Reguli und einem (großen) Überschuss an Mg-Spänen ausgegangen werden. Die großen Verluste an Magnesium (über 20% der eingesetzten Menge), Porenbildung auf den Reguli sowie die starke Mg-Dampfentwicklung erschwerten die Präparation bei dieser Vorgehensweise jedoch erheblich.

Mg-Pd-Legierungen mit Gehalten zwischen 41 und 49 At.% Mg konnten auf keinem der beschriebenen Wege erhalten werden, da weder bei der Beladung von Blechen noch der Bedampfung von Pd-Pulver Endprodukte erhalten wurden, die eine gleichmäßige Verteilung des Magnesiums besaßen. Insbesondere bei den Blechen waren Stellen deutlich gegenüber dem Rest erhöhter Mg-Konzentration feststellbar. Bei den im Eisentiegel bedampften Pulvern wurden neben Schmelzkuchen mit mehr als 50 At.%Mg auch noch Bereiche mit wesentlich geringerem Mg-Gehalt gefunden. Dieses in ähnlicher Form schon früher von R. Ferro [Pd04] beobachtete Verhalten ist vermutlich auf die in der Phase MgPd deutlich erhöhte Beweglichkeit von Mg zurückzuführen.

d) Mg-Pd-Legierungen mit Magnesiumgehalten unterhalb von fünf At.% Mg wurden

durch induktives Zusammenschmelzen von Mg-Pd-Legierungen und Palladium erhalten. Wegen der großen Wärmeleitfähigkeit von Palladium wurde diese Reaktion in einem mit Magnesiumoxid ausgeschlammten Aluminiumoxidschiffchen durchgeführt. Da bei diesem Präparationsweg keine Massenverluste auftraten, konnte der Magnesium-Gehalt auch hier gravimetrisch bestimmt werden.

3.2 Mikrosonde

Zur Bestimmung des Magnesium-Gehaltes der Legierungen konnten wegen der Verluste durch Abdampfen Ein- und Rückwaagen nur in den seltensten Fällen herangezogen werden.

Als alternative Methode zur Konzentrationsbestimmung wurde daher die Elektronenstrahl-Röntgenmikroanalyse (ERMA) -kurz: Mikrosondenanalyse- gewählt.

Der besondere Vorteil dieser Methode ist, dass die Konzentration in Abhängigkeit vom Ort bestimmt werden kann. Dies ermöglicht eine Überprüfung der Legierungen auf Homogenität und die Vermessung von Konzentrationsprofilen im Rahmen der Diffusionsuntersuchungen.

Zur Vorbereitung der Proben für die Mikrosondenanalyse wurde jeweils ein Teil der Reguli mit einer Niedertourendiamantsäge abgetrennt und das abgesägte Stück in Kunstharz (Technovit, Fa. Kulzer) eingegossen. Die eingebetteten Proben wurden dann geschliffen und mit Diamantpaste (Diaplast, Fa. Winter) der Körnung $1\mu\text{m}$ in einem Schritt poliert. Für die Mikrosondenanalyse muss die Probe plan und ohne Kratzer sein, da für die Konzentrationsbestimmung ein Winkel von exakt 90° zum Elektronenstrahl vorausgesetzt wird, um zuverlässige Ergebnisse zu liefern.

Zur Ableitung der Elektronen während der Messung, wurden die Probenträger anschließend mit einer dünnen, leitenden Schicht Kohlenstoff bedampft.

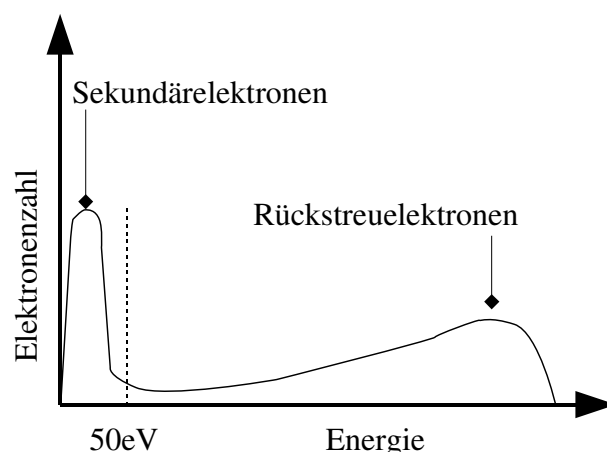


Abbildung 3-4: Energieverteilung von der Probe emittierter Elektronen nach Reed [X05].

Zunächst soll das Messprinzip der Analyse (s. Abb. (3-5))kurz erläutert werden: Ein fein

fokussierter Elektronenstrahl wird im Hochvakuum senkrecht auf die Probe gelenkt. Die dort auftreffenden Elektronen treten in Wechselwirkung mit der Probe, wobei verschiedene Fälle zu unterscheiden sind. Neben elastischen Stößen treten hauptsächlich inelastische Stöße auf, durch die ein Bruchteil der „Primärelektronen“ zurückgestreut wird. Die durch den Elektronenbeschuss im Inneren der Probe erzeugte Röntgenstrahlung kann auf dem Weg durch die Probe über den Photoeffekt weitere Elektronen freisetzen (sog. Sekundärelektronen).

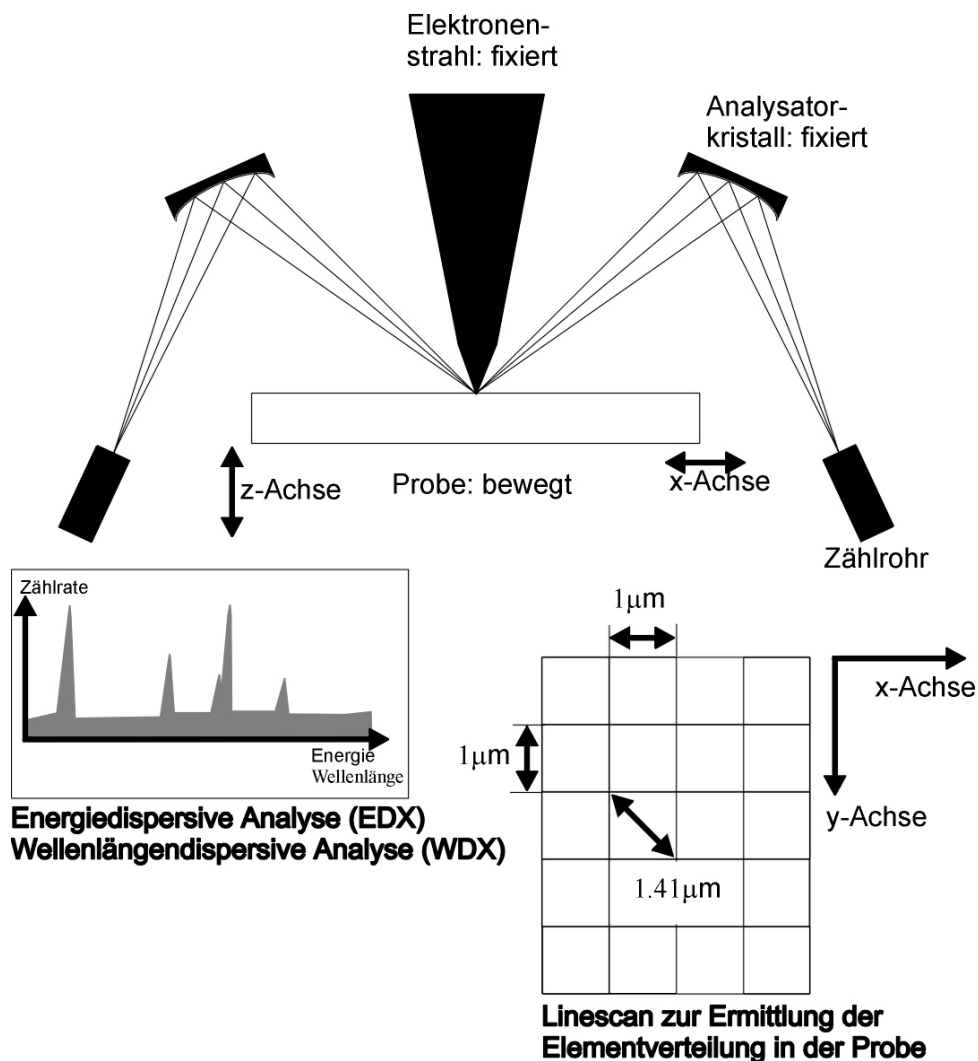


Abbildung 3-5: Schematische Darstellung des Aufbaus der Mikrosonde

Aus diesen von der Probe emittierten Elektronen lassen sich bei den beiden Prozessen wegen der unterschiedlichen Energieverteilungen der Elektronen (s. Abb. (3.4)) mit Hilfe geeigneter Detektoren Sekundär- (s. Abb. (3.6)) bzw. Rückstreuungselektronen-Bilder (s. Abb. (3.5)) gewinnen, welche Aufschluss über die Konzentrationsver-

teilung innerhalb einer Probe liefern können, da der Rückstreu- bzw. Sekundärelektronenanteil stark mit der Ordnungszahl zunimmt. Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit werden dabei bevorzugt mit Rückstreuelektronenbildern gewonnen, wohingegen Sekundärelektronenbilder Informationen aus tieferen Bereichen der Proben liefern und besser aufgelöst werden können, da die Emission stärker auf den Auftreffpunkt des Elektronenstrahls beschränkt ist. Die Aufnahme von Sekundärelektronenbildern dauert deutlich länger als die eines Rückstreuelektronenbildes. Um eine möglichst effektive Ausnutzung der Messzeit zu gewährleisten, wurden daher wann immer möglich Rückstreuelektronenbilder -trotz der etwas schlechteren Darstellungsqualität- aufgenommen.

Bei der „normalen“ Mikrosondenanalyse wird ausgenutzt, dass der Elektronenstrahl aus tieferliegenden Niveaus sog. Core-Elektronen herausschlagen kann. Die entstehenden Lücken werden von den äußeren Elektronen der Atome gefüllt, wobei charakteristische Röntgenstrahlung emittiert wird, die zur Identifikation der Elemente herangezogen werden kann. Diese charakteristische Röntgenstrahlung wird vom kontinuierlichen Röntgenbremsspektrum überlagert, das bei der Abbremsung der Elektronen ohne Stoßionisation entsteht.

Die emittierte Röntgenstrahlung kann entweder energiedispersiv (EDX) oder wellenlängendispersiv (WDX) ausgewertet werden.

Bei der energiedispersiven Analyse wird mit einem Halbleiterdetektor (z.B. lithiumdotiertes Silizium) über einen Vielkanalanalysator ein Spektrum der Röntgenstrahlung aufgenommen, über dessen Linien die Elemente in der Probe identifiziert werden können.

Bei einer wellenlängendispersiven Analyse wird die Röntgenstrahlung an einem Kristallgitter gebeugt. Aufgrund der bekannten Gitterparameter des Analysatorkristalls lässt sich aus den Beugungswinkeln auf die Wellenlänge der Röntgenstrahlung schließen. Man erhält ebenfalls ein Linienspektrum, dessen Intensität jedoch proportional zum Massenanteil des betrachteten Elements in der Probe ist. Für die quantitative Analyse ist noch ein Standard definierter Zusammensetzung notwendig, der als Ausgangspunkt weiterer Messungen fungiert.

Ausgehend von diesem Punkt wird für die Probe ein linearer Zusammenhang zwischen der Intensität I und dem Gehalt der Probe in Gewichtsprozent (w_A) angenommen:

$$\frac{I_A}{I_{A(100)}} = \alpha \cdot w_A \quad (3.1)$$

Der Faktor α beinhaltet einen Korrekturterm, in den Ordnungszahl-, Absorptions- und Fluoreszenzkorrektur (sog. ZAF-Korrektur) für Probe und Standard eingehen [Pd15]. Abb. (3-6) zeigt die unterschiedlichen Anregungsvolumina für ein reines Metall A und eine Legierung von A mit dem -schwereren- Element B im Verhältnis 1:1. Die durch die Anwesenheit von B bewirkte Abnahme des Volumens, muss bei der Konzentrationsbestimmung in der Absorptionskorrektur berücksichtigt werden [X05].

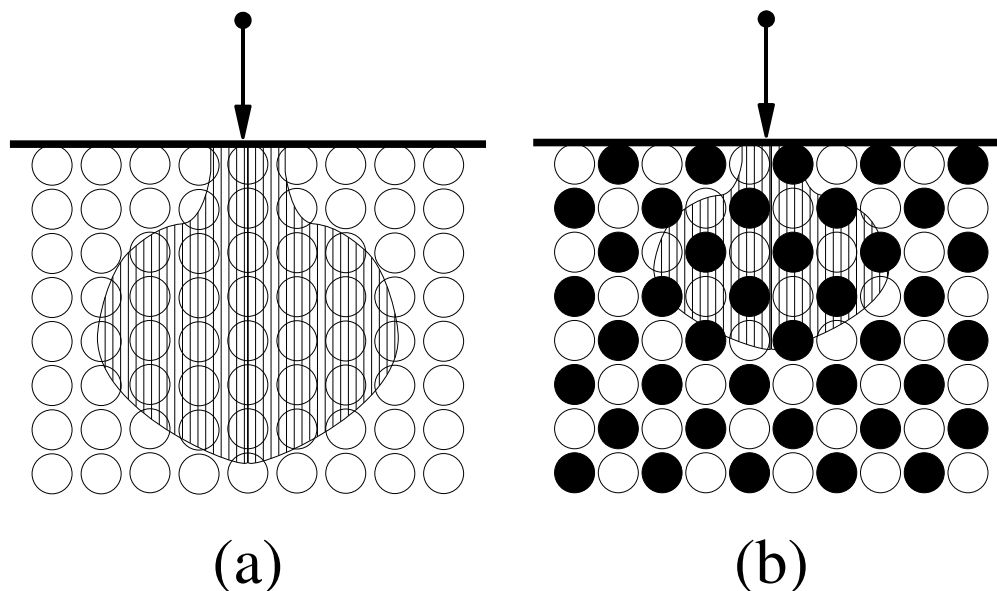


Abbildung 3-6 Ausdehnung der „Anregungsbirne“ bei verschiedenen Dichten als Ursache der Absorptionskorrektur [X05]. Die Anzahl angeregter Atome ist in reinem A (a) größer als in einer Mischung aus A und B (b), da B eine grössere Atommasse hat.

Die mit der Korrekturrechnung erreichten Genauigkeiten liegen in der Regel bei etwa 1% des Messwertes.

Für die Messungen dieser Arbeit wurden für Palladium- und Platinlegierungen die reinen Edelmetalle als Standard verwendet, die auch für die Probenpräparation eingesetzt wurden. Messungen des Magnesiumgehaltes erfolgten mit Magnesiumoxid als Standard. Die Verwendung des Reinmetalles war bei Magnesium wegen der schlechten Polierbarkeit und der vergleichsweise niedrigen Widerstandsfähigkeit gegen Elektronenbeschuss im Vakuum nicht zweckmäßig.

Der fein fokussierte Elektronenstrahl (0.3 μ m Strahldurchmesser) erlaubt in günstigen Fällen (hohe Elektronendichte) noch die Auflösung von Punkten mit Abständen von einem Mikrometer. Daher können die Randkonzentrationen der meisten zweiphasigen Proben getrennt bestimmt werden.

Bei den Messungen der Diffusionsprofile wurde stets versucht, die maximal mögliche Anzahl an Punkten aufzunehmen, da hierdurch die Genauigkeit der Auswertungsrechnung erhöht wird.

Die Messungen wurden im Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität bei Dr. D. Ackermann, Dr. P. Appel und Frau B. Mader durchgeführt.

Es wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 15kV und einem Elektronenstrom von 15nA gearbeitet. Die Messungen erfolgten wellenlängendispersiv (WDX). Zusätzlich wurden die Proben mittels EDX auf evtl. Verunreinigungen, insbesondere Eisen aus den Tiegeln der Präparation, untersucht. Die zur Auswertung herangezogenen Linien und Analysatorkristalle sind in Tab. (3-1) aufgeführt.

Tabelle 3-1: Analysatorkristalle der Mikrosonde

Element	Linie	Analysatorkristalle
Pd	L- α	Pentaerythryt (PET)
Pt	M- α	Pentaerythryt (PET)
Mg	K- α	Thalliumphthalat (TAP)
Fe	M- α	LiF (LIF)

3.2.1 Gehaltsbestimmung

Bei Proben, die mit der Mikrosonde zwecks Gehaltsbestimmung vermessen wurden, wurden zwei Linescans mit mindestens 100 Punkten über die Schnittfläche der Probe gelegt und die Gehalte dann aus den Mittelwerten der Scans bestimmt. Der Punktabstand wurde möglichst groß gewählt, um eine möglichst vollständige Abdeckung der Probenfläche zu erzielen.

Bei zweiphasigen Proben wurden ebenfalls Linescans gemessen und die mittleren Gehalte dem Gesamtgehalt der Probe zugeordnet. Wegen der deutlichen Schwankungen der einzelnen Konzentrationen sind hier jedoch die Mittelwerte mit größeren Fehlern behaftet. Stichprobenartige Wiederholungsmessungen haben einen Fehler der Gesamt-

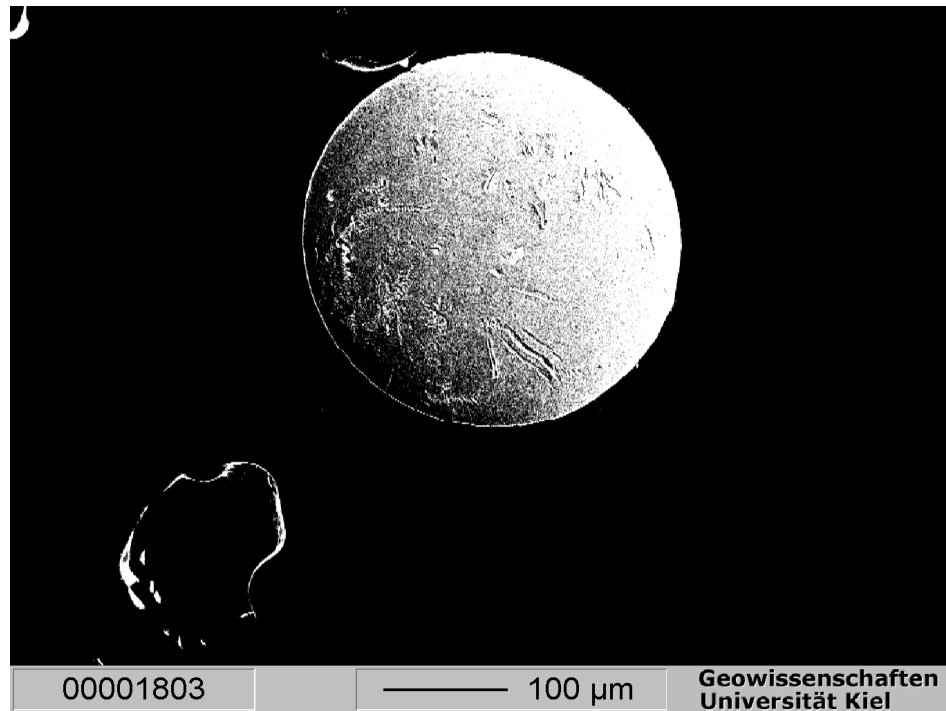


Abbildung 3-7: Rückstreuelektronenbild, Pt-Draht 350µm Durchmesser

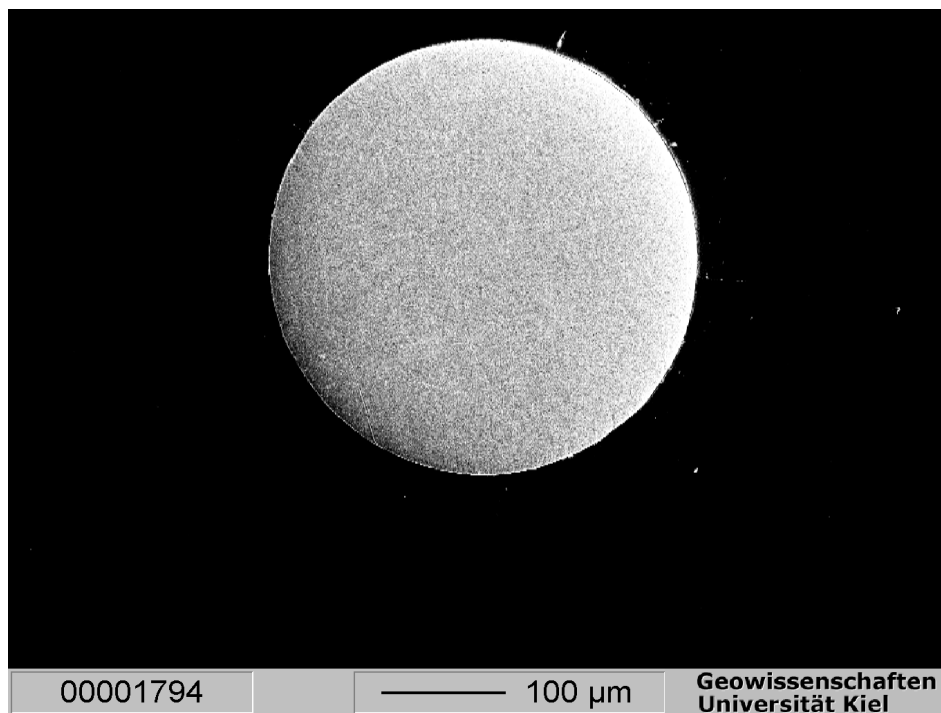


Abbildung 3-8: Sekundärelektronenbild, Pt-Draht 350µm Durchmesser

mittelwerte von bis zu 0.5% bei zweiphasigen Proben ergeben. Bei einphasigen liegt die Unsicherheit etwa bei 0.2%. Um genauer festlegen zu können, ob eine Probe zweiphasig ist, wurde bei einigen Proben ein Sekundär- bzw. Rückstreuelektronenbild angefertigt, auf dem sich evtl. „Inseln“ einer zweiten Phase leichter

identifizieren lassen. Abb. (3-7) und (3-8) zeigen die beiden Bildmodi zum Vergleich an einem Platin-Draht.

3.2.2 Konzentrationsprofile

Bei der Messung von Konzentrationsprofilen mit der Mikrosonde kommt zur reinen Gehaltsbestimmung noch die Ortsbestimmung hinzu. Hierfür verfügt die Sonde über ein Raster (s. Abb. (3-5)), mit dem die Probe in $1\mu\text{m}$ Schritten in x- bzw. y-Richtung abgetastet werden kann. Um das Profil später aus den einzelnen Punkten zu berechnen, ist es

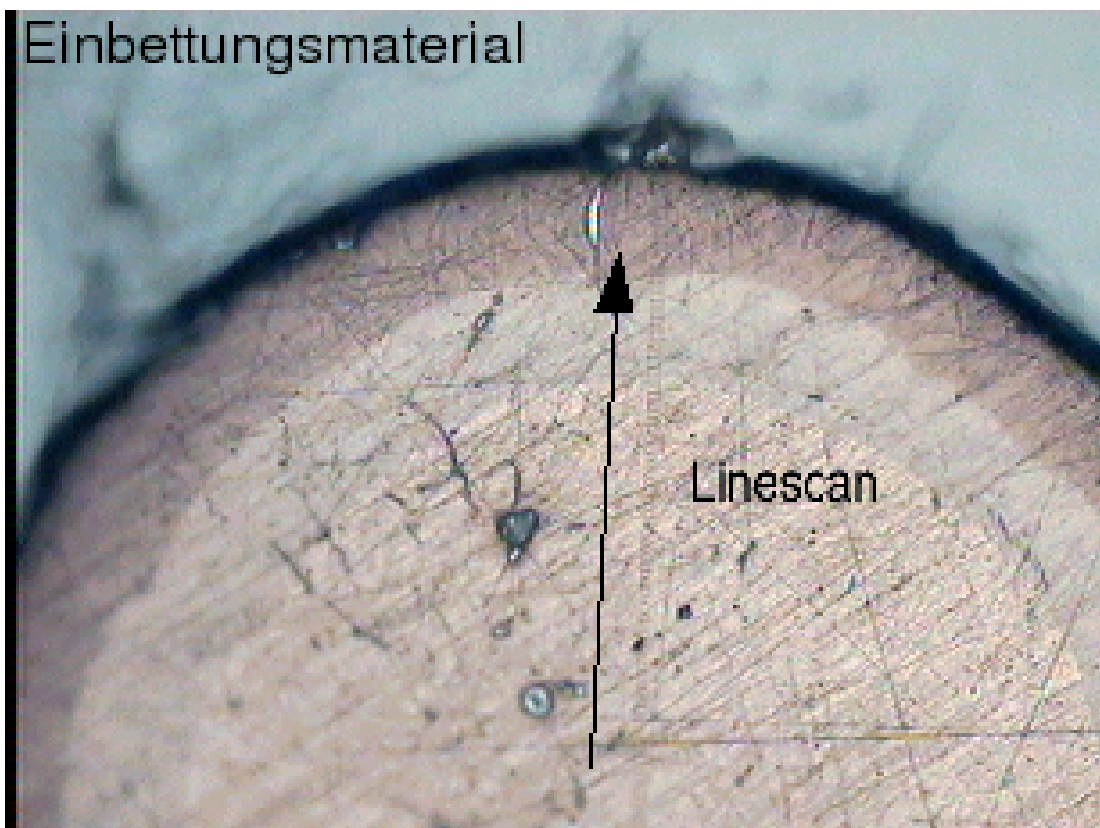


Abbildung 3-9: Ausschnittsbild eines beladenen Pd-Drahtes mit ca. $340\mu\text{m}$ Durchmesser, gut sichtbar die Punkte der Linescanmessung, oben die Randzone zum Einbettungsmaterial mit dem Endpunkt der Messung

wichtig, einen Fixpunkt für das Koordinatensystem zu bestimmen. Bei den Profilaufnahmen wird vom Probenrand ausgegangen bzw. die Scans bis dorthin geführt. In den Darstellungen der Profile wird später dieser Startpunkt bzw. Zielpunkt als Nullpunkt (mit der Bezeichnung „relative Ortskoordinate“) gewählt. Dabei ist zu beachten, dass die am Probenrand bestimmten Konzentrationswerte wegen der dort nicht erfüllten Refle-

xionsbedingung für die Gehaltsbestimmung nicht verwendet werden können (s. Abb. (4-3)).

3.3 EMK-Messungen

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

R.W. Ure [Ca01] hat die Eignung des Calciumfluorids als reinen Fluoridionenleiter nachgewiesen. Die Fluoridionenleitfähigkeit beruht auf der im Kristallgitter vorherrschenden Anti-Frenkel-Fehlordnung, d.h. Fluoridionen befinden sich auf Zwischengitterplätzen und es entstehen Leerstellen im Fluoridgitter. Sowohl die Zwischengitterionen als auch die Leerstellen zeigen bei hohen Temperaturen eine hohe Beweglichkeit und ermöglichen so die Ionenleitfähigkeit.

Neben der Ionenleitfähigkeit kann auch noch Elektronen- bzw. Defektelektronenleitfähigkeit auftreten. Ursache hierfür ist die Fluoraktivität in den an den Ionenleiter angrenzenden Phasen. Bei sehr kleinen Fluoraktivitäten werden Fluoridionen aus dem Gitter ausgebaut, wobei ein Elektron im Kristall verbleibt und dort -nach seiner Überführung ins Leitungsband- zur Leitung beiträgt. Bei sehr hohen Fluoraktivitäten werden Fluoratomte in den Kristall eingebaut, wobei ein Defektelektron pro eingebautes Atom gebildet wird, das analog dem Elektron zur Leitfähigkeit beiträgt.

Die Grenzen der reinen Ionenleitfähigkeit (s.u.) sind fließend und temperaturabhängig.

Mollwo [Ca04] hat die Elektronenleitung mit Hilfe von sog. Farbzentren, die durch Diffusion von Elektronen in den Kristall entstehen, untersucht.

C.Wagner [Ca02] gibt für den Fall, dass neben der Ionenleitung auch noch andere Leitungsformen auftreten, für die EMK E folgende Gleichung an:

$$E = \frac{1}{2F} \cdot \int_{\mu_{F_2}}^{\mu_{F_2}'} t_F d\mu_{F_2} \quad (3.2)$$

F : Faraday-Konstante = 96484 C mol^{-1} [M24]

t_i : Überführungszahl der Fluoridionen

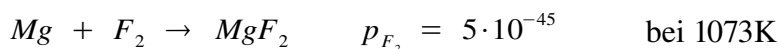
Die Überführungszahl t_F beschreibt die Beiträge jeder Ladungsträgersorte i zur Gesamtleitfähigkeit σ des Kristalls:

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sum_i \sigma_i} \quad (3.3)$$

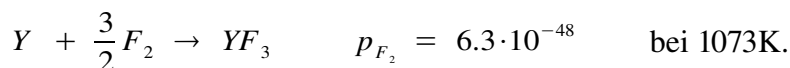
Elektronen- und Defektelektronenleitung verursachen Polarisationserscheinungen, die die EMK verfälschen. Es muss daher bei der Durchführung von EMK-Messungen darauf geachtet werden, dass die Überföhrungszahl gegen „eins“ geht, d.h., alle anderen Beiträge zur Leitfähigkeit sollten praktisch vernachlässigbar klein sein.

Zahlreiche Untersuchungen beschäftigen sich mit der Frage, wann die Bedingung der reinen Ionenleitfähigkeit erfüllt ist. Wagner [Ca03] hat reine Ionenleitung ($t_f > 0.99$) bei Calciumaktivitäten bis zu $a_{\text{Ca}} = 1 \cdot 10^{-5}$ (873K) bzw. $a_{\text{Ca}} = 1 \cdot 10^{-6}$ (1113K) bestimmt. Diese Calciumaktivitäten entsprechen Fluorpartialdröcken von $p_{F_2} = 5.8 \cdot 10^{-65}$ bar bzw. $p_{F_2} = 2.6 \cdot 10^{-49}$ bar [M24]. Hinze et al. [Ca06] haben Gesamtleitfähigkeiten an symmetrischen Zellen mit unterschiedlichen Metall-Metallfluorid-Elektroden untersucht. Ihren Ergebnissen zufolge ist selbst in Gegenwart von reinem Calcium noch die Bedingung reiner Ionenleitung erfüllt. Dies würde einem Fluorpartialdruck von $1 \cdot 10^{-51}$ bar bei 1073K entsprechen. Delcet et al. [Ca07] haben die Elektronenleitung mit Hilfe der von Wagner [Ca02] eingeföhrten Polarisationsmethode untersucht und gefunden, dass reine Ionenleitung bis zu einer Calciumaktivität von $a_{\text{Ca}} = 1 \cdot 10^{-5}$ (1073K) vorherrschend ist, was einem Fluorpartialdruck von $p_{F_2} = 1 \cdot 10^{-48}$ bar entspricht.

Die für die Messungen dieser Arbeit verwendeten Metallfluoride haben folgende aus der Literatur [M24] berechnete Fluorpartialdröcke:



und



Sie liegen deutlich unter den von Delcet et al. festgelegten Grenzwerten und gelten für reines Mg und Y. Da die Aktivitäten in den vermessenen Legierungen geringer sind, liegen die Fluorpartialdröcke noch deutlich höher. Daher kann für folgende galvanische Ketten, die in dieser Arbeit vermessen wurden, von reiner Ionenleitung ausgegangen werden:



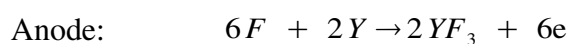
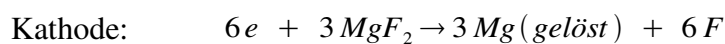
- B Pt, Fe | Ta | Y, YF₃ | CaF₂ | Pd-Mg, MgF₂ | Ta | Pt, Fe
 C Pt | Mo | Y, YF₃ | CaF₂ | Mg, MgF₂ | Mo | Pt
 D Fe | Ta | Y, YF₃ | CaF₂ | Pd-Mg, MgF₂ | Ta | Fe

Da die Verwendung von Mg/MgF₂, als Referenzelektrode wegen der niedrigen Schmelz- und Siedepunkte von Magnesium problematisch ist, wurden die Legierungselektroden gegen Y/YF₃ als Referenz vermessen; dieses Metall lässt sich leicht handhaben und hat sich bereits bei zahlreichen Aktivitätsmessungen bewährt ([M20], [M21]). Die Zellen vom Typ C wurden mit einem von J. Egan [Mg15] vorgeschlagenen Aufbau (s. Abb. (3-12)) vermessen, bei dem die Magnesiumelektrode mit Hilfe einer Tablette aus polykristallinem Calciumfluorid gekapselt wurde (s. Kap. 3.3.1).

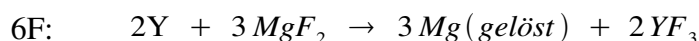
Um eine Verunreinigung der Referenz mit Magnesium bei höheren Temperaturen auszuschließen, wurde für Zellen vom Typ D die Referenz im Elektrolyten gekapselt und oberhalb von 950K Eisenzuleitungen (s. Abb. (3-13)) verwendet.

Im Zentrum der Messkette befindet sich ein Calciumfluorid-Einkristall, an dessen Seiten sich die Legierungs- bzw. Referenzelektrode befindet. Eine wichtige Voraussetzung für EMK-Messungen ist, dass die Metalle und Fluoride in den Elektroden in definierten Zuständen vorliegen. Um die in Kap.(3.4.2) dargelegten Beladungsreaktionen an den Platinableitungen zu vermeiden, wurde zwischen die Elektroden und die Ableitungen ein Tantal-Blech gelegt. Stichprobenartige Untersuchungen benutzter Tantalbleche mit der Mikrosonde zeigten keine messbare Interdiffusion zwischen Magnesium und Tantal im Temperaturintervall von 800 bis 1123K.

Beim reversiblen Durchgang von 6 Faraday durch ein Zelle vom Typ A laufen die folgenden Halbzellereaktionen ab:



Die Gesamtreaktion dafür lautet:



Der Zusammenhang zwischen der freien Reaktionsenthalpie der Zellreaktion und der gemessenen EMK E ist gegeben durch

$$\left(\Delta_r G\right)_{p,T} = -zFE \quad (3.4)$$

z: Anzahl Faraday, die durch die Zelle fließen.

Damit ergibt sich für die EMK E:

$$E = -\frac{1}{6F} \cdot \left[3 \mu_{Mg}^{\circ} + 3RT \ln a_{Mg} + 2 \mu_{YF_3}^{\circ} - 2 \mu_Y^{\circ} - 3 \mu_{MgF_2}^{\circ} \right], \quad (3.5)$$

bzw. nach a_{Mg} aufgelöst:

$$\begin{aligned} \ln a_{Mg} &= -\frac{2}{3RT} \left[\mu_{YF_3}^{\circ} - \mu_Y^{\circ} \right] + \frac{1}{RT} \left[\mu_{MgF_2}^{\circ} - \mu_{Mg}^{\circ} \right] - \frac{2FE}{RT} \\ a_{Mg} &= \exp \left(-\frac{2}{3RT} \left[\mu_{YF_3}^{\circ} - \mu_Y^{\circ} \right] + \frac{1}{RT} \left[\mu_{MgF_2}^{\circ} - \mu_{Mg}^{\circ} \right] - \frac{2FE}{RT} \right). \end{aligned} \quad (3.6)$$

Die Terme in Klammern entsprechen den tabellierten Standardbildungsenthalpien [M24], die auf die bei der zugehörigen Temperatur stabile Form bezogen sind. Bei der Auswertung der Daten muss berücksichtigt werden, dass Magnesium bei 923K (s. Kap. 1) schmilzt und sich die Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie ändert. Um die Daten aus EMK-Messungen besser vergleichen zu können, sind alle Messungen dieser Arbeit auf flüssiges Magnesium bezogen. Unterhalb von 923K ist daher hypothetisches flüssiges Magnesium der gewählte Standardzustand. Mit Hilfe der so ermittelten Aktivitäten in Abhängigkeit von der Temperatur kann ein vollständiger Satz thermodynamischer Größen berechnet werden. (vgl. Kap.2.1.1)

3.3.1 Versuchsdurchführung und Aufbau

Vor Beginn der Messung wurden zunächst die Komponenten der elektrochemischen Zelle vorbereitet.

Für die Legierungselektrode wurde der Regulus der Legierung eingespannt und mit einem Wolframcarbidfräser ein feinkörniges Pulver hergestellt. Zu diesem Pulver wurden dann 25 Vol.-% pulverförmiges Magnesiumfluorid (99.9% Fa. Koch light bzw. 99.99% Fa. Merck) gegeben. Beide Substanzen wurden in einem Mörser verrieben und anschließend in einem Edelstahlpresswerkzeug bei einem Druck von 1 GPa zu Tabletten von ca. 0.5-2.5 mm Dicke und etwa 5 mm Durchmesser gepresst. Palladium-Legierungen mit 30-40 At.% Mg wiesen eine große Härte auf und neigten zum Zerbrechen bei der Tablettenherstellung. Proben mit diesen Gehalten wurden mit leicht erhöhter Menge an Magnesiumfluorid (bis maximal ca. 50 Vol.-%) hergestellt.

Die Herstellung der Yttrium-Yttriumfluorid-Elektrode erfolgte analog. Es wurde elementares Yttrium (99.9%; Fa. Johnson-Matthey) mit Hilfe des Wolframcarbidfräsers zu Pulver verarbeitet, mit Yttriumfluorid vermischt und zu einer Tablette verpresst.

Als Elektrolytrohling diente ein 50mm langer Calciumfluorid-Einkristallstab (Fa. Korth) von 10mm Durchmesser, aus dem mit einer Niedertourendiamantsäge (Isomet Fa. Buehler) Scheiben mit einer Dicke von ca. 1mm gesägt wurden. Die so hergestellten Elektroden und der Elektrolyt wurden in die Messapparatur eingesetzt. Abb. (3-10) zeigt die schematische Darstellung der verwendeten Apparatur. Die Zuleitungen bestanden aus Platin bzw. aus Eisen für sehr magnesiumreiche Legierungen (mehr als 50 At.% Mg). Um Beladungsreaktionen zu vermeiden, wurden, wie in Kap. 3.3 beschrieben, Tantalbleche zwischen die Elektroden und die Ableitungen gelegt, die keine Reaktion mit den Elektroden zeigten. Die Fixierung der Zelle im Ofen erfolgte mit Hilfe einer Eisenfeder, die die Zelle über einen Korundstempel zusammenpresste. Nach dem Einsetzen der elektrochemischen Zelle, wurde ein Quarzrohr über den Messkopf geschoben und über dieses dann ein hitzebeständiges geerdetes Edelstahlrohr gestülpt. Die Erdung war erforderlich, da ansonsten die Regelimpulse der Ofensteuerung zu starken Schwankungen in den EMK-Werten geführt hätten. Die Apparatur wurde evakuiert und mit Argon (99.998% Fa. Messer) gespült. Diese Prozedur wurde dreimal wiederholt, bevor zur Beseitigung evtl. noch verbliebener Gas- und Wasserspuren eine Stunde bei ca. 520K evakuiert wurde. Dann wurde die Apparatur wieder mit Argon befüllt und ein langsamer Gasstrom eingeregelt. Danach war die Apparatur messbereit.

Besonders wichtig bei der Durchführung der Messungen ist die gründliche Reinigung des Schutzgases. Dieses wurde zur Beseitigung von Wasserspuren zunächst über eine mit Magnesiumperchlorat gefüllte Säule geleitet und danach zur Beseitigung von letzten Spuren von Sauerstoff über Zirkonium, welches mit einem Widerstandsofen auf 1273K erhitzt wurde. Die Notwendigkeit, extrem reines Schutzgas zu verwenden, ist von Kleykamp [Ca09] durch EMK-Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen an der Zelle

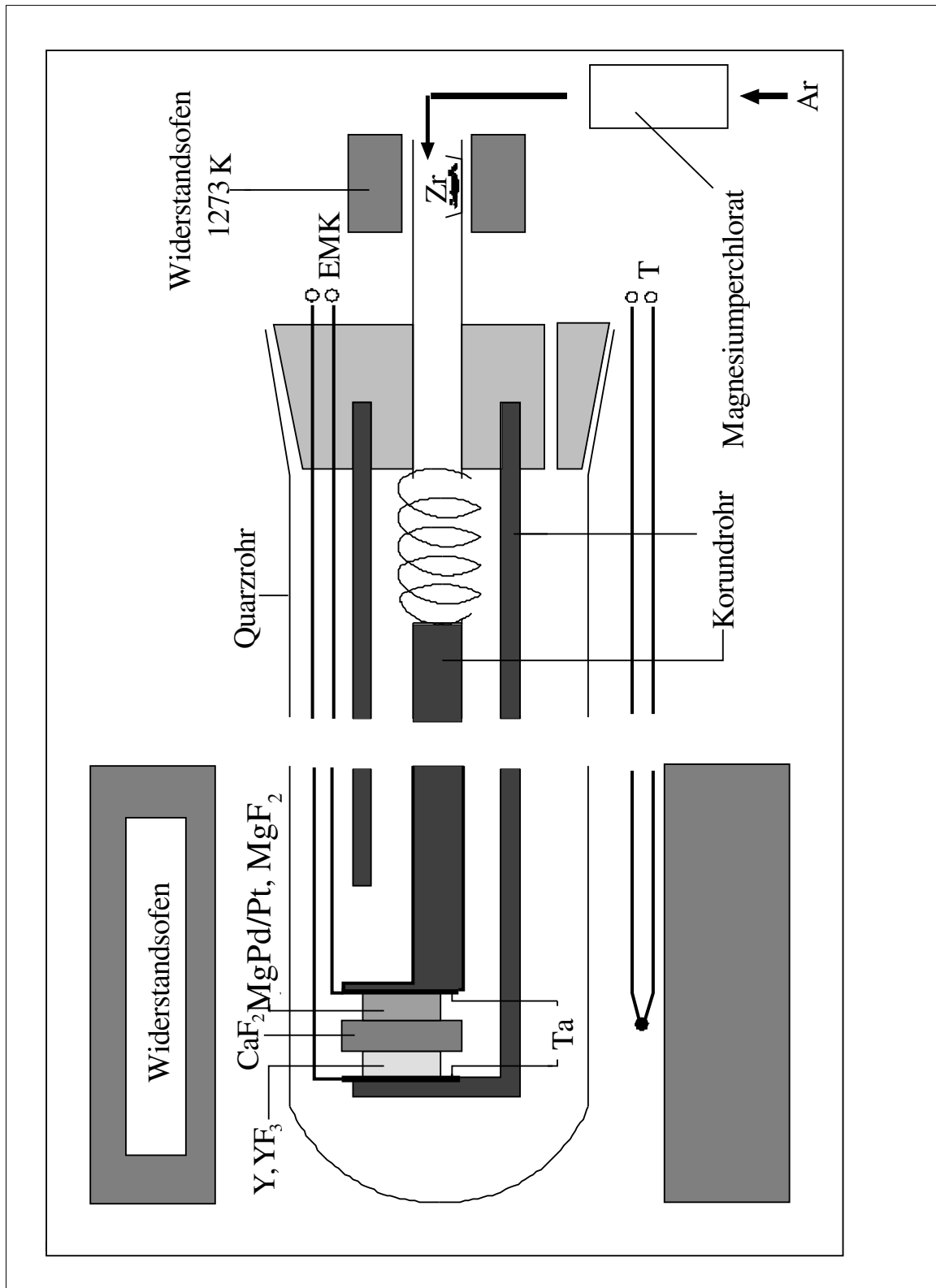


Abbildung 3-10: Schematischer Aufbau der Apparatur

Th, ThF₄ | CaF₂ | ThF₄, ThOs₂, Os

belegt worden. Die Zugabe von Spuren von Sauerstoff führt bereits zu einer Verfälschung des Temperaturgangs um über 300%. Da mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der EMK die Entropiebeiträge ermittelt werden sollen, mussten auch kleine Sauerstoffspuren unter allen Umständen vermieden werden.

Zur Durchführung der Messungen wurde ein leicht abgewandeltes Programm aus [M21] benutzt (s. Abb. (3.11)). Dieses regelte zunächst mit Hilfe einer digitalen Ofensteuerung (R2600 Fa. Gossen-Metrawatt) die Messtemperatur des ersten aufzunehmenden Wertes ein und führte dann mittels Widerstandsmessung einen Reversibilitätstest durch.

Je nach gewähltem Temperaturprogramm entsprach die Temperatur der höchsten oder der tiefsten Messtemperatur. Diese Temperatur wurde über die Wartezeit t -in der Regel 6 Stunden- konstant gehalten. Die Temperaturmessung erfolgte dabei über ein Pt-Pt10Rh-Thermoelement. Dieses befand sich mit seiner heißen Lötstelle auf Höhe der Zelle im Widerstandsofen. Die Zelle und das Thermoelement wurden so positioniert, dass sie sich in der ca. 10cm breiten temperaturkonstanten Zone des Ofens befanden (s. Abb. (3-10)), die durch die Aufnahme eines Ofenprofils zuvor ermittelt worden war. Die Vergleichslötstelle des Thermoelementes befand sich in einem isolierten und elektrisch auf 318 ± 1 K geheizten Aluminiumblock. Die Wartezeit t war variabel, aber 6h hatten sich als ausreichend erwiesen, um die Gleichgewichtseinstellung zu garantieren. Nach Ablauf der Wartezeit wurde im Abstand von fünf Minuten die EMK gemessen. Hierzu diente ein hochohmiges Digital-Elektrometer (Eingangswiderstand $> 10^9 \Omega$ Fa. Keithley). War die Standardabweichung von fünf gemessenen Werten kleiner als eine vorgegebene Toleranz (normalerweise 0.3mV), schrieb der Rechner den letzten Wert als konstant in eine vorher definierte Datei. Danach wurde die nächste im Temperaturprogramm vorgegebene Temperatur angefahren, 60 Minuten bis zur Gleichgewichtseinstellung gewartet und erneut Werte aufgenommen. Zur Überprüfung der Reversibilität erfolgten die Standardmessungen mit einem alternierenden Temperaturprogramm, d.h. es wurde abwechselnd eine hohe und eine niedrige Temperatur angesteuert. Um Phasenumwandlungen zu detektieren, wurden jedoch auch Messungen bei stetig steigender Temperatur durchgeführt. Nach Aufnahme der vorgegebenen Anzahl von Temperatur-EMK-Wertepaaren (meist 25) wurde die Ofentemperatur auf ca. 323K reduziert. Die Messung war damit beendet, und die aufgenommenen Wertepaare konnten ausgewertet

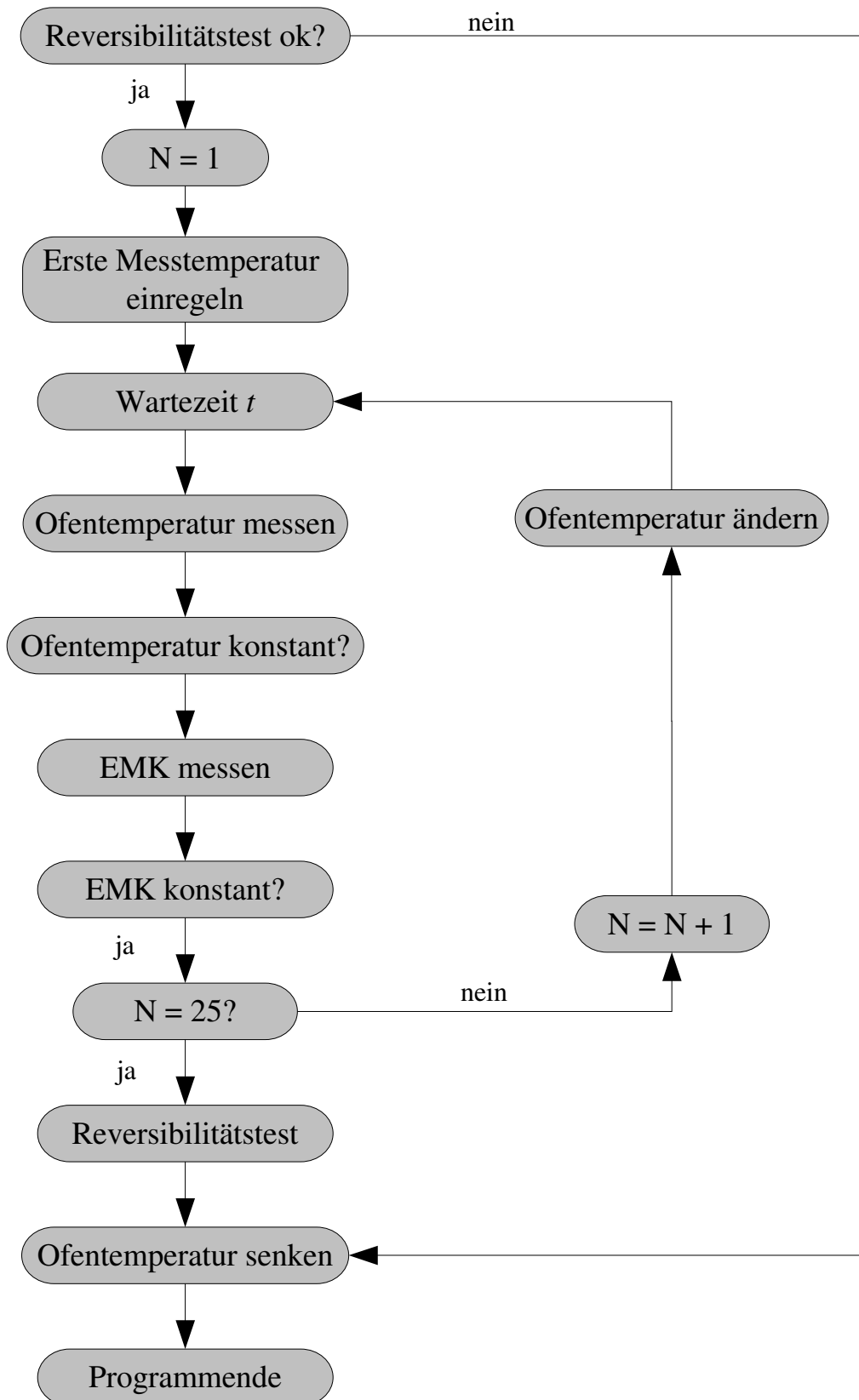


Abbildung 3-11: Flussdiagramm des Messprogramms für EMK-Messungen

werden. Nach Entfernung von Elektroden und Elektrolyt wurde der Messkopf mit dem Quarzrohr über Nacht ausgeglüht, um evtl. Magnesiumablagerungen und sonstige Verunreinigungen zu entfernen. Danach war die Apparatur erneut betriebsbereit.

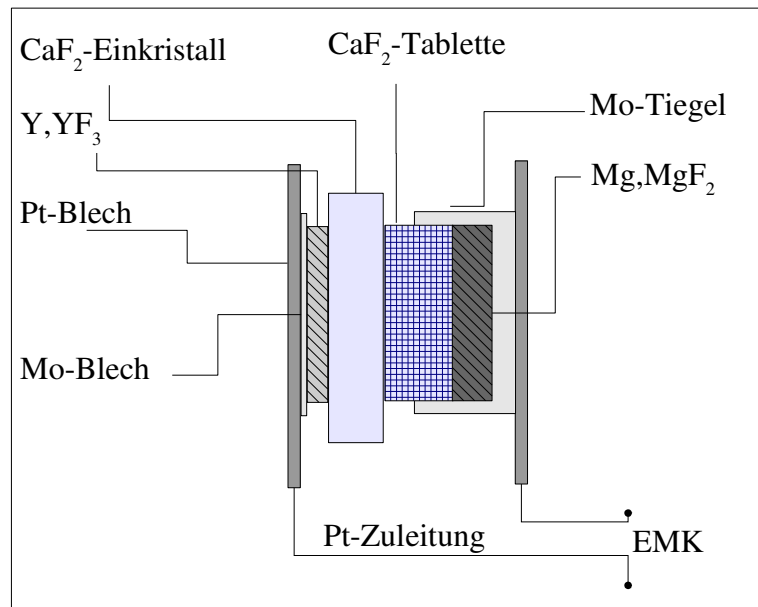


Abbildung 3-12: Elektrochemische Messzelle nach Egan zur Messung der Bildungsenthalpie von Magnesiumfluorid

Für Zellen zur Bestimmung der freien Bildungsenthalpie von Magnesiumfluorid (Typ C) wurde der in Abb. (3-12) dargestellte von J.Egan [Mg15] vorgeschlagene leicht abgewandelte Aufbau benutzt. Die Magnesiumelektrode wird dabei in einen Molybdän-Tiegel eingebracht und dann eine Tablette aus CaF₂-Pulver auf diese gepresst. Der Kontakt der Magnesiumelektrode zum CaF₂-Einkristall wird dann über diese zweite Tablette hergestellt. Die Magnesiumverluste während der Messung konnten dabei erheblich gesenkt werden, so dass eine Verwendung von Platin-Zuleitungen möglich war.

Da die Herstellung von Legierungen mit Mg-Gehalten von 41 bis 49 At.% Mg auf keinem der beschrifteten Präparationswege gelang, wurde zur Bestimmung der EMK in diesem Konzentrationsbereich von Legierungen mit Gehalten von mehr als 50 At.% ausgegangen. Zur Messung wurde der in Abb. (3-13) dargestellte Aufbau verwendet, der es erlaubt den Mg-Gehalt der Legierungselektrode durch Verdampfen während der Messung zu erniedrigen. Zu diesem Zweck ist es notwendig, die Referenzelektrode zu kapseln, da die Aufnahme von Mg-Dampf durch Yttrium zur Verfälschung der EMK führen würde [Pd11]. Zur Verwendung kommt bei dieser Messanordnung ein wesentlich

größerer Einkristall (5-6 mm Länge) aus Calciumfluorid. In diesen wurde eine 2-

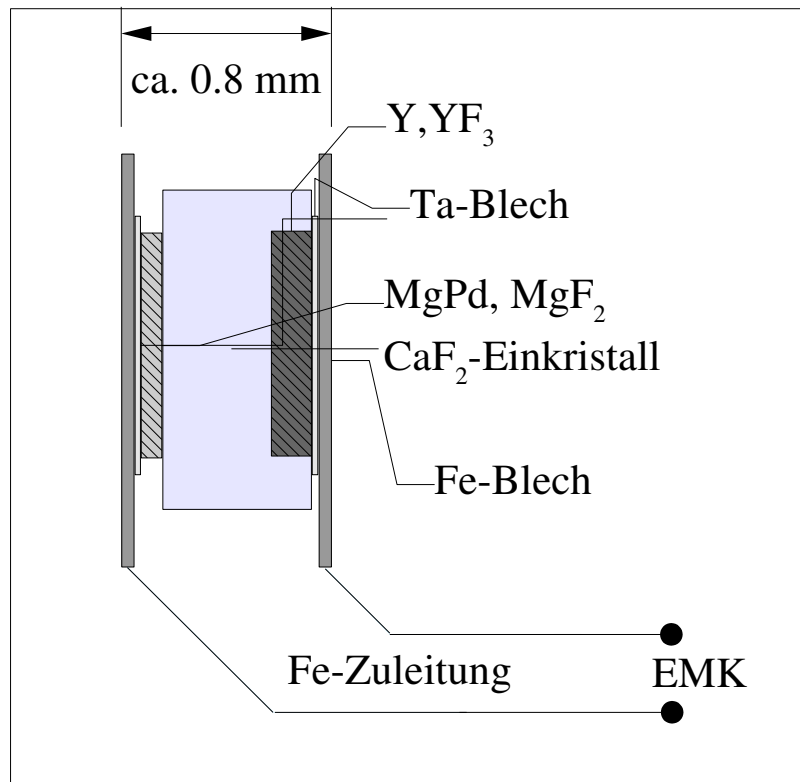


Abbildung 3-13: Elektrochemische Messzelle mit gekapselter Referenz zum Vermessen von magnesiumreichen Legierungen.

3 mm tiefe Bohrung gefräst, in der die Referenzelektrode gekapselt wurde. Als Legierungselektrode kam eine möglichst kleine Tablette (ca. 0,5 mm Stärke) zum Einsatz. Die während der Messungen an diesen Legierungen auftretenden Mg-Verluste führen zu einer Änderung der EMK sobald die Gesamtkonzentration der Legierung nicht mehr im selben Zweiphasengebiet wie die Ausgangskonzentration liegt. Es trat daher während der EMK-Messung ein sprunghafter Übergang zu deutlich höheren Werten auf. Die Widerstandswerte des Elektrolyten zeigten nach Ende der Messung keine wesentliche Abnahme und auch die mittels Widerstandsmessung durchgeführten Reversibilitätstests lieferten keinen Hinweis auf Veränderungen durch Verdampfung.

3.4 Diffusionsmessungen

3.4.1 Entladungsmessungen

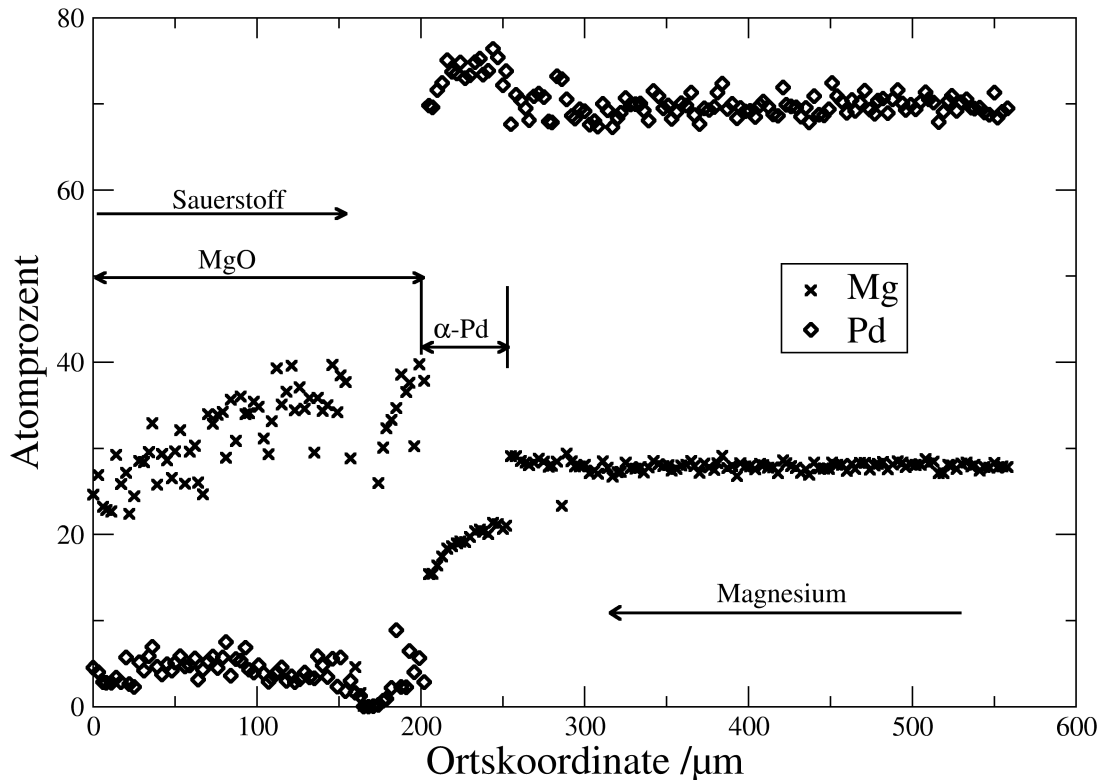


Abbildung 3-14: Innere Oxidation von Mg-Pd-Legierungen

Zur Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten bietet es sich an, eine homogene Legierung eines Edelmetalls zu „entladen“. Hierbei wird im Allgemeinen das chemische Potential der unedlen Komponente der Legierung an der Oberfläche stark erniedrigt (z.B. durch Oxidation), diese Komponente diffundiert dann im Gradienten ihres chemischen Potentials.

Für diese Art der Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten ist es unabdingbar, dass (I) die Edelmetallkomponente nicht oxidiert wird, (II) sich keine nennenswerten Mengen Sauerstoff in ihr lösen und (III) Sauerstoff einen vernachlässigbar kleinen Diffusionskoeffizienten in der Edelmetallkomponente aufweist, da sonst innere Oxidation auftreten kann [Pd20]. Da die erste Bedingung für Palladium im relevanten Temperaturbereich von 850-1473K nur teilweise [Pd21] und die Bedingungen (II) und (III) gar nicht erfüllt sind [Pd08], war die Bestimmung von Diffusionsdaten mittels Entladungen im Rahmen dieser Arbeit auf Magnesium-Platin-Legierungen beschränkt.

Magnesium-Palladium-Legierungen bilden bei Kontakt mit Sauerstoff Magnesiumoxid im Inneren. Abb. (3.12) zeigt die Entladung einer Mg-Pd-Legierung mit einem Ausgangsgehalt von 29 At.% Mg in einem Strom aus Argon-Wasserdampf. Durch die Beweglichkeit von Sauerstoff in Palladium diffundiert dieser dem Magnesium entgegen und verhindert so die Ausbildung eines Diffusionsprofils von Magnesium bis zur Probenoberfläche.

Für die Entladung von Mg-Pt-Legierungen bekannter Geometrie und Zusammensetzung wird während einer genau festgelegten Zeitspanne ein bei Raumtemperatur befeuchteter Argon-Strom über die Probe geleitet [D11]. Dabei werden die auf der Probenoberfläche befindlichen Magnesiumatome oxidiert:



Da der entstehende Wasserstoff fortlaufend mit dem Gasstrom entfernt wird, liegt das Gleichgewicht vollständig auf der rechten Seite. Die Aktivität des Magnesiums an der Probenoberfläche ist damit „gleich Null“ und die im Probeninneren befindlichen Magnesiumatome beginnen dem Aktivitätsgradienten entsprechend an die Probenoberfläche zu diffundieren. Für die mittlere Konzentration \bar{C} einer blechförmigen Probe der Stärke h und der Ausgangskonzentration C_0 gilt [D08]:

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{(2n+1)^2 \cdot \pi} \cdot \exp\left(-\left(\frac{(2n+1)\pi}{h}\right)^2 Dt\right) . \quad (3.8)$$

Gl. (3.8) kann herangezogen werden, um die für eine Probe angemessene Entladungszeit festzulegen. Der Quotient:

$$E = \frac{\bar{C}}{C_0} \quad (3.9)$$

wird auch als Entladungsgrad bezeichnet. Für Zeiten mit E -Werten von etwa 0.5 können die, während der Entladungen gebildeten, Profilkfunktionen $c(x,t)$ [D08] vom Typ:

$$\frac{c(x,t) - C_0}{C_{\infty} - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu}}{2\nu+1} \cdot \left[\exp\left(-\frac{(2\nu+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot Dt}{h^2}\right) \right] \cdot \cos\left(\frac{(2\nu+1)\pi x}{h}\right) \quad (3.10)$$

gut bestimmt werden. Die Gl. (3.8) und (3.10) gelten für konstantes Volumen und

konzentrationsunabhängige Diffusionskoeffizienten.

Bronger und Klemm [Pt04] haben bei ihren Untersuchungen der Gitterkontraktion von Mg-Pt-Legierungen eine Abnahme der Gitterkonstanten um ca. 0.18 pm bis zu einer Konzentration von 5 At.% Mg gefunden. Daher kann das Volumen des Platins in den Legierungen in erster Näherung als konzentrationsunabhängige Größe angesehen werden. Ursachen für die Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit von D finden sich in Kap. 4 bei den Ergebnissen der Entladungsmessungen.

Durchführung der Messung

Die zur Entladung der Proben verwendete Apparatur ist in Abb. (3-15) dargestellt. Die Probentemperatur wird mit Hilfe eines direkt unter den Proben angebrachten Pt-Pt10Rh-Thermoelementes gemessen. Vor der Messung wurden die Proben entfettet, vermessen und gewogen.

Die Proben wurden zunächst in der mit hochreinem Argon durchströmten Apparatur auf die Messtemperatur erhitzt. Bei Messbeginn wird ein Strom aus befeuchtetem Argon über die Proben geleitet. Zu diesem Zweck wird das Argon bei Raumtemperatur durch eine Waschflasche mit Wasser geleitet. Der Gasstrom wird auf 1 Blase pro Sekunde eingeregelt. Die Messung der Entladungszeit der Probe beginnt beim Einströmen des befeuchteten Argons in die Apparatur.

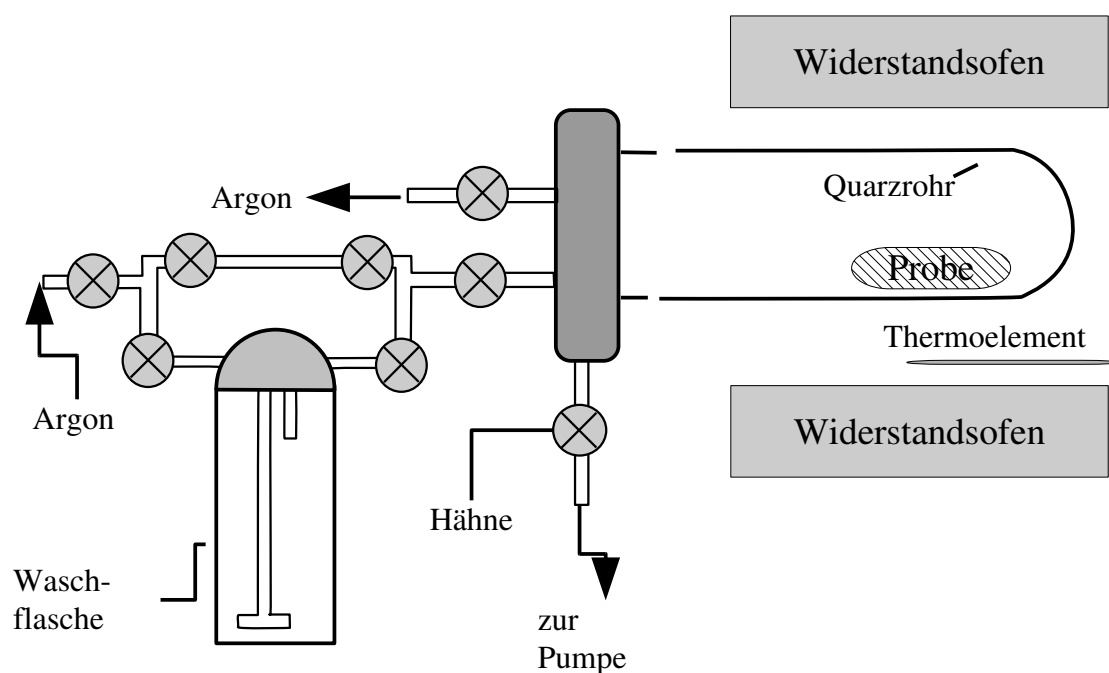


Abbildung 3-15: Apparatur für Diffusionsmessungen

Die Entladungszeit wird durch Abschrecken der Probe (Abziehen des Ofens) und zeitgleiches Spülen der Apparatur mit trockenem Argon beendet. Die Diffusion in der Probe wird durch die schnelle Abkühlung stark herabgesetzt, so dass die nach Abziehen des Ofens auftretenden Diffusionsströme vernachlässigt werden können. Die Abkühlung der Proben von 1273K bis auf Raumtemperatur dauerte ca. 15 min.

3.4.2 Beladungsmessungen

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Beladungsversuchen wurde der Kontakt zwischen Magnesium (Mg 3N5, Fa. Ventron) und dem Wirtsmetall (99.9% Fa. Merck) ausschließlich über die Gasphase hergestellt. Zu diesem Zweck wurden die Diffusionproben, wie die für die Herstellung der homogenen Legierungen bestimmten, in Eisentiegeln (s. S. 52) mit definierten Mengen Magnesium zusammen eingeschweißt. Im Einzelnen lassen sich die folgenden zwei Beladungstypen unterscheiden:

A) Beladungen von Proben in Plattenform (Reinmetalle, Legierungen)

B) Beladungen von Drähten (Reinmetalle)

Für Beladungen vom Typ A wurden aus Reguli der Ausgangsstoffe Scheiben von 400 bis 800mg Masse gesägt, und dann unter 300 bis 400mbar Argon in Eisentiegel eingeschweißt. Für die Beladung von Drähten wurden Stücke von 10cm Länge (Pd: 300 μ m \varnothing ; Pt: 350 μ m \varnothing ; beide Fa. Degussa 99.9%) spiralförmig gewickelt und dann so in die Eisentiegel eingebracht, dass sie an der Tiegelwand haften, um Kontakt mit den Magnesiumspänen zu vermeiden.

Die verschweissten Tiegel wurden in dem Quarzrohr unter Argon auf die Beladungstemperatur erwärmt (s. Abb. (3-15)). Bei Erreichen der Beladungstemperatur wird die Zeitnahme gestartet. Für kurze Beladungszeiten musste die Aufheizzeit berücksichtigt werden [D06], da die Beladungen bereits während der Aufheizphase beginnen und der Beitrag zum Profil nicht vernachlässigt werden konnte. Als Grundlage für die Abschätzung der Korrektur wurden die Daten von Gegner und Weible [Pd08] benutzt. Abb. (3-16) zeigt das Temperatur-Zeit-Profil für die Aufheizphase einer Diffusionsmessung bei 1073K. Für die Korrekturrechnung [D06] wurde die Gleichung:

$$\overline{Dt} = \int_0^t D(t) dt \quad (3.11)$$

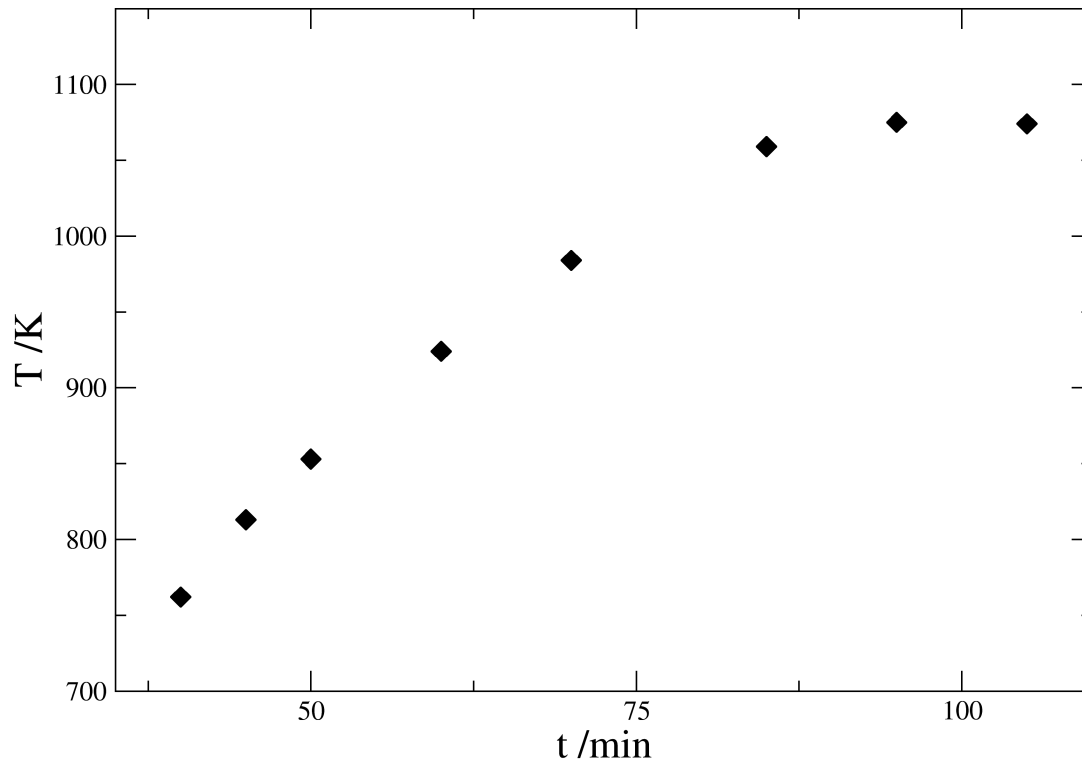


Abbildung 3-16: Temperatur-Zeit-Profil zur Korrektur von Beladungstemperaturen

herangezogen. Nach Ablauf der Beladungszeit wurde der Ofen abgezogen und die Beladung durch die schnelle Abkühlung gestoppt. Die Tiegel wurden aufgesägt und die beladenen Reguli entnommen. Zur Untersuchung wurden die Proben wie homogene Legierungen eingegossen, senkrecht zur Diffusionsrichtung in Scheiben gesägt und für die Messung mit der Mikrosonde vorbereitet.

3.5 Röntgenmessungen

Um die Gitterparameter der kubisch-flächenzentrierten Wirtsmetalle Pt und Pd nach Zulegieren von Magnesium zu bestimmen, wurden Röntgenmessungen durchgeführt. Zur Probenvorbereitung wurden aus den erschmolzenen Reguli mit einer Nieder-tourendiamantsäge kleine Scheiben von 1-2mm Dicke und 16mm² Oberfläche abgetrennt, die erhaltenen Probenscheiben anschließend im zugeschweißten Eisentiegel bei 1073K ein bis zwei Wochen ausgelagert und dann für die Aufnahme herangezogen. Die Messungen erfolgten an einem Zweikreisdiffraktometer (MZ VI Fa. Seifert) mit einer SF 60 Kupfer-Feinfokusröhre (Fa. Seifert, Brennfleckgröße: 0.4 • 8mm²). Die wassergekühlte Kupferröhre wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 40kV und einer Stromstärke von 30mA betrieben. Zur Auswertung wurde die Bragg'sche Gleichung herangezogen, die für kubische Strukturen die folgende Form hat [X01]:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + k^2) . \quad (3.12)$$

Aus den gemessenen Reflexionswinkeln θ lassen sich unter Verwendung der Wellenlänge der eingesetzten Cu-K_α-Röntgenstrahlung (λ (Cu-K_α) = 154.0598pm) die Gitterkonstanten der Phasen berechnen:

$$a = \sqrt{\frac{\lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2)}{4 \sin^2 \theta}} . \quad (3.13)$$

Cu-K_{α2} Reflexe wurden nicht ausgewertet, da die Intensitäten meist zu schwach waren. Zur Erhöhung der Genauigkeit der Bestimmung wurde eine Kettmann-Extrapolation [X03] durchgeführt, bei der die für die einzelnen Reflexe ermittelte Gitterkonstante gegen folgenden Term aufgetragen wurde:

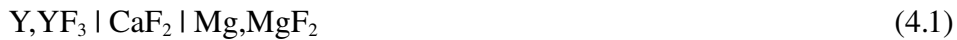
$$\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{n \theta} \right) . \quad (3.14)$$

Diese graphische Darstellung ergibt einen linearen Zusammenhang, der es ermöglicht, durch Extrapolation auf $\theta = 90^\circ$ aus dem Achsenabschnitt der Geraden, die Gitterkonstante mit großer Genauigkeit zu bestimmen (± 0.01 pm).

4 Ergebnisse

4.1 Freie Bildungsenthalpie von Magnesiumfluorid

Bei EMK-Messungen an asymmetrischen Ketten (s. S. 68) müssen die Bildungsenthalpien der beteiligten Fluoride bekannt sein. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die freie Bildungsenthalpie von Magnesiumfluorid mit Ketten des Typs:



im Temperaturintervall von 723 bis 853K mit Hilfe des von J. Egan [Mg15] vorgeschlagenen Aufbaus (s. Abb. (3-12)) vermessen.

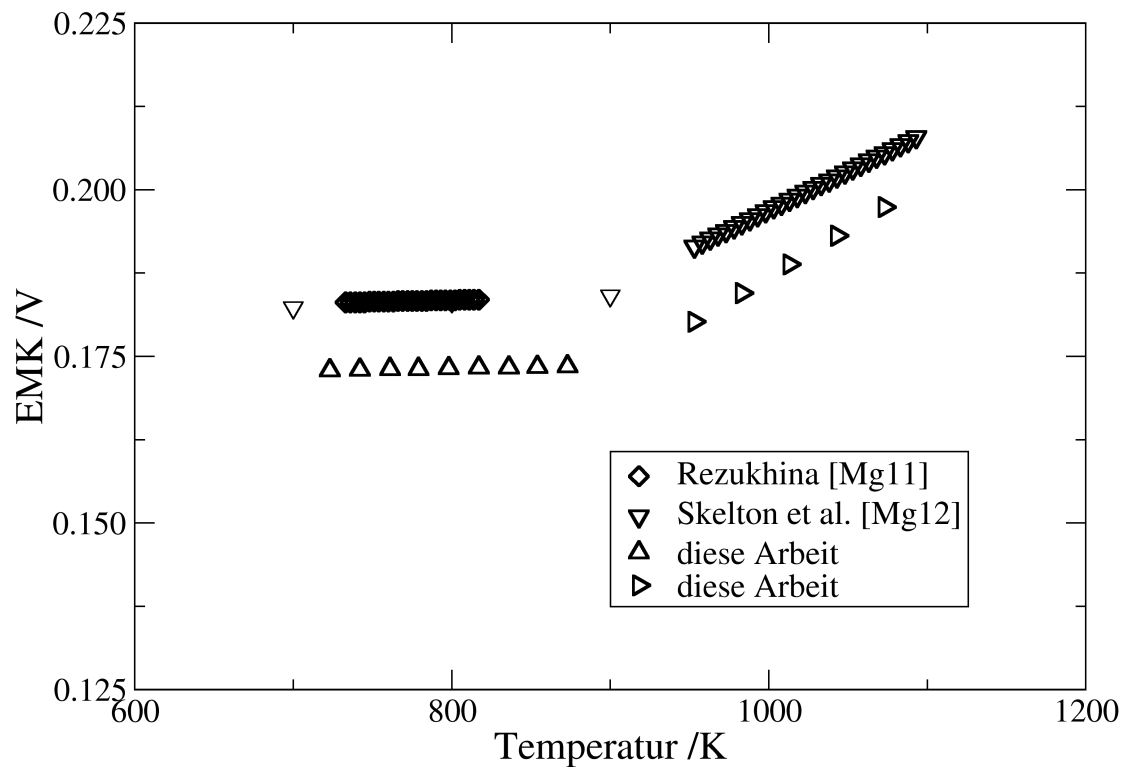


Abbildung 4-1: EMK-Werte gemessen an der Kette (4.1). Die Daten weisen unter- und oberhalb des Schmelzpunktes von Magnesium (922 K) deutliche Unterschiede in der Steigung auf.

Für die Temperaturabhängigkeit der EMK unterhalb des Schmelzpunktes der Kette wurde der folgende Ausdruck ermittelt:

$$EMK[V] = 3.6 \cdot 10^{-6} (\pm 9 \cdot 10^{-4}) \left[\frac{V}{K} \right] \cdot T + 0.1703 (\pm 0.0008) [V] \quad (4.2)$$

Für Messungen oberhalb des Schmelzpunktes von Magnesium wurde ein leicht abgewandelter Aufbau (s. Abb. (3-13), S. 74) verwendet. Für den Temperaturbereich von 953

bis 1073K wurde für die EMK folgender Ausdruck erhalten:

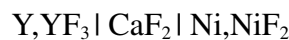
$$EMK[V] = 1.4 \cdot 10^{-4} (\pm 2.1 \cdot 10^{-4}) \left[\frac{V}{K} \right] \cdot T + 0.044 (\pm 0.0019) [V]. \quad (4.3)$$

Rezukhina et al. [Mg11] haben Zellen dieses Typs im Temperaturbereich von 730 bis 810K vermessen.

Skelton und Patterson [Mg12] haben die Zellen



und



vermessen, aus denen sich Vergleichsdaten für die hier vermessenen Zellen bestimmen lassen. Wie Abb. (4-1) zeigt, liegen die Daten dieser Autoren ca. 10mV oberhalb der eigenen Ergebnisse, wobei die Temperaturabhängigkeit in etwa übereinstimmt.

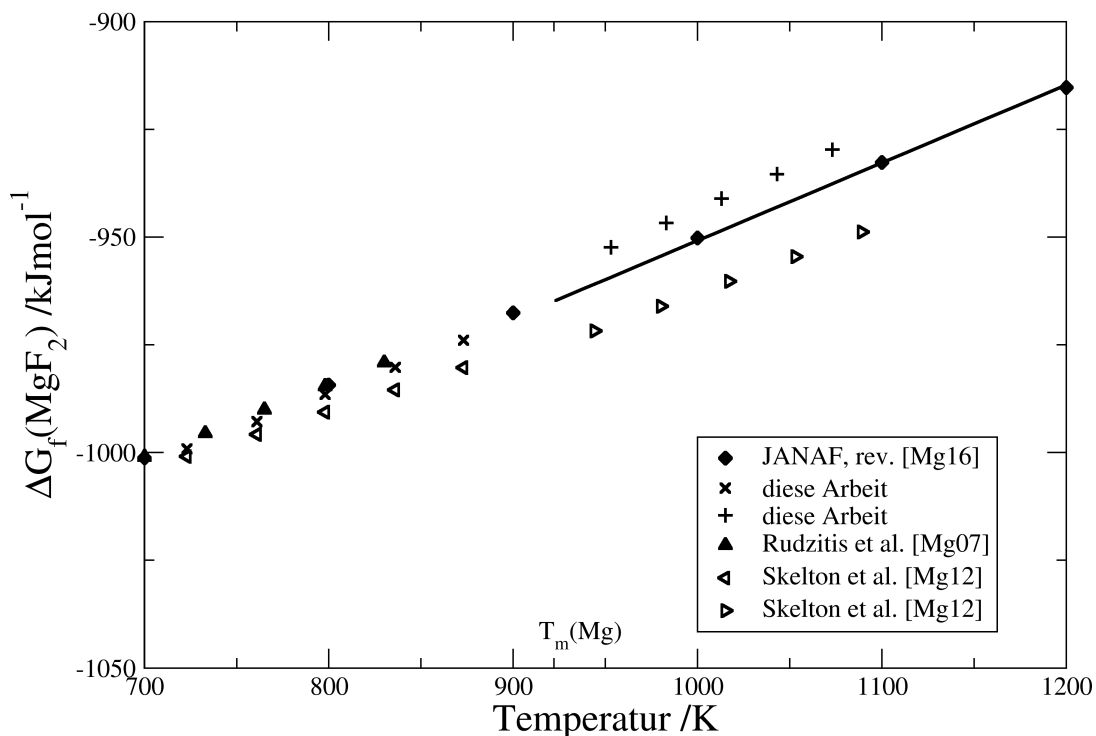


Abbildung 4-2: Freie Bildungsenthalpie von Magnesiumfluorid

Die Werte für die freie Bildungsenthalpie von Magnesiumfluorid sind in Abb. (4-2) gemeinsam mit kalorimetrischen Vergleichsdaten [M25] dargestellt. Die mit „JANAF rev.“ [Mg16] gekennzeichneten Daten in Abb. (4-2) beruhen auf überarbeiteten

Messwerten von Rudzitis et al. [Mg07], Rezukhina et al. [Mg11], Skelton et al. [Mg12], Domange et al. [Mg10] sowie Messungen der Wärmekapazität von Todd et al. [Mg13] und B.F. Naylor [Mg14].

Im Bereich unterhalb von 922K ergibt sich eine gute Übereinstimmung der eigenen mit den Literaturwerten.

Für die weitere Auswertung der EMK-Messungen wurden die Angaben für die Bildungsenthalpie von Magnesiumfluorid aus den JANAF, „Thermochemical Tables“ [Mg16] herangezogen. Für die Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie oberhalb des Schmelzpunktes von Magnesium ($T_m = 922\text{K}$) wurde der folgende Ausdruck ermittelt:

$$\Delta G_f(\text{Mg}) \left[\text{kJmol}^{-1} \right] = 0.181 \cdot T - 1131.523 \quad . \quad (4.4)$$

Der Verlauf ist in Abb. (4-2) als durchgezogene Linie dargestellt.

4.2 Mg-Pd-Legierungen

Das Phasendiagramm und die aus der Literatur bekannten Daten des Systems Mg-Pd wurden bereits in Kap. 1.2 beschrieben. Zur Überprüfung der Phasenverhältnisse wurden an überwiegend palladiumreichen Legierungen Diffusions-, EMK-, Röntgen- und Mikrosondenmessungen durchgeführt. Auf der Grundlage der EMK- und Mikrosondenmessungen wurde für den Temperaturbereich von 1023 bis 1073K ein Satz thermodynamischer Funktionen bestimmt. Die Röntgenmessungen wurden zur Bestimmung der Grenzlöslichkeit sowie des Molvolumens herangezogen. Diffusionsprofile lieferten Informationen zur Mobilität der Legierungspartner bzw. zur Phasenbildung.

4.2.1 Aktivitätsmessungen

Aus den EMK-Werten bei 1023 und 1073K wurden die Aktivitäten gemäß Gl. (3.6) berechnet. Die so erhaltenen Aktivitäts-Isothermen sind in Abb. (4-8) dargestellt. Die

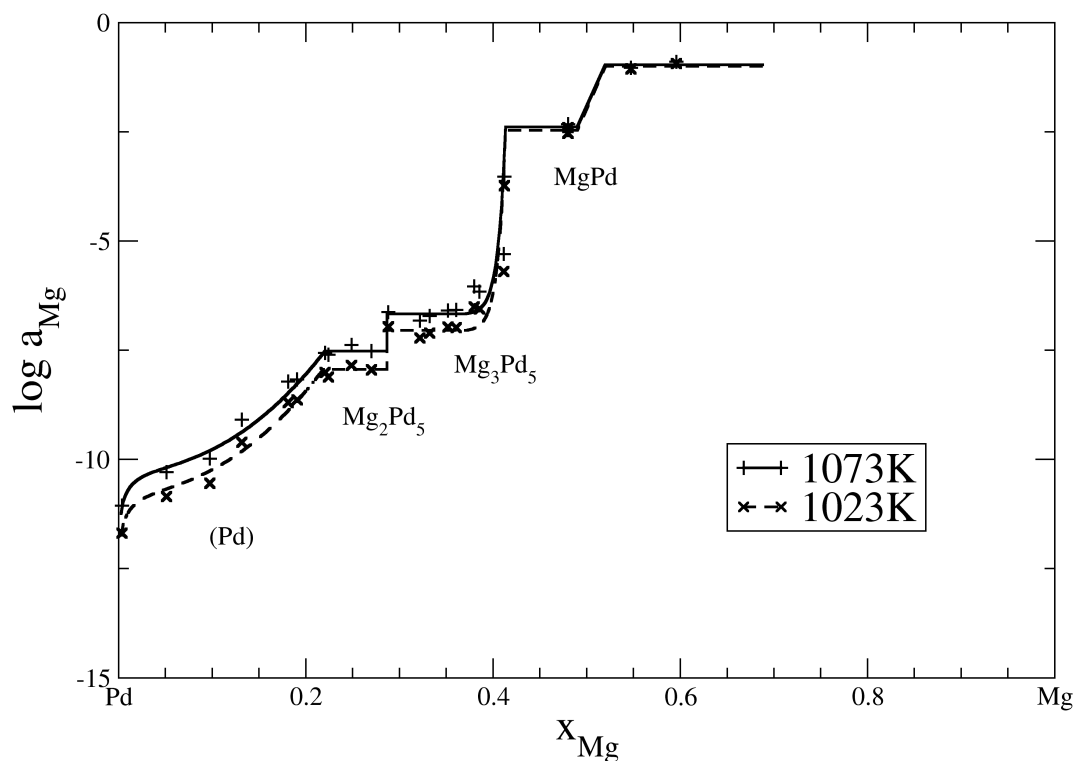


Abbildung 4-3: Aktivitätsisothermen und daraus bestimmte intermetallische Phasen im System Mg-Pd

Ergebnisse der EMK-Messungen an Magnesium-Palladium-Legierungen sind im Anhang (Tab. (9-3), S. 145) zusammengestellt.

Der Verlauf der Isothermen ist durch den Anstieg der Aktivität innerhalb intermetallischer Phasen und Bereiche konstanter Aktivität in Zweiphasengebieten gekennzeichnet.

Die Isothermen weisen auf der palladiumreichen Seite eine ausgesprochen starke Erniedrigung der Aktivitätswerte in einer ausgedehnten festen Lösung auf. Die maximale Löslichkeit von Magnesium erreicht mit 22.2 ± 0.5 At.% (bei 1073K) einen recht großen Wert. Das anschließende Zweiphasengebiet erstreckt sich bei dieser Temperatur bis zu einem Gehalt von 28.6 At.% Mg (s. Mikrosondenmessungen), was der stöchiometrischen Zusammensetzung der Phase Mg_2Pd_5 entspricht. Bei höheren Magnesiumgehalten bleibt die EMK bis 37.0 ± 0.5 At.% konstant und steigt dann erst langsam und zunehmend stärker bis 41.1 At.% Mg an. Die diesem Verlauf entsprechende Phase wird im Folgenden -wie von Wanek und Harbrecht [Pd28] vorgeschlagen- als Mg_3Pd_5 bezeichnet. Über die Phase Mg_3Pd_5 steigt die EMK kontinuierlich um nahezu vier Größenordnungen an. Die Phasengrenze zur magnesiumreichen Seite hin wurde durch Mikrosondenmessungen an Diffusionsproben zu 41.3 At.% Mg bestimmt. An den Existenzbereich der Phase Mg_3Pd_5 schließt sich das Zweiphasengebiet zur Phase MgPd an. Wie die im Rahmen der Diffusionsmessungen durchgeführten Linescans ergeben haben, erstreckt sich diese intermetallische Verbindung von 49.0 ± 0.5 bis 52.0 ± 0.5 At.% Mg. An die Phase MgPd schließt sich ein Zweiphasengebiet an, das sich bis 68 At.% Mg erstreckt.

Legierungen mit mehr als 50 At.% Mg weisen recht hohe Dampfdrücke auf, so dass keine konstanten EMK-Werte erhalten werden konnten. Daher wurde an zwei Proben mit 55 und 60 At.% Mg durch Verdampfen der Mg-Gehalt soweit erniedrigt, dass das benachbarte magnesiumärmere Zweiphasengebiet erreicht war. Die für eine Legierung mit 60 At.% Mg erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. (4-4) dargestellt. Die untere Kurve zeigt den Temperaturgang der EMK in dem magnesiumreichsten Zweiphasengebiet (Phasen Mg_5Pd_2 und MgPd) an. Nach ca. 40-60 Stunden war durch Verdampfen von Mg das Zweiphasengebiet Mg_3Pd_5 /MgPd erreicht, was durch einen sprunghaften Anstieg der EMK angezeigt wurde. Die obere Kurve in Abb. (4-4) stellt den in diesem Zweiphasengebiet gemessenen Temperaturgang der EMK dar. Da bei diesen Messungen Mg aus

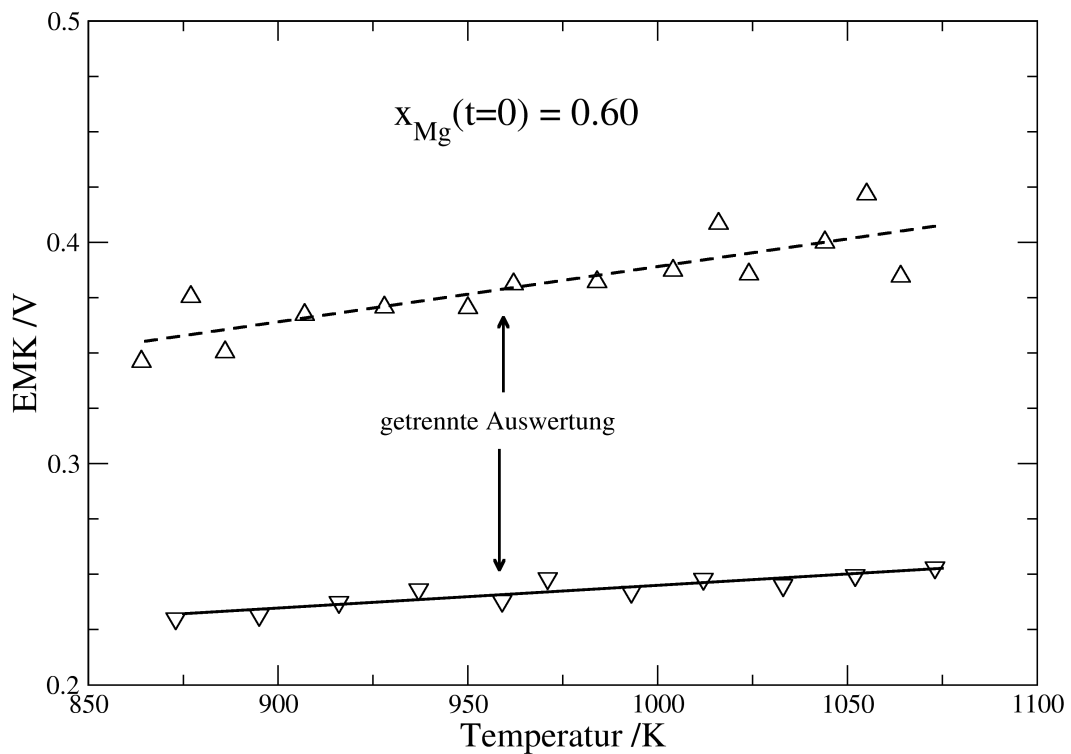


Abbildung 4-4: Auswertung von EMK-Messungen an Legierungen mit mehr als 50 At.% Mg. Der Datensatz bei niedrigen EMK-Werten wird innerhalb der ersten 40-60h aufgenommen. Danach tritt eine sprunghafte Änderung der Werte zu größeren Spannungen ein.

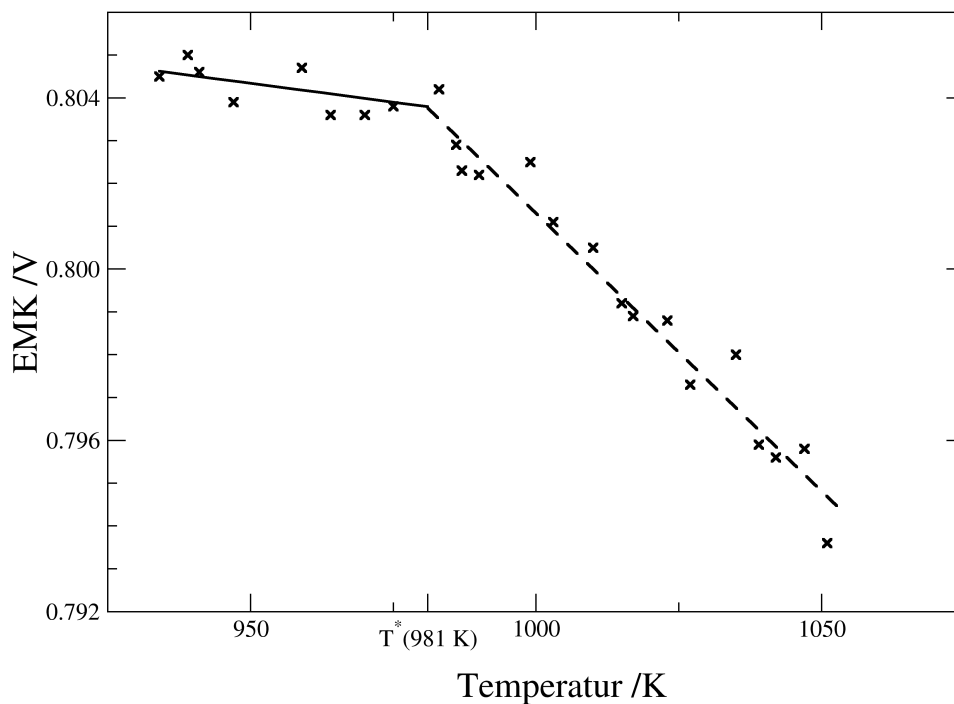


Abbildung 4-5: Bestimmung von Umwandlungstemperaturen aus EMK-Messungen

den Legierungen verdampft, wurde der in Abb. (3-13) dargestellte Aufbau mit gekappter Referenz und Eisen-Zuleitungen verwendet. Nach den im Rahmen der Diffusionsuntersuchungen durchgeführten Linescans erstreckt sich das Zweiphasengebiet zwischen den Phasen Mg_3Pd_5 und MgPd von 41.3 ± 0.5 bis 49.0 ± 0.5 At.% Mg.

Bei EMK-Messungen an Legierungen mit Gehalten zwischen 22 und 40 At.% Mg trat bei $977 \pm 5\text{K}$ ein Knick im Verlauf der Aktivität auf, der auf die von Wannek und Harbrecht [Pd28] gefundene Umwandlung von MgPd_3 hindeutet. Die Ergebnisse der an einer Legierung mit 36 At.% Mg durchgeführten EMK-Messung sind in Abb. (4-5) dargestellt. Zur Festlegung der Umwandlungstemperatur wurden bei diesen Messungen die Punkte bei Temperaturen oberhalb bzw. unterhalb der Unstetigkeitsstelle getrennt ausgewertet und aus den Schnittpunkten der Auswertegeraden der Umwandlungspunkt T^* bestimmt.

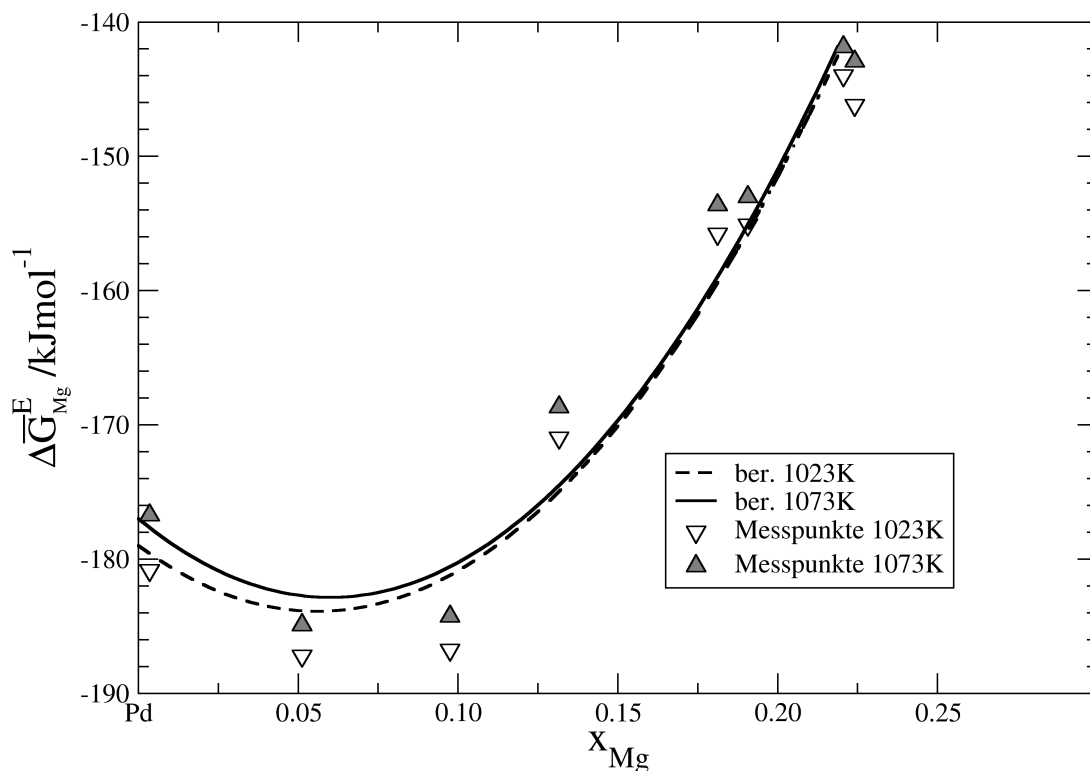


Abbildung 4-6: Relative partielle freie Exzessenthalpie innerhalb der festen Lösung von Mg in Pd

Die nach Gl. (2.7) berechneten relativen partiellen freien Exzessenthalpien des Magnesiums sind in Abbildung (4-6) dargestellt. Die Isothermen weisen ein ausgeprägtes Minimum bei 6 At.% Mg auf. Aus diesen Daten wurde die freie Exzessenthalpie bei unendli-

cher Verdünnung durch Extrapolation auf $x_{Mg} \rightarrow 0$ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. (4-1) zusammengefasst.

Tabelle 4-1: Relative partielle freie Exzessenthalpien von Mg in Pd bei unendlicher Verdünnung

Temperatur /K	$\Delta \bar{G}_{Mg}^E (x_{Mg} = 0) / \text{kJmol}^{-1}$
1023	-179±5
1073	-177±5

K.T. Jakob et al. [Pd02] und L. Chamberlain [Pd09] haben Palladium-Folien in Kontakt mit Magnesiumoxid bei festgelegtem Sauerstoffpartialdruck im Temperaturbereich von 1473K bis 1673K untersucht. Über die ermittelten Magnesium-Gehalte ist der Aktivitätskoeffizient von Mg in (Pd) sowie die partielle, freie Exzessenthalpie $\Delta \bar{G}_{Mg}^E$ bestimmt worden. Die von diesen Autoren ermittelten Exzessenthalpien bei

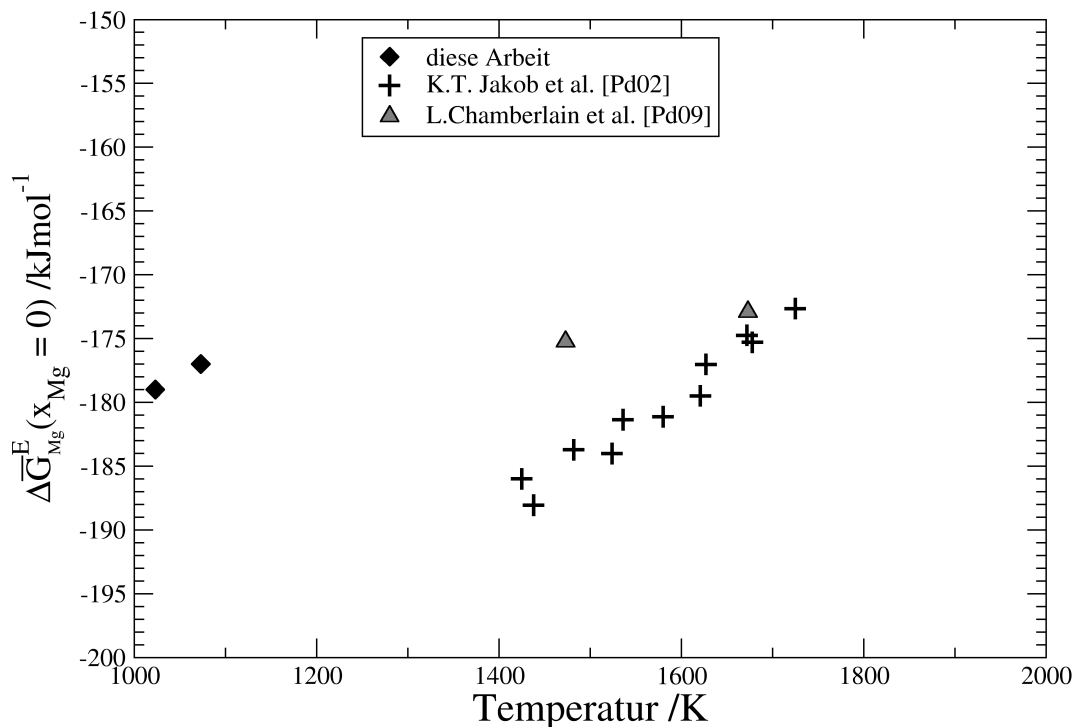


Abbildung 4-7: Relative partielle freie Exzessenthalpie bei unendlicher Verdünnung

$x_{\text{Mg}}=0$ sind den in dieser Arbeit ermittelten in Abb. (4-7) gegenüber gestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Daten sind alle Werte auf flüssiges Magnesium als Standard bezogen. Die bei hohen Temperaturen ermittelten Literaturdaten weisen in etwa die gleiche Größenordnung auf, wie die bei deutlich tieferen Temperaturen ermittelten eigenen Daten. Was den Temperaturgang anbelangt, schließen sich die Ergebnisse von L. Chamberlain relativ gut an die eigenen an.

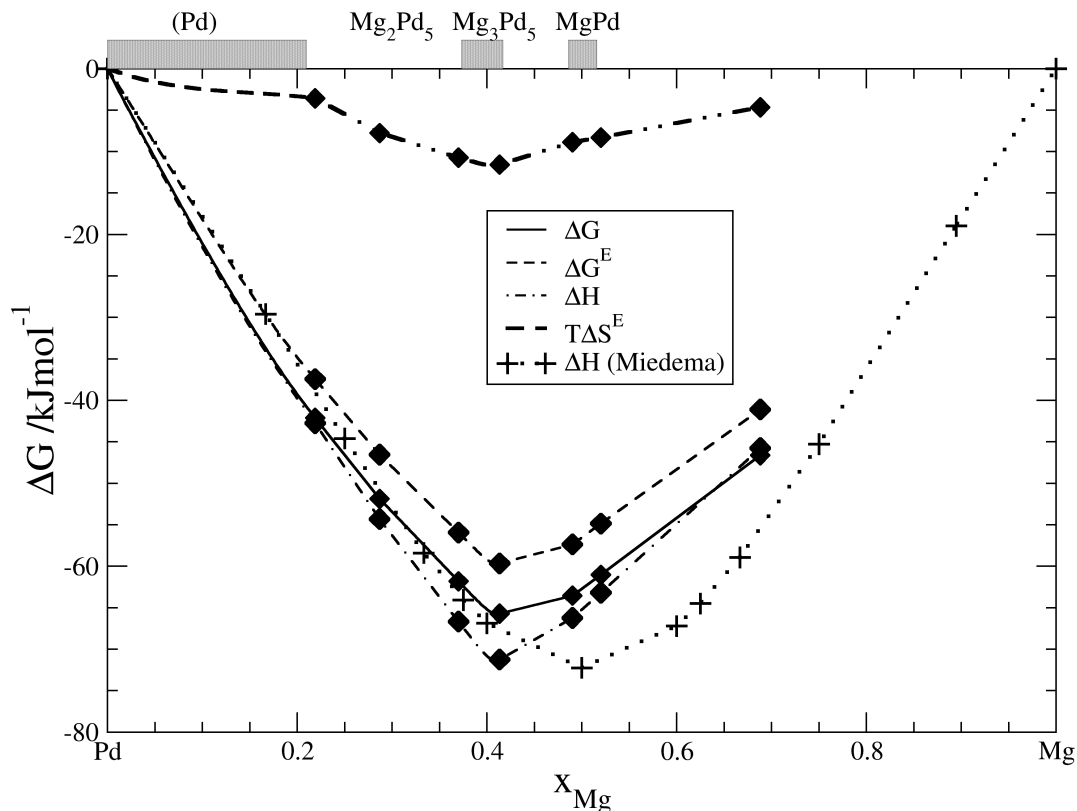


Abbildung 4-8: Integrale Mischungsfunktionen des Mg-Pd-Systems bei 1073K. Zur besseren Übersicht sind die Phasengrenzen mit Symbolen markiert und die Phasen auf der oberen x-Achse über ihrem Existenzbereich aufgeführt.

Aus den Aktivitätsdaten wurden über die relativen partiellen freien Enthalpien des Magnesiums die integralen freien Enthalpien ΔG durch Integration der Gibbs-Duhem-Gleichung entsprechend Gl. (2.14) und Gl. (2.15) bestimmt. Aus den so erhaltenen Werten wurde gemäß Gl. (2.16) die integrale Mischungsentropie und mit Gl. (2.17) die zugehörige Mischungsenthalpie, sowie die entsprechenden Exzessgrößen ΔG^E und ΔS^E errechnet. Diese Daten finden sich im Anhang in Tab. (9-5). Die integralen Mischungsfunktionen sind in Abb. (4-11) zusammen mit den nach dem Miedema-Modell erwarteten Werten aufgeführt. In den stark negativen Werten für die Bildungsenthalpie spiegelt

sich die hohe Stabilität der intermetallischen Phasen deutlich wider. Die stabilste Legierung ist nicht MgPd sondern die palladiumreichere Legierung Mg_3Pd_5 . Ähnlich asymmetrische Verhältnisse sind bei zahlreichen Pd-, Pt- und Ni-Verbindungen ([Pt07], [M20], [M21], [Pd30], [M35]) beobachtet worden und können mit der elektronischen Struktur der Übergangsmetalle in Zusammenhang gebracht werden. Bis zu einem Gehalt von ca. 40 At.% Mg stimmen die eigenen Messergebnisse mit dem von Miedema vorhergesagten Verlauf gut überein.

4.2.2 Mikrosondenanalyse

Analyse der Legierungen

Bei allen Legierungen wurden zur Festlegung des Magnesium-Gehaltes Scans mit der Mikrosonde durchgeführt. Traten in den Messungen deutlich erkennbar zwei unterschiedliche Konzentrationen auf, wurden hieraus die Phasengrenzen der koexistierenden Phasen bei der Auslagerungstemperatur bestimmt. Abb. (4-9) zeigt einen Scan über eine bei 1073K ausgelagerte Probe mit einem mittleren Gehalt von 24 At.% Mg, der zur Bestimmung der Grenzzusammensetzung der festen Lösung herangezogen wurde.

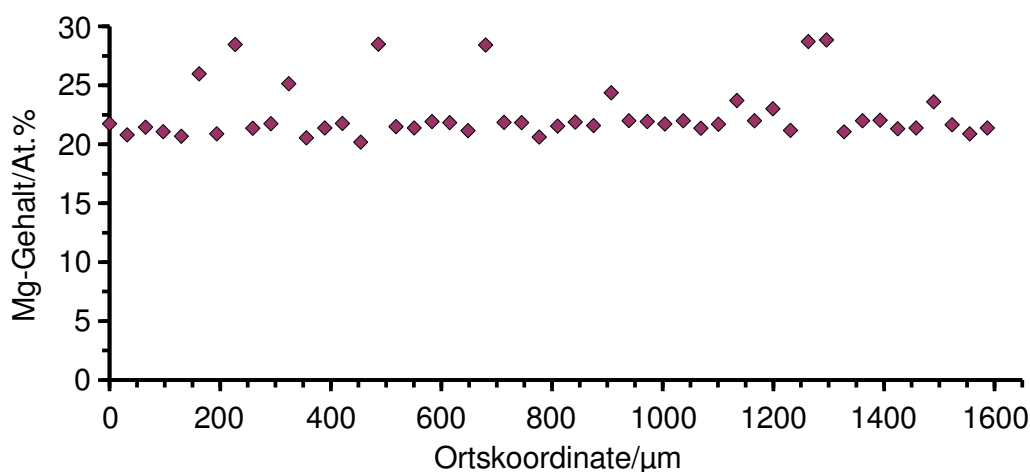


Abbildung 4-9: Mg-Gehalt einer bei 1073K ausgelagerten zweiphasigen Mg-Pd-Legierung.

Um die Homogenität der Proben zu überprüfen, wurden bei Messungen zur Kon-

zentrationsbestimmung die Messpunkte weit auseinandergelegt und in mehreren Scans möglichst weit über den zu vermessenden Probenquerschnitt verteilt. Dabei wurden keine Punkte in Randnähe bestimmt, da hier die Fehler auf Grund der mechanischen Belastung beim Polieren durchweg größer waren.

Die Grenzlöslichkeit von Mg in Pd wird aus den Konzentrationsmittelwerten der gemessenen Profile zu 22.2 ± 0.5 At.% bestimmt. Die magnesiumreichere Gleichgewichtsphase entspricht mit 28.7 ± 0.5 At.% Mg der Zusammensetzung Mg_2Pd_5 .

Der in Abb. (4-10) dargestellte Scan wurde an einer bei 1236K in einem Eisentiegel aus-

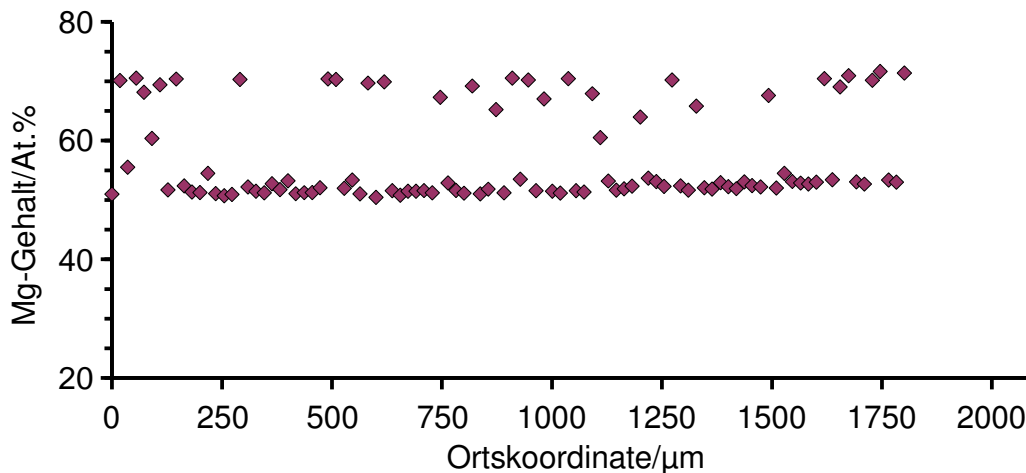


Abbildung 4-10: Mg-Gehalt einer bei 1236K ausgelagerten Mg-Pd-Legierung. Die Mg-Pd-Phase ist im Gleichgewicht mit einer bei ca. 70 At.% Mg auftretenden Phase.

gelagerten Legierung, mit einem mittleren Gehalt von 60 At.% Mg aufgenommen. Er zeigt ebenfalls die Existenz zweier Phasen bei 51 ± 0.5 und ca. 70 At.% Mg an. Nach dem Phasendiagramm (Abb. (1-4), S. 9) sollten hier die Phasen Mg_3Pd und $Mg_{0.9}Pd_{1.1}$ auftreten. Der hier ermittelte Wert von 70 At.% Mg lässt jedoch nicht auf Mg_3Pd sondern auf die von L. Westin [Pd05] gefundene Phase Mg_5Pd_2 schließen, die einen ausgedehnten Existenzbereich aufweist. Die gemessenen niedrigen Gehalte von 51 ± 0.5 At.% Mg in Abb. (4-10) lassen sich der Phase $MgPd$ zuordnen und stimmen nicht mit der nach Abb. (1-4) zu erwartenden Phase $Mg_{0.9}Pd_{1.1}$ überein.

Diffusionsexperimente

Ein Teil derjenigen Probe, deren Konzentrationsprofil in Abb. (4-9) dargestellt ist,

wurde zur Klärung der angesprochenen Phasenverhältnisse bei Mg-Konzentrationen oberhalb von 28 At.% Mg für eine Beladung eingesetzt. Die Beladungszeit wurde möglichst lang gewählt, um zu gewährleisten, dass nur thermodynamisch stabile Phasen im Profil auftreten [D14]. In den gebildeten Profilen ist der Konzentrationsverlauf innerhalb des Existenzbereichs einer Phase eine konstante Funktion, während Zweiphasengebiete durch Sprünge im Konzentrationsverlauf gekennzeichnet sind. Die Bildung von Zweiphasengebieten, während der Diffusion ist in binären Systemen durch das Fehlen eines Gradienten des chemischen Potentials ausgeschlossen. Bei Beladungen zweiphasiger Legierung markiert daher der Beginn des Gleichgewichts zweier Phasen das Ende der vom Diffusionsstrom erfassten Zone.

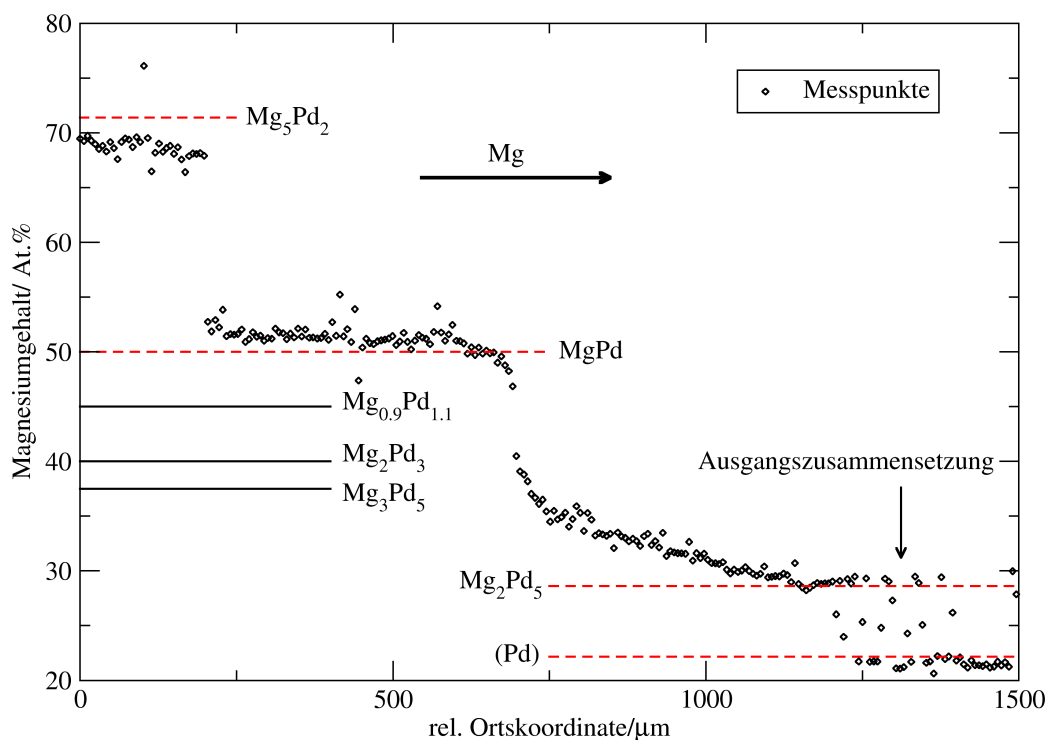


Abbildung 4-11: Linescan nach 11 Tagen Beladung einer zweiphasigen Legierung bei 1073K.

Abb. (4-11) zeigt einen Linescan nach 11 Tagen Beladungszeit. Die eingezeichneten durchgezogenen Linien geben die stöchiometrischen Zusammensetzungen der intermetallischen Phasen wieder, die im Konzentrationsbereich der Probe und bei der Temperatur der Beladung¹ bereits postuliert worden sind; sie sind in dem Konzentrationsprofil in Abb. (4-11) nicht zu erkennen. Die gestrichelten Linien hingegen

¹ die Phase MgPd₂ fehlt hier, da sie bei 901K zerfällt [Pd28].

können eindeutig Bereichen des Konzentrationsprofils zugeordnet werden. Auf der rechten Seite deutlich erkennbar, ist die Probe entsprechend ihrer ursprünglichen Zusammensetzung zweiphasig geblieben, wobei die Magnesiumkonzentration der festen Lösung den bereits in der Ausgangsprobe festgestellten Wert von 22 At.% Mg hat. Die Konzentration steigt ausgehend von 28 At.% kontinuierlich bis auf 41 At.% Mg an, wobei der zusammenhängende Teil des Profils die ausgezeichneten Zusammensetzungen entsprechend den Phasen Mg_2Pd_3 , MgPd_2 sowie Mg_3Pd_5 überstreicht. Für die Existenz der von P.I. Kripyakevich et al. [Pd07] postulierten Phase $\text{Mg}_{0,9}\text{Pd}_{1,1}$ wurden hier ebenso wie bei den Aktivitätsmessungen keine Hinweise gefunden.

Der im Bereich zwischen 28 und 41 At.% Mg nach den Aktivitätsmessungen zu erwartende Konzentrationsprung ist nicht erkennbar. Hier ist evtl. die Forderung nach lokalem Gleichgewicht an der Phasengrenzfläche nicht erfüllt. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass beim Aufheizen der Probe in diesem Konzentrationsbereich MgPd_2 bzw. die Phase Mg_3Pd_5 gebildet werden und die Profilform beeinflussen, da die Bildung der intermetallischen Phasen bereits unterhalb von 873K einsetzt [Pd28].

Bei höheren Magnesium-Gehalten zeigt das Profil in Abb. (4-11) die Phase MgPd mit einer Ausdehnung von 49 bis 51 At.% Mg an und daran anschließend die Existenz einer Phase bei 70 At.% Mg. Diese ist wahrscheinlich die von L. Westin [Pd05] gefundene intermetallische Verbindung Mg_5Pd_2 . Nach R. Ferro [Pd04] soll diese Verbindung eine Phasenbreite von 69 bis 73 At.% Mg besitzen.

Der an einer bei 1236K ausgelagerten Probe ermittelte Linescan (Abb. (4-10)) zeigte ebenfalls die Existenz der Phase Mg_5Pd_2 an. Nach diesem Befund ist die Phase bis zu wesentlich höheren Temperaturen als 673K stabil, wie bisher angenommen [Pd23].

Zur Überprüfung der von Wannek et al. [Pd28] angegebenen Phasenverhältnisse wurde ausgehend von der gleichen Probe ebenfalls eine Beladung bei 973K durchgeführt. Abb. (4-12) zeigt das aus den Mikrosondenmessungen nach der Beladung erhaltene Profil. Trotz längerer Beladungsdauer (19 Tage gegenüber 14 Tagen bei 1073K) weist es eine deutlich geringere Eindringtiefe des Diffusionsstromes auf als das bei 1073K gemessene. Der Bereich der Ausgangszusammensetzung ist gegenüber der ursprünglichen Probe (s. Abb. (4-9), S. 90) verändert. Wie von Ferro [Pd04] und Wannek et al. [Pd28] gefunden, befindet sich MgPd_3 im Gleichgewicht mit (Pd). Da die mittlere Zu-

sammensetzung der Ausgangsprobe (24 At.% Mg) jedoch sehr dicht an der stöchiometrischen Zusammensetzung der Phase MgPd_3 liegt, macht sich die feste Lösung nur in einem leicht erniedrigten Konzentrationsmittelwert bemerkbar. Daran an-

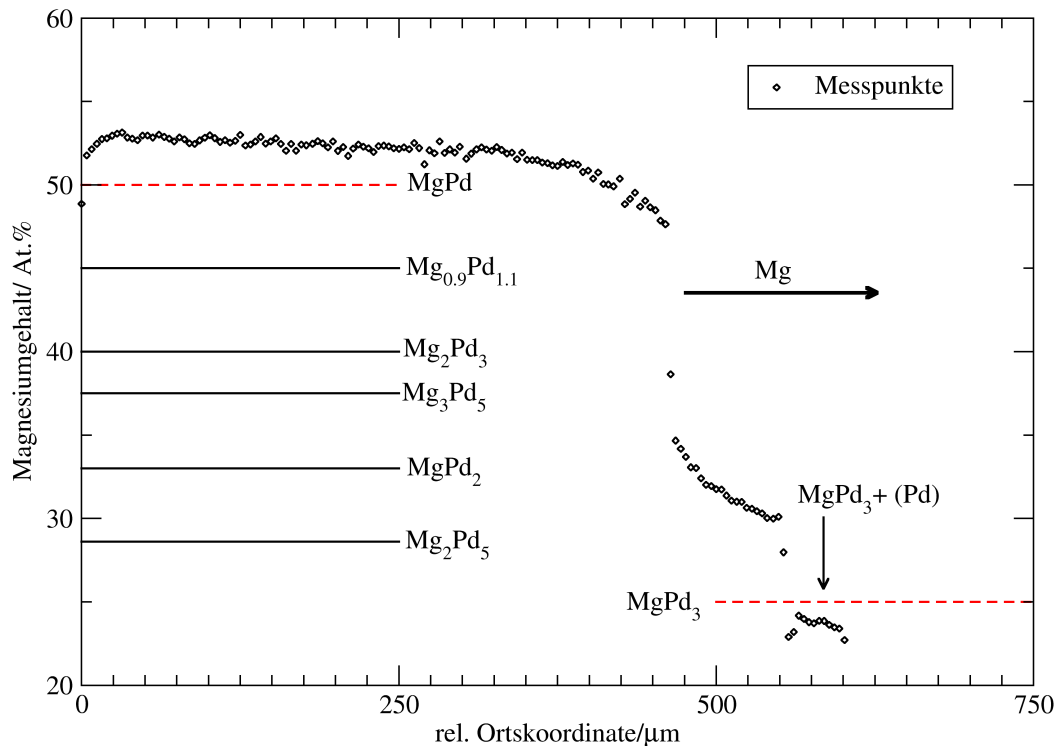


Abbildung 4-12: Mikrosondenprofil nach 19 Tagen Beladung bei 973K.

schließend zeigt das Profil analog zu dem bei 1073K gemessenen einen zusammenhängenden Bereich, der im Vergleich mit Abb.(4-11) einen deutlich kleineres Konzentrationsintervall umfasst. Nur die stöchiometrische Zusammensetzung der Phase MgPd_2 liegt bei 973K innerhalb des kontinuierlichen Profilbereichs. Diese Phase sollte jedoch bereits bei 901K in MgPd_3 und MgPd [Pd28] oder $\text{Mg}_{0.9}\text{Pd}_{1.1}$ [Pd07] zerfallen sein. An beiden Grenzflächen der mittleren Phase enthält das Profil Punkte ausgezeichneter Zusammensetzung (28% und 38% Mg), die nicht eindeutig einer Phase zugeordnet werden können; hier kann nicht ausgeschlossen werden, dass in mehr als einer Phase gemessen wird. Der größte Teil des Diffusionsprofils wird von der Phase MgPd mit Gehalten von 49 bis 52% At.% Mg bestimmt, so dass die Existenz der Phase MgPd bei Temperaturen von 973 bis 1236K gesichert scheint. Die Phasenbreite liegt zwischen 973 und 1073K im selben Bereich. Die Abnahme der Konzentration zum Rand der Probe hin ist wahrscheinlich auf die dort

nicht mehr optimal erfüllte Probengeometrie zurückzuführen.

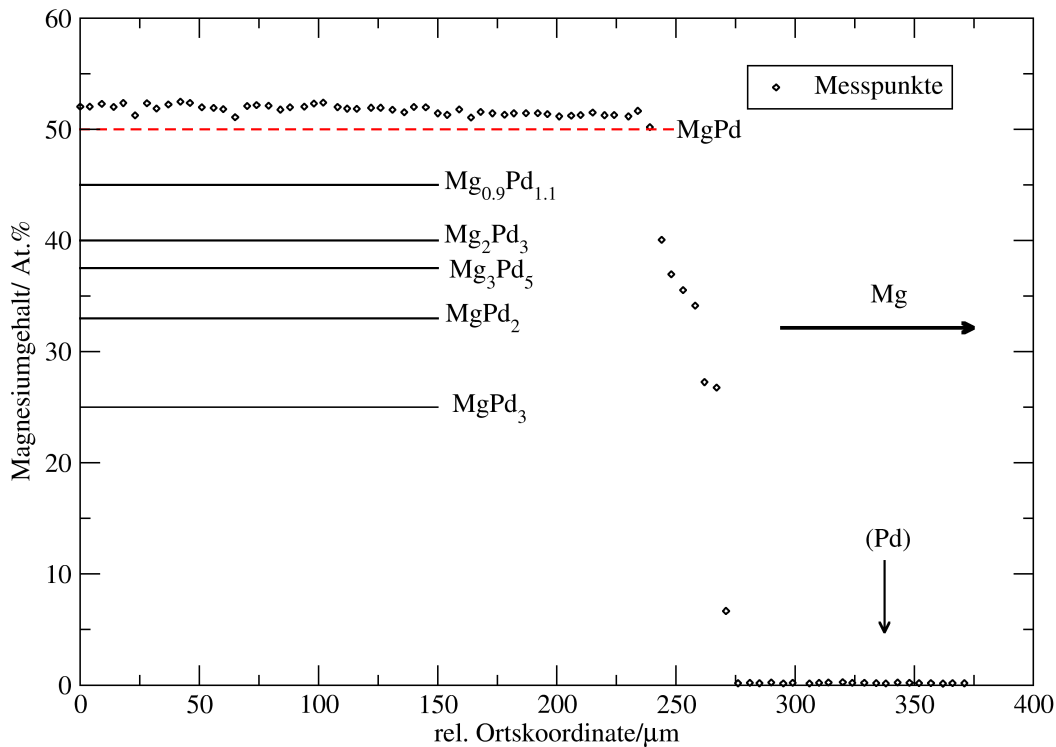


Abbildung 4-13: Beladung von reinem Palladium bei 973K. Profilverlauf nach 65 Stunden.

Zusätzlich zu den Experimenten an zweiphasigen Legierungen wurden auch Platten aus reinem Palladium bei 973K beladen. Der in Abb. (4-13) dargestellte Profilverlauf einer solchen Probe zeigt prinzipiell dieselben Phasen wie bei den zweiphasigen Proben. Das Profil wird hauptsächlich durch die Phase MgPd bestimmt. Zwischen dieser Phase und dem reinen Palladium befinden sich zwei Phasen bei etwa 25 At.% Mg sowie bei etwa 38 ± 2 At.% Mg. Eine Ausdehnung der festen Lösung von Magnesium in Palladium ist nicht erkennbar. Da die vorgegebene Menge an Magnesium während der Versuchsdauer nicht vollständig aufgebraucht wurde, sind die erzielten Schichtdicken der mittleren Phasen relativ klein, so dass eine Festlegung des Existenzbereichs nicht möglich ist.

Bei 1023K weisen die beladenen Pd-Proben eine ausgesprochene Neigung zur Porenbildung auf. Wie die in Abb. (4-14) dargestellte Fotografie sowie das Sekundärelektronenbild () zeigen, liegen die Poren dabei innerhalb des Palladiums bzw. am Rand der festen Lösung. Wie in Kap. (2.3.5) dargelegt, kann dieses Verhalten auf unterschiedliche Beweglichkeiten der Diffusionspartner in der Legierung zurückgeführt werden. Da die bei 1073K beladenen Proben keine Anzeichen von Lochbildung aufweisen, liegt es

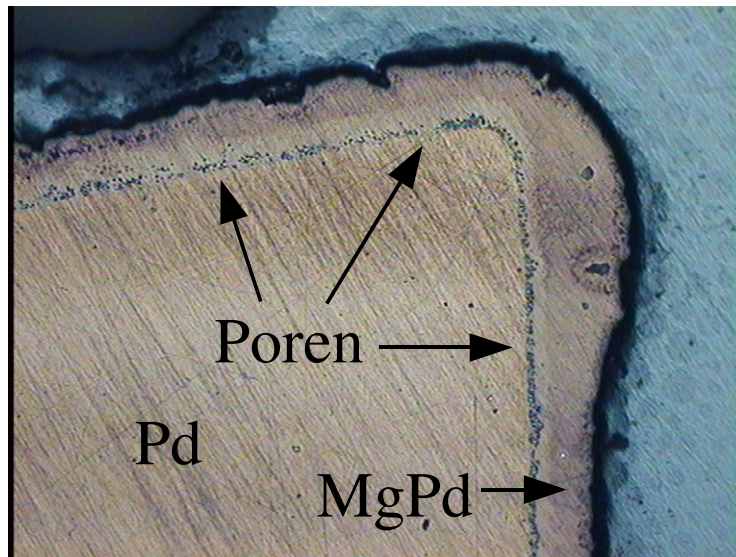


Abbildung 4-14: Fotografie einer beladenen Pd-Platte. Makroskopische Porenbildung senkrecht zur Diffusionsrichtung ist auf der Palladium-Seite bei 973K deutlich zu erkennen.

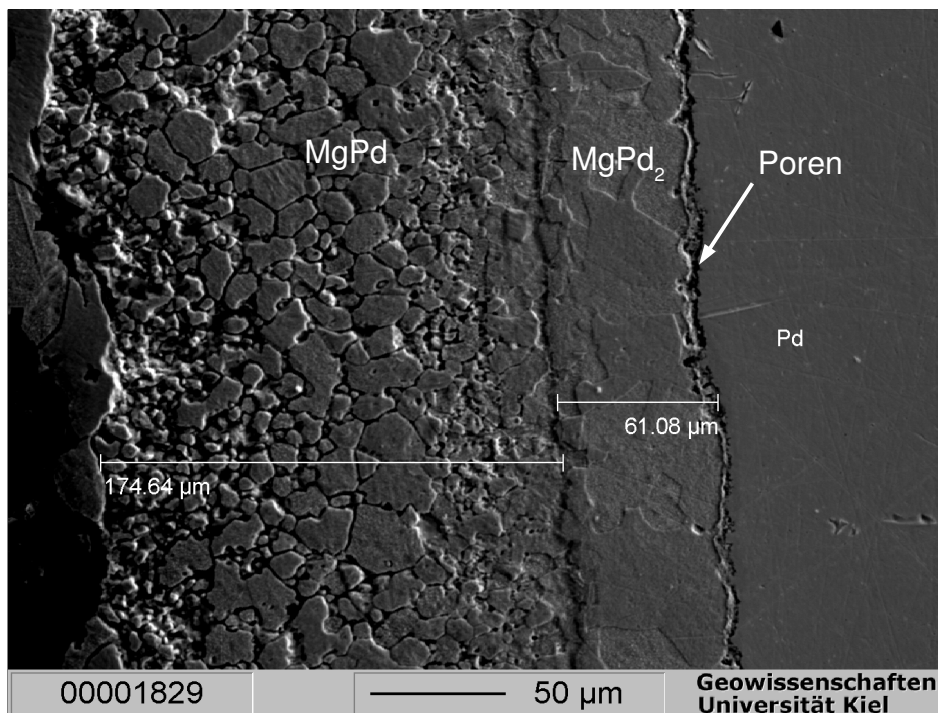


Abbildung 4-15: Sekundärelektronenbild der Beladung bei 973K nach Anätzen mit alkoholischer Br_2 -Lösung. Die mittlere Phase deckt einen Konzentrationsbereich von 33 bis 38 At.% Mg ab (s. Abb. (4-17)).

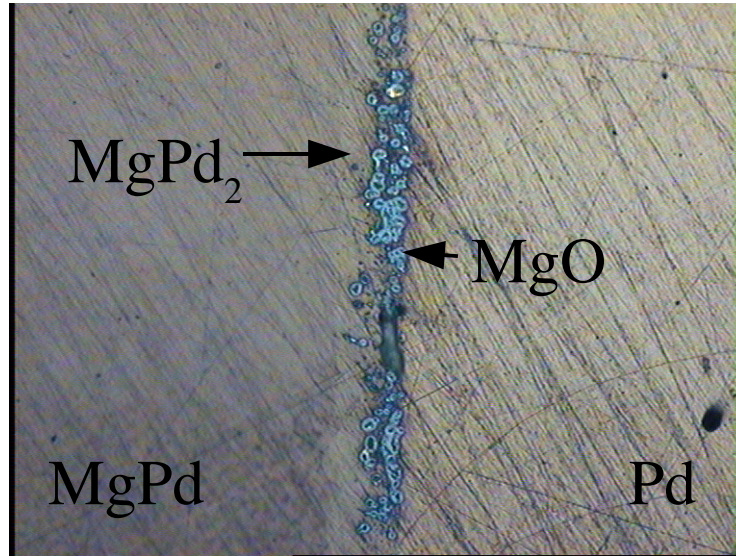


Abbildung 4-16: Mit MgO markierte Legierung nach einer Beladung bei 973K. Die MgO -Partikel liegen auf der palladiumreichen Seite der Diffusionszone (Konzentrationsprofil s. nächste Abb.).

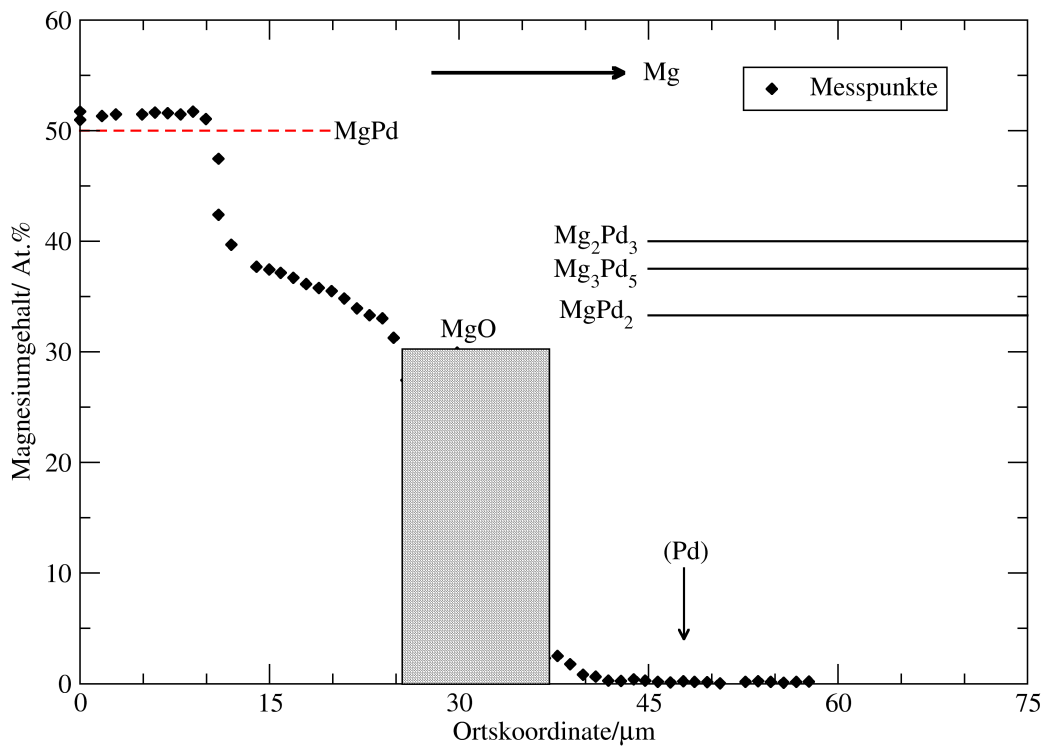


Abbildung 4-17: Linescan mit kleiner ($1\mu m$) Schrittweite zur Bestimmung der Lage der MgO -Partikel im Konzentrationsprofil bei 973K

nahe anzunehmen, dass bei den Beladungen bei 973K und 1073K verschiedene Diffusionsmechanismen vorherrschen.

Zur qualitativen Bestimmung der Lage der Kirkendall-Ebene wurden auf Pd-Platten vor der Beladung kleine Kristalle aus Magnesiumoxid aufgebracht. In Abb. (4-16) ist eine Fotografie einer so behandelten Probe nach Beladung bei 973K dargestellt.

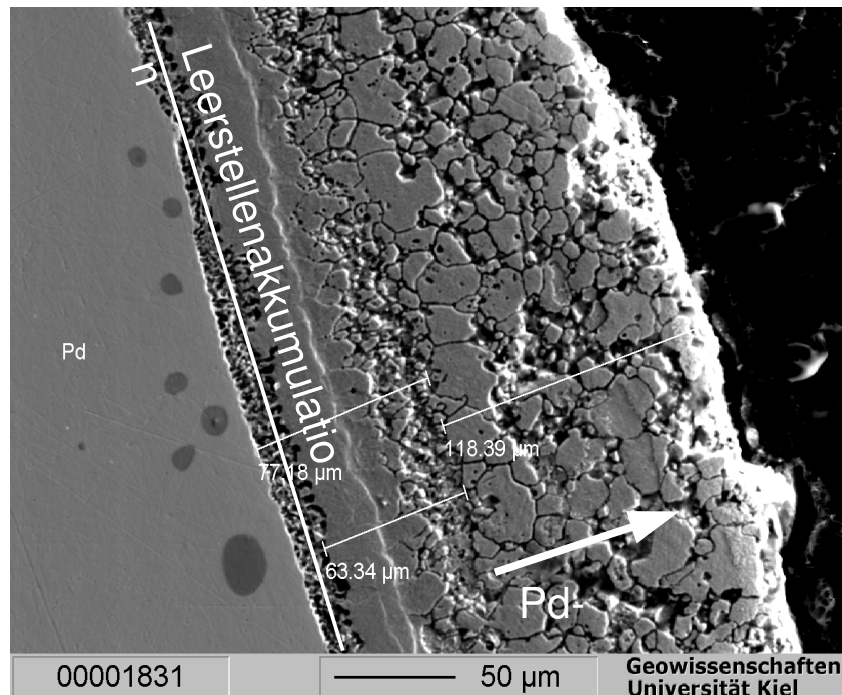


Abbildung 4-18: Beladung von Palladium bei 973K (Dauer: 19 Tage). Die starke Leerstellenbildung auf der Pd-Seite lässt den Kontakt zu den gebildeten Phasen abreißen.

Das Magnesiumoxid befindet sich im palladiumreichen Teil der Diffusionszone zwischen der Phase im Bereich von ca. 33 bis 38 At.% Mg (in Abb. (4-17) mit MgPd_2 bezeichnet) und der festen Lösung. Das Konzentrationsprofil von dem in Abbildung (4-16) dargestellten Probensegment (Abb. (4-17)) zeigt, dass die magnesiumreichen Phasen aus der Diffusionsrichtung gesehen vor den Oxidpartikeln gebildet werden. Der Durchtritt der Magnesium-Atome durch die Grenzfläche in das Gitter der festen Lösung ist offenbar sehr viel langsamer als der Durchtritt der Palladium-Atome in die intermetallischen Phasen. Um die Lage der Oxidpartikel möglichst genau bestimmen zu können, wurde für diesen Scan die Schrittweite auf einen Mikrometer gesenkt. Auf der palladiumreichen Seite deutet sich eine Löslichkeit von einigen Pro-

zent Magnesium vor der Markierung an.

Bei zunehmender Dauer der Beladung von Palladium führt die Akkumulation der Leerstellen zu einem Abriss des Kontaktes der magnesiumreichen und der Palladiumphase. Die Bildung von Phasen mit Gehalten unterhalb von 30 At.% Mg wird dann durch eine Barriere aus Leerstellen effektiv unterdrückt. Die an den Rändern gebildeten Phasen neigen bei mechanischer Belastung an den Grenzflächen dazu, abzureißen. Abb. (4-18) zeigt ein Sekundärelektronenbild einer beladenen Pd-Probe nach 19 Tagen bei 973K. Die Leerstellenzone ist mit einer weißen Linie markiert. In dem Bereich rechts von der Linie ist eine Bildung palladiumreicherer Phasen durch den abgerissenen Kontakt nicht mehr möglich.

Beladung von Drähten

Um einen Überblick über die Bildung der Phasen während der Diffusions- experimente zu bekommen, wurden zusätzlich zu den Platten Platin- und Palladi- um-Drähte (s. Abb. (3-7) und (3-8) in Kap.(3.2.1)) zwischen zwei und acht Stunden lang bei 1073K beladen.

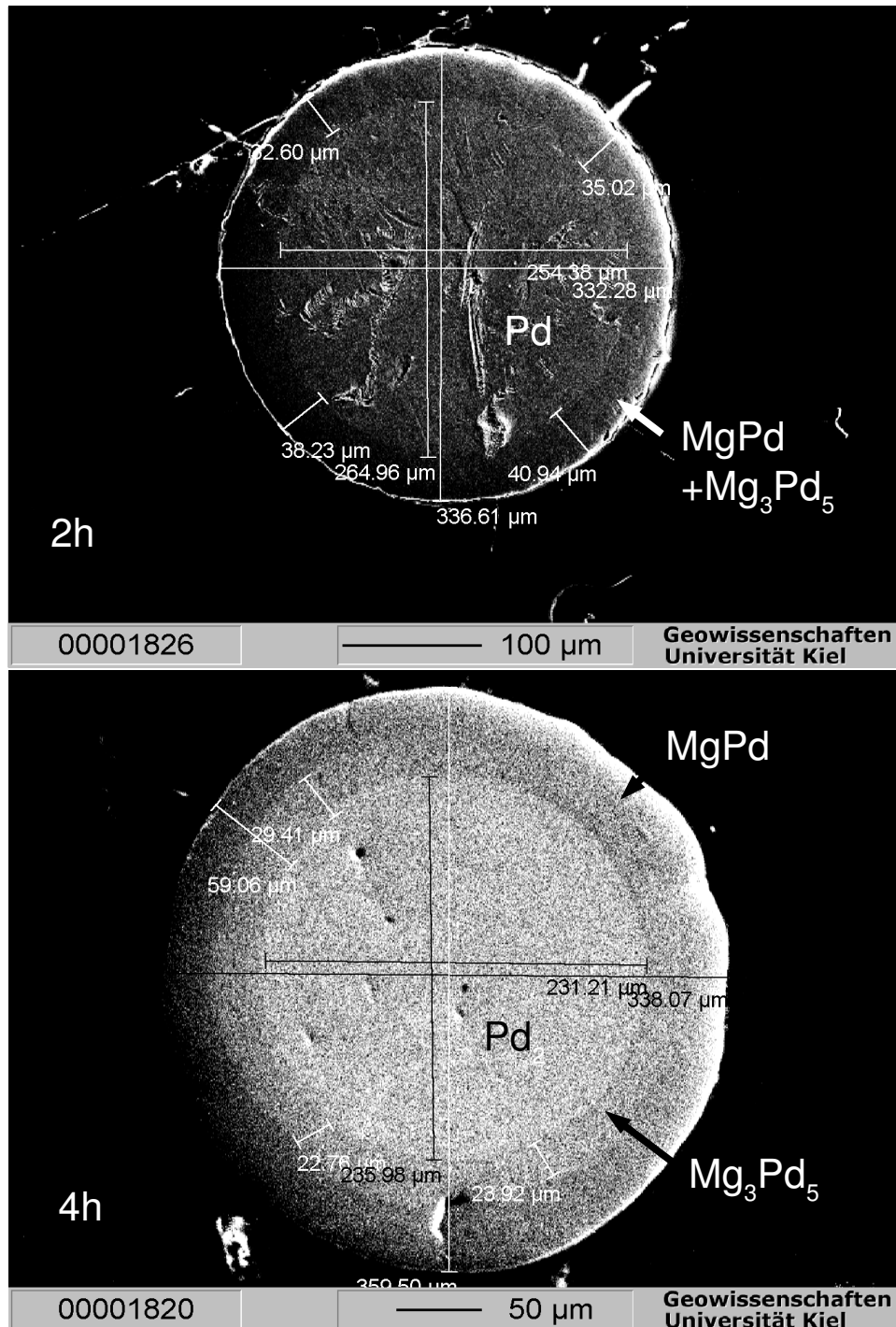


Abbildung 4-19: Pd-Drähte nach 2 (1826) bzw. 4h (1820) Beladung bei 1073K. Die Diffusionszone breitet sich konzentrisch vom Rand her aus.

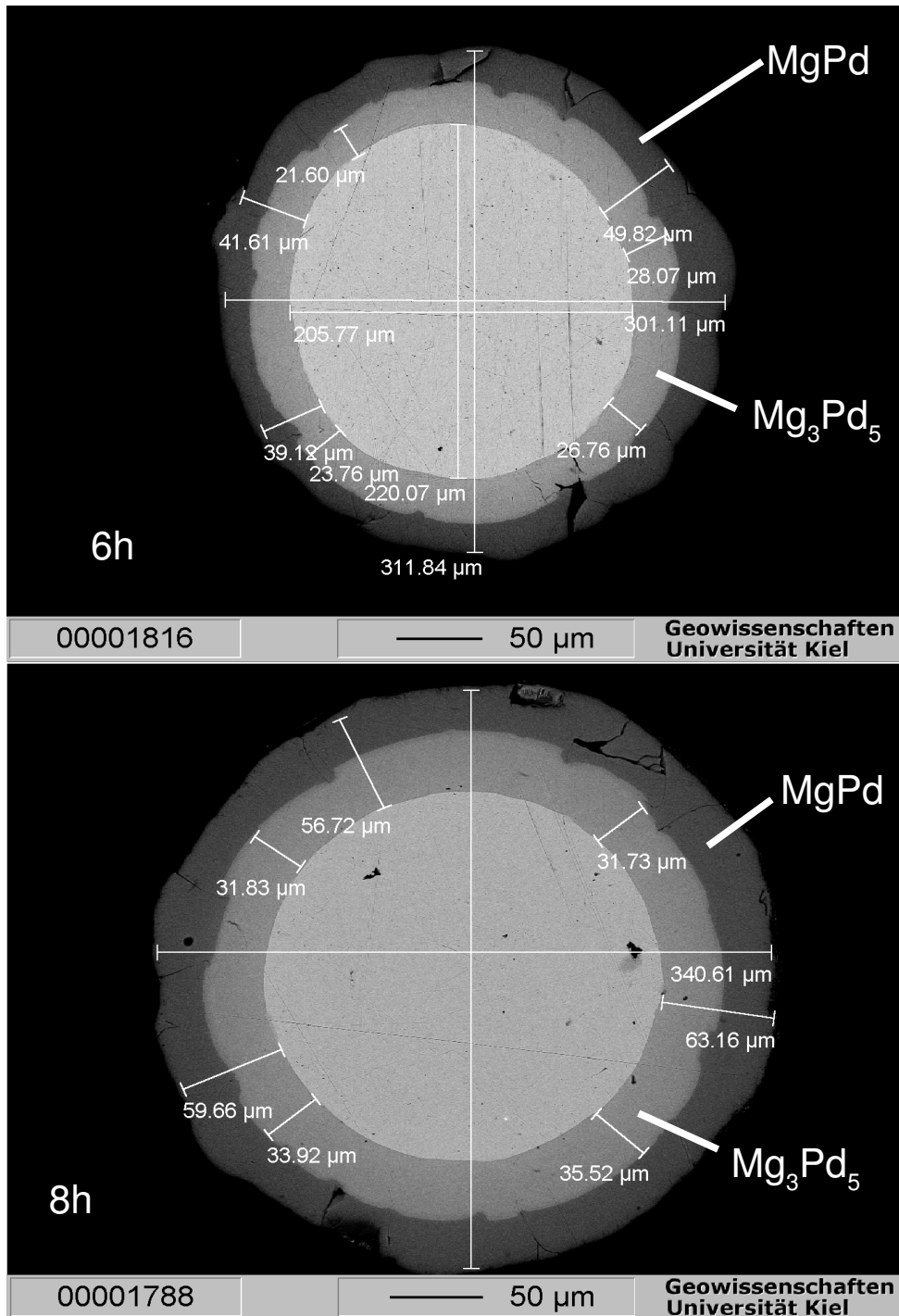


Abbildung 4-20: Pd-Drähte nach 6 (1816) und 8h (1788) Beladung bei 1073K. Zwei Konzentrationsbereiche sind erkennbar. Mit zunehmender Dauer zeigen die Drähte vermehrt Risse durch mechanische Spannungen. Die angegebenen Phasen sind die in den Aktivitätsmessungen gefundenen.

2h Beladungszeit

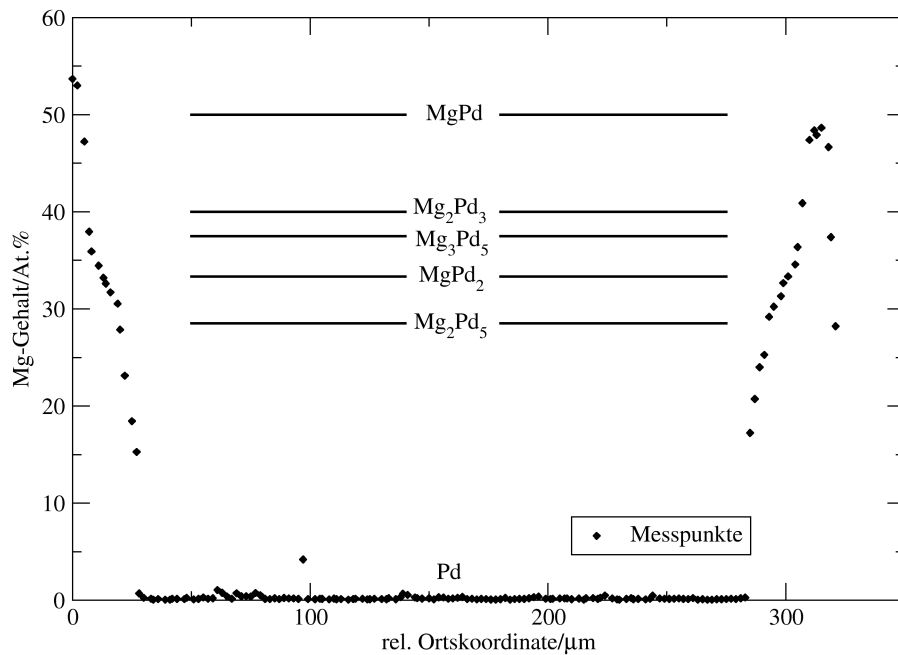


Abbildung 4-21: Konzentrationsprofil gemessen an einem Pd-Draht (\varnothing : 300 µm) nach 2h Beladung bei 1073K. Zur besseren Übersicht sind die ausgezeichneten Zusammensetzungen eingezeichnet.

4h Beladungszeit

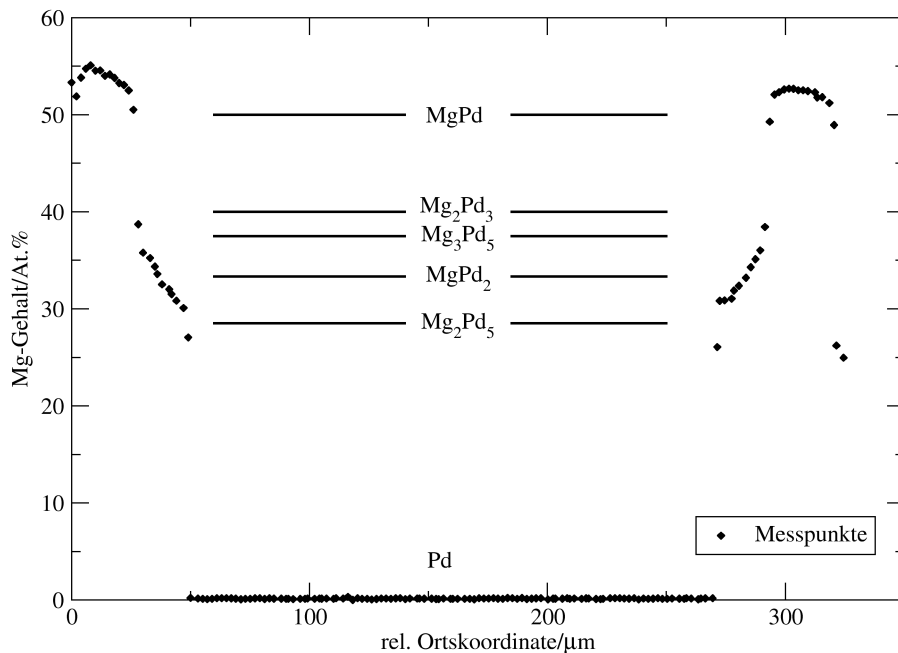


Abbildung 4-22: Pd-Draht nach 4h Beladungszeit bei 1073K. Zwischen 40 und 50 At.% Mg hat sich eine Lücke gebildet. Unterhalb von 28% findet sich nur noch reines Palladium.

6h Beladungszeit

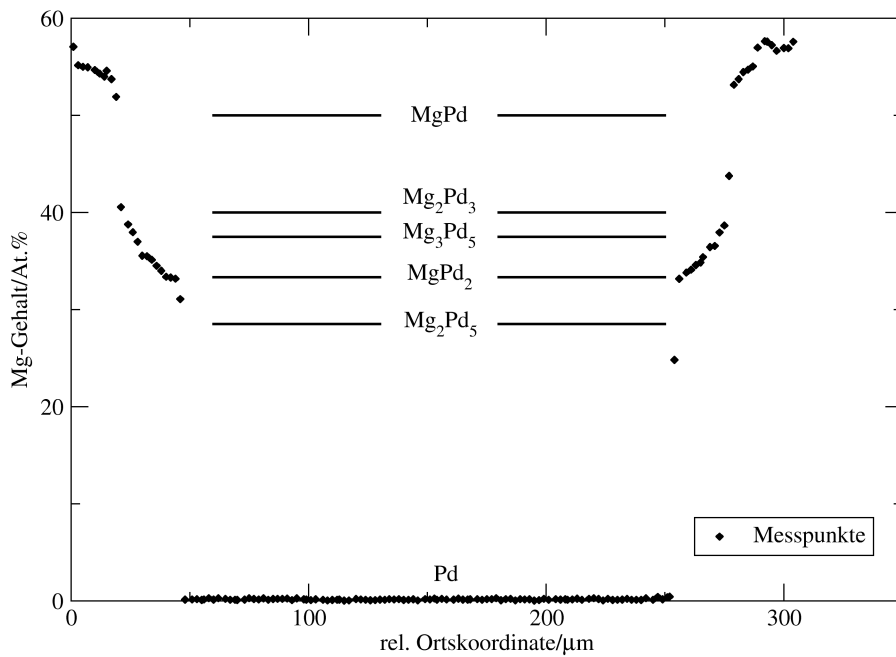


Abbildung 4-23: Pd-Draht nach 6h Beladungszeit. Während die obere Konzentrationslücke bei etwa 40 At.% Mg geblieben ist, hat sich das untere Ende des zusammenhängenden Bereiches bis auf ca. 33 At.% Mg weiter nach oben verschoben.

8h Beladungszeit

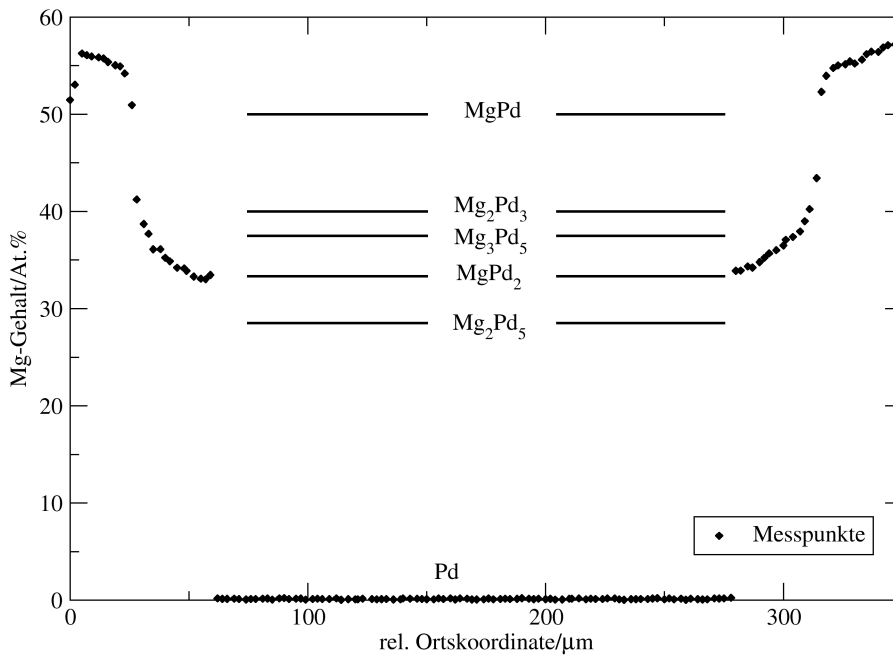


Abbildung 4-24: Pd-Draht nach 8h Beladungszeit. Gegenüber dem Profil nach 6 Stunden sind keine Änderungen mehr zu verzeichnen. Eine Ausdehnung der festen Lösung ist auch hier nicht erkennbar.

Bei der Untersuchung der Drähte wurden die Abstände der Messpunkte bis auf $1\mu\text{m}$ verkleinert um eine möglichst gute Auflösung zu erreichen. Wegen der Größe der Anregungsbirne bei der Konzentrationsmessungen kann es hier jedoch zu Überschneidungen kommen. Die Abb. (4-19) und (4-20) zeigen die Sekundär bzw. Rückstreuelektronenbilder der erhaltenen Drähte. Die Ergebnisse der an den Drähten durchgeführten Linescans sind in den Abb. (4-21) bis (4-24) dargestellt.

Mit zunehmender Dauer der Beladungen breitet sich die Diffusionszone immer mehr aus. Ab einer Beladungszeit von 4h ist in den Bildern (s. Abb. (4-19), (1820)) die Ausbildung der zwei Phasen Mg_3Pd_5 und MgPd erkennbar. Der äußere Bereich in den Linescans ist durch Konzentrationen von 50 At.% Mg und mehr gekennzeichnet, während der innere Bereich sein Konzentrationsintervall mit fortschreitender Diffusion ändert und nach 6h und mehr Werte zwischen 34 und 40 Prozent annimmt. Das nach 2h Beladungszeit aufgenommene Profil zeigt Ähnlichkeiten mit den bei 973K aufgenommenen Diffusionsprofilen (s. Abb. (4-13)). Die Punkte bei 25 und zwischen 30 und 35 At.% Mg deuten auf die Phasen MgPd_3 und MgPd_2 hin. Die Schichtdicken sind für eine Bestimmung aus den Sekundärelektronenbildern jedoch zu klein. Auf Grund der mechanischen Beanspruchung der Drähte durch die diffusionsbedingte Volumenzunahme und den Poliervorgang weisen die in den Randbereichen (ca. $20\mu\text{m}$) der Drähte erhaltenen Messwerte der Mikrosonde einen deutlich größeren Fehler auf als im Inneren der Probe. Die Abweichungen von den an beladenen

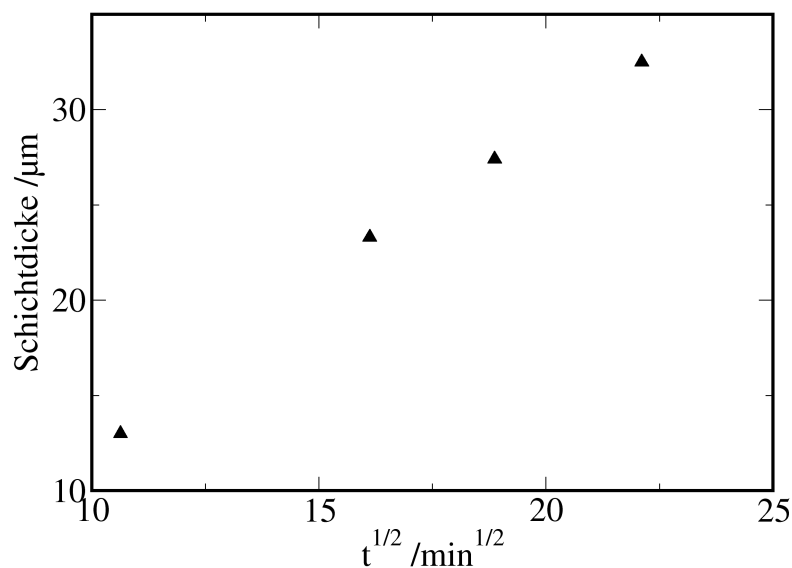


Abbildung 4-25: Schichtwachstum der mittleren Phase in den Konzentrationsprofilen bei den Drahtbeladungen.

Platten gewonnenen Profilen sind hier auf einen Einbruch des Pd-Signals im Randbereich zurückzuführen; die gemessenen Mg-Konzentrationen bleiben konstant.

In Abb. (4-25) sind die aus den Abb. (4-19) und (4-20) ermittelten Mittelwerte der Schichtdicke der Phase Mg_3Pd_5 gegen die Wurzel aus der Beladungszeit aufgetragen. Die Daten lassen einen linearen Zusammenhang erkennen. Der eingezeichnete Wert für 2h Beladungszeit ist dem Konzentrationsprofil in Abb. (4-21) entnommen. Das parabolische Zeitgesetz Gl. (2.147) kann damit im Rahmen der Messgenauigkeit für die Bildung der mittleren Phase als erfüllt angesehen werden. Aus den Konzentrationswerten der zweiphasigen Proben (s. S. 90) und dem fehlenden Beitrag der festen Lösung in den Drahtprofilen kann geschlossen werden, dass die Diffusion in der festen Lösung bei 1073K deutlich langsamer abläuft als in den Phasen $MgPd$, Mg_3Pd_5 oder $MgPd_2$. Die Drahtbeladungen zeigen, dass der Fortgang der Magnesiumaufnahme zu Beginn einer Beladung durch die Bildung magnesiumreicher Phasen (besonders $MgPd$) in kurzer Zeit (wenige Stunden) geprägt ist. Versiegt nach dieser Zeit der Magnesiumstrom von der Probenoberfläche in das Innere, sollten palladiumreichere Phasen gebildet werden, da diese entsprechend den Aktivitätsmessungen (s. S. 85) stabiler sind [D15]. Die Diffusion beider Komponenten scheint bei hohen Magnesium-Gehalten erheblich schneller abzulaufen als bei niedrigen. Die Diffusion von Mg und Pd in der festen Lösung ist bei diesem Prozess der langsamste Vorgang, welcher nur dann einen merklichen Beitrag zur Konzentrationsverteilung leisten kann, wenn das vorhandene Magnesium für die Bildung der Nachbarphasen aus ihren magnesiumreicheren Vorgängern nicht mehr ausreicht.

4.2.3 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Mg in (Pd)

Um den Diffusionskoeffizienten von Mg in (Pd) zu bestimmen, muss ein Profilverlauf innerhalb der festen Lösung ermittelt werden. Hierzu wurden Pd-Bänder (s. S. 54) bei 1073K beladen, und die Beladung nach 11 Tagen vor der vollständigen Homogenisierung abgebrochen. Das aus diesem Versuch erhaltene Konzentrationsprofil ist in Abb. (4-26) dargestellt.

Nimmt man vereinfachend an, dass die benötigte Zeit für den Umsatz der Gesamtmenge Magnesium und die Umwandlung in die Nachbarphase der festen Lösung vernachlässigbar ist, so kann

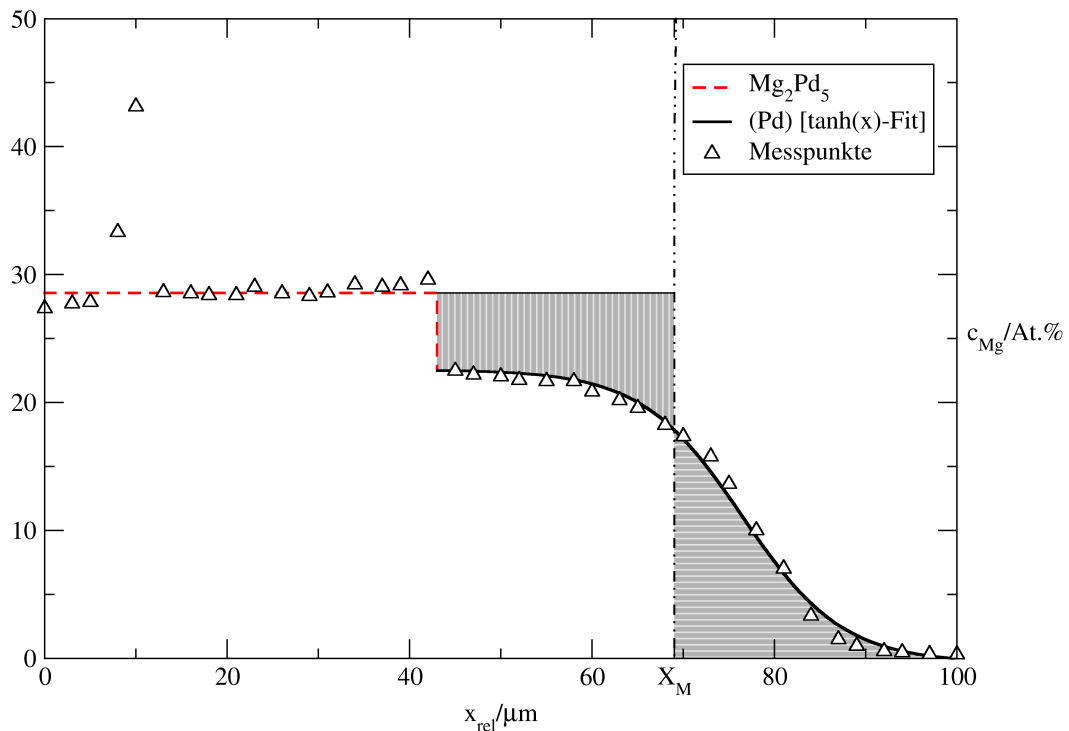


Abbildung 4-26: Profilauswertung nach Boltzmann-Matano

das Profil zur Bestimmung des gemeinsamen Diffusionskoeffizienten \tilde{D} nach Boltzmann und Matano (s. Kap.(2.3.1)) herangezogen werden.

Ein Vergleich von Abb. (4-26) mit dem nach 4h Beladung erhaltenen Drahtprofil in Abb. (4-22) zeigt, dass die Annahme der schnellen Umsetzung des Magnesiums gerechtfertigt ist. Das Schichtwachstum der mittleren Phase auf Kosten von MgPd in den Profilen zeigt nach 6h einen Wert, der einer vollständigen Umsetzung in der

Probe in Abb. (4-26) entspricht. Die Auswertung erfolgt also unter der vereinfachenden Annahme, dass zu Beginn der Diffusion ($t=0$) in die feste Lösung sämtliches Magnesium in Form der Strichphase „ Mg_2Pd_5 “ vorliegt. Zur Abschätzung der Volumenänderung während der Diffusion können die Daten von Wannek und Harbrecht (in Tab. (1-3) auf S. 10) herangezogen werden (bezügl. der Daten dieser Arbeit s. nächstes Kap.). Geht man von konstantem Molvolumen über den betrachteten Konzentrationsbereich aus, so kann der Konzentrationsverlauf (angegeben in At.% Mg) mit den folgenden Randbedingungen:

$$t = 0 \quad \left\{ \begin{array}{ll} x < X_M & c = C_{max} = 28.5 \\ x > X_M & c = C_{min} = 0 \end{array} \right\} \quad t > 0 \quad \left\{ \begin{array}{ll} x = -\infty & c = C_{max} = 28.5 \\ x = \infty & c = C_{min} = 0 \end{array} \right\}$$

entsprechend dem auf S.26 angegebenen Vorgehen bestimmt werden. Zur Darstellung der Daten innerhalb der festen Lösung in Abb. (4-26) wurde eine Funktion vom Typ

$$c_{Mg} = a \cdot \tanh\left(-\frac{x}{b} + d\right) + c \quad (4.5)$$

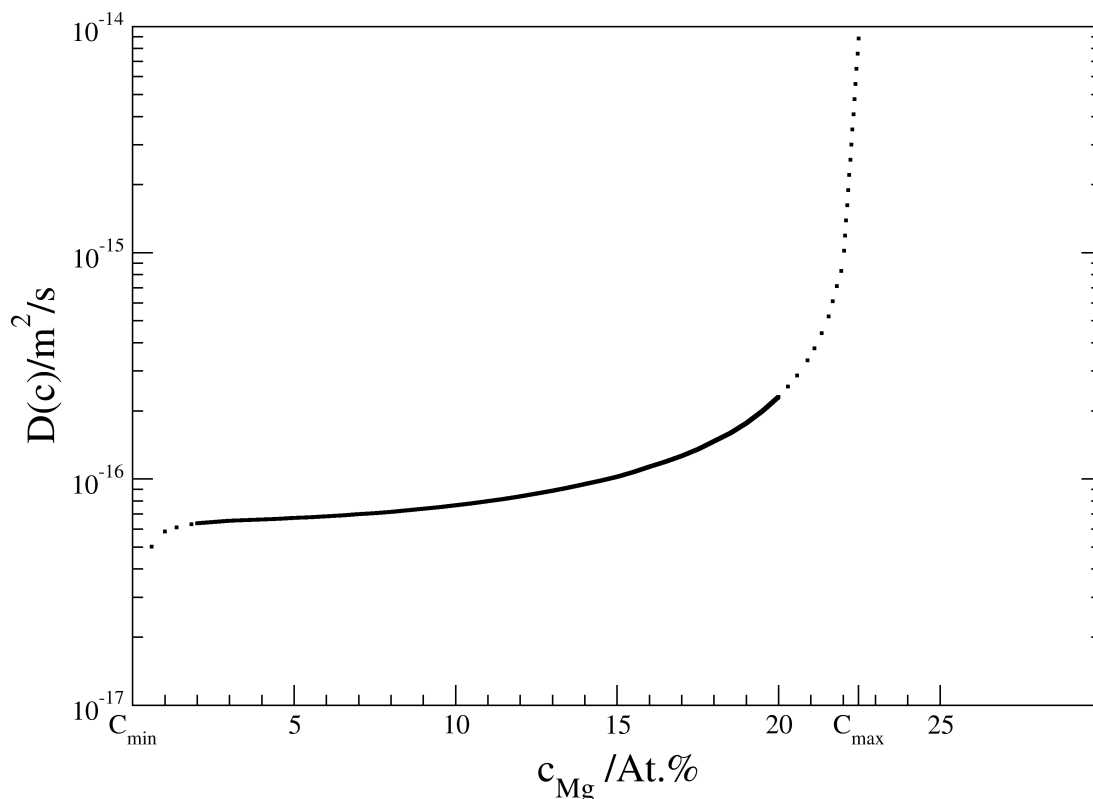


Abbildung 4-27: Aus der Boltzmann-Matano-Auswertung von Abb. (4-26) erhaltene Diffusionsfunktion

gewählt und angepasst. Die für die Auswertung benötigte „inverse Profilkfunktion“ kann–

te daraus analytisch bestimmt werden. Mit diesem Ausdruck wurde dann entsprechend Gl. (2.59) und Abb. (2-5) die Boltzmann-Matano-Auswertung durchgeführt. Die so erhaltenen Diffusionskoeffizienten sind in Abb. (4-27) als Funktion der Konzentration dargestellt. Die Werte für \tilde{D} steigen ausgehend von etwa $6 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ mit zunehmender Konzentration bis auf $2 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ bei einem Gehalt von 20 At.% Mg an.

Die gestrichelt dargestellten Werte für \tilde{D} in den Randbereichen des Konzentrationsintervalls zeigen analog zu den in Abb. (2-7) dargestellten Funktionen die durch die Auswertemethode verursachten Artefakte und müssen von der Bewertung ausgeschlossen werden.

Die Konzentrationsabhängigkeit sollte entsprechend den Erläuterungen in Kap.(2.3.2) maßgeblich durch den thermodynamischen Faktor ϕ bestimmt werden. Dieser ist aus den Aktivitätsmessungen gemäß Gl. (2.84) zugänglich. Zur Berechnung wurden die in Abb. (4-6) dargestellten partiellen freien Exzessenthalpien verwendet. Durch Einsetzen von Gl. (2.7) in Gl. (2.84) gelangt man zur Auswertgleichung:

$$\phi = 1 + \frac{x_{Mg}}{RT} \cdot \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_{Mg}^E}{\partial x_{Mg}} \right) . \quad (4.6)$$

Die für die Temperaturen 1023K und 1073K erhaltenen thermodynamischen Faktoren ϕ sind in Abb. (4-28) zum besseren Vergleich gegen die Konzentration in At.% Mg aufgetragen. Sie weisen bis ca. 7 At.% Mg nur geringe Abweichungen vom Wert 1 auf und steigen dann bis auf etwa 14 an der Grenze der festen Lösung an. Der auf die Temperatur des Diffusionsexperiments (1273K) extrapolierte Verlauf des thermodynamischen Faktors ist punktiert dargestellt.

Der thermodynamische Faktor lässt sich auch aus dem in Abb. (4-26) angegebenen Diffusionskoeffizienten gemäß:

$$D_{Mg} = D_{Mg}^* \cdot \left(\frac{\partial \ln a_{Mg}}{\partial \ln x_{Mg}} \right) = D_{Mg}^* \cdot \phi \quad (2.82)$$

berechnen (strichpunktierter Verlauf in Abb. (4-28)). Die zwischen beiden Kurven auftretenden Abweichungen können einerseits auf die Ungenauigkeiten bei der Extra-

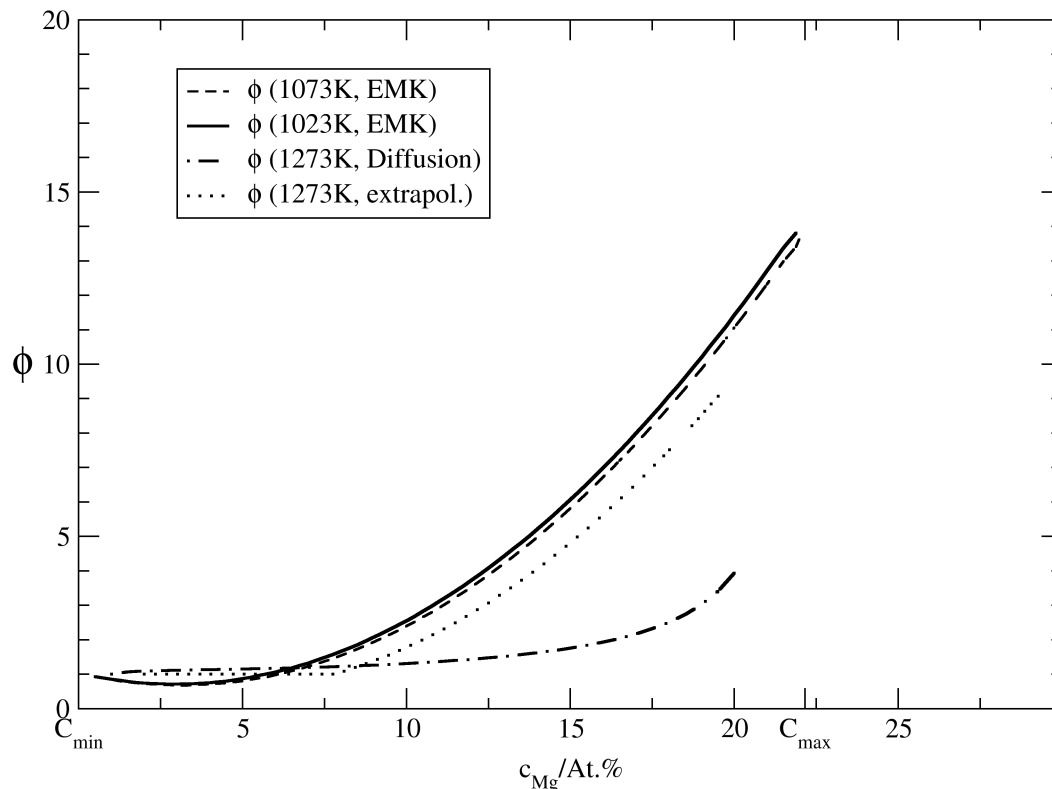


Abbildung 4-28: Aus Aktivitäts- und Diffusionsdaten bestimmte thermodynamische Faktoren. Die punktierte Linie gibt den für die Temperatur der Diffusionsmessung aus den EMK-Daten extrapolierten thermodynamischen Faktor wieder.

polution von $\Delta \bar{G}_{Mg}^E$ von 1073 auf 1273K zurückgeführt werden; andererseits ist die bei der Auswertung des Diffusionsprofils gemachte Voraussetzung, dass sämtliches Magnesium zu Beginn der Diffusion in die feste Lösung in Form der Phase Mg_2Pd_5 vorliegen soll, nur näherungsweise erfüllt. Wenn diese Bedingung nicht vollständig erfüllt ist, wird die Diffusion im Konzentrationsbereich der Löslichkeitsgrenze beschleunigt und die Auswertung gemäß (2.82) führt zu einem starken Anstieg von ϕ bei hohen Werten. Unabhängig vom Anstieg durch auswertungsbedingte Annahmen ist die Matano-Auswertung in der Randzone durch die auf S. 33 in Abb. (2-7) dargestellten Artefakte limitiert, die in diesem Fall eine sinnvolle Auswertung oberhalb von 20 At.% Mg in Abb. (4-26) unmöglich machen. Da die Aktivitätsdaten keine Limitierung dieser Art aufweisen, können zuverlässige Werte bis zur Löslichkeitsgrenze ermittelt werden. Die nach beiden Methoden ermittelten thermodynamischen Faktoren weisen denselben Trend auf: bis ca. 7 At.% Mg nur geringe Abweichungen vom idealen Verhalten, dann einen Anstieg, der jedoch bei den nach Gl. (2.82) berechneten Werten deutlich geringer

ist, als bei denjenigen, die sich nach Gl. (4.6) ergeben.

4.2.4 Gitterkonstanten der palladiumreichen Legierungen

Zur Bestimmung der Änderung der Gitterparameter durch den Einbau von Magnesium-Atomen in die Palladium-Wirtsmatrix wurden die Gitterkonstanten der Mg-Pd-Legierungen ermittelt. Es wurden ein- und zweiphasige Legierungen untersucht, die Magnesiumgehalte im Bereich der festen Lösung oder im angrenzenden Zweiphasengebiet aufwiesen. In Abb. (4-29) sind die Ergebnisse für 1073K zusammen mit dem Messwert der Gitterkonstanten für bei 1073K ausgelagertes, reines Palladium dargestellt.

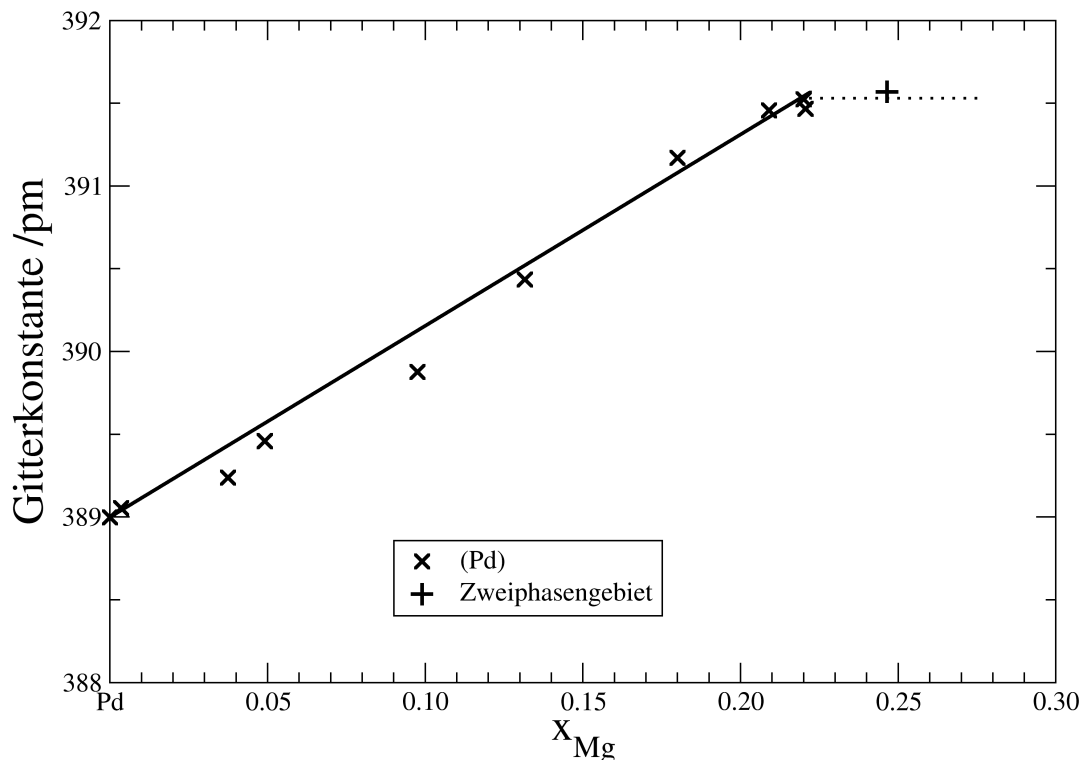


Abbildung 4-29: Gitteraufweitung von Pd-Legierungen bei 1073K

Die Daten können durch einen linearen Zusammenhang der Form:

$$a = a_0 + b \cdot x_i \quad (4.7)$$

wiedergegeben werden, der zu

$$(a \pm 0.2 [pm]) = 389.00 + 11.57 \cdot x_{Mg} \quad (4.8)$$

bestimmt wurde. Bei $a = 391.5 \pm 0.2 \text{ pm}$ und einem Gehalt von $22.2 \pm 0.5 \text{ At.}\%$ Mg tritt demnach die maximale Aufweitung des Gitters auf.

Aus der Gitterkonstanten lassen sich die partiellen Molvolumina der Legierungspartner bestimmen. Für das Molvolumen der kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle mit vier Atomen gilt:

$$V_M = \frac{N_L}{4} \cdot a^3 \quad (N_L = \text{Loschmidtsche Zahl}) \quad (4.9)$$

Über die Tangenten-Methode erhält man für die partiellen Molvolumina folgenden Ausdruck:

$$\bar{V}_i = V_M + (1 - x_i) \frac{dV_M}{dx_i} \quad (4.10)$$

Setzt man die drei Gl. (4.7), (4.9) und (4.10) ineinander ein, so ergibt sich:

$$\bar{V}_i = \frac{N_L}{4} \cdot (a_0 + bx_i)^3 + (1 - x_i) \cdot \frac{d}{dx} \left(\frac{N_L}{4} (a_0^3 + 3a_0 b^2 x_i^2 + 3a_0^2 b x_i + b^3 x_i^3) \right) \quad (4.11)$$

oder wenn man den letzten Summanden ausdifferenziert:

$$\bar{V}_i = \frac{N_L}{4} \cdot (a_0 + bx_i)^3 + (1 - x_i) \cdot \left(\frac{N_L}{4} (6a_0 b^2 x_i + 3a_0^2 b + 3b^3 x_i^2) \right) \quad (4.12)$$

Für den Sonderfall der unendlichen Verdünnung ($x_i = 0$) vereinfacht sich Gl. (4.12) zu:

$$\bar{V}_i(x_i=0) = \frac{N_L}{4} a_0^3 + \frac{3}{4} N_L a_0^2 b \quad (4.13)$$

und aus den dargestellten Messwerten für die Gitterkonstante erhält man für das Molvolumen von Magnesium bei unendlicher Verdünnung:

$$\bar{V}_{Mg}(x_{Mg}=0) = 9.67 \pm 0.05 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (4.14)$$

Dieser Wert ist nur um ca. 10% größer als das Molvolumen von Palladium ($8.85 \text{ cm}^3/\text{mol}$). Der Größenunterschied der Legierungspartner spielt also eine untergeordnete Rolle, was die große Ausdehnung der festen Lösung erklärt.

4.3 Mg-Pt-Legierungen

4.3.1 Aktivitätsmessungen

An Mg-Pt-Legierungen mit Magnesium-Gehalten zwischen 7 und 55 At.% Mg wurden EMK-Messungen im Temperaturbereich zwischen 953K und 1073K durchgeführt. Die bei diesen Messungen eingesetzten Legierungen mit Platin-Gehalten kleiner als 30 At.% Mg wurden vor der Verwendung 14 Tage bei 1073K ausgelagert. Bei höheren Mg-Gehalten wurde die Legierung am Ende des Herstellungsprozesses noch 14 Tage im Eisentiegel bei dieser Temperatur belassen.

Die für 973K und 1073K ermittelten Aktivitätsdaten sind in Abb. (4-30) dargestellt. Die Konstruktion des Aktivitätsverlaufes in Abb. (4-30) basiert auf dem Befund, dass die feste Lösung von (Pt) sich bis 1.5 ± 0.5 At.% Mg erstreckt und die intermetallischen Phasen MgPt_7 , MgPt_3 und MgPt existieren, die als Strichphasen wiedergegeben sind.

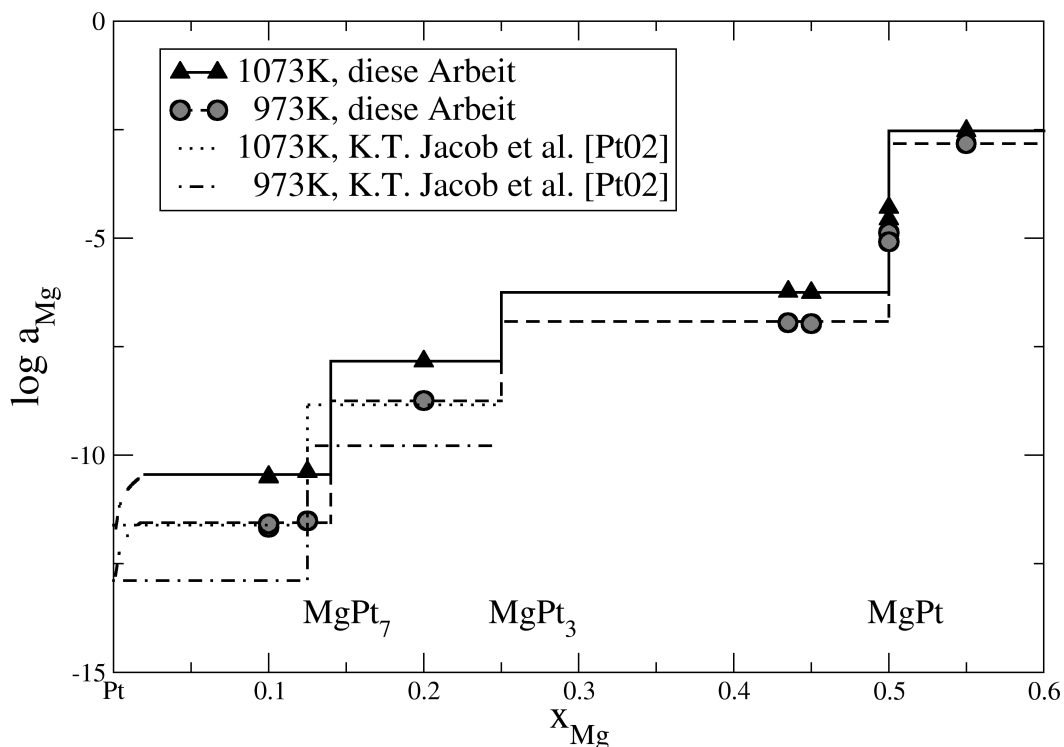


Abbildung 4-30: Aktivitätsisothermen für das MgPt-System

Der Verlauf der Isotherme ist durch den Anstieg der EMK innerhalb der Phasen MgPt_7 (14 At.% Mg), MgPt_3 (25 At.% Mg) und MgPt (50 At.% Mg) gekennzeichnet. Die an einer Legierung mit 12.5 At.% Mg gemessene EMK wies dieselben Werte

auf, wie die an einer Legierung mit 9.80 At.% Mg. Das Ende des Zweiphasengebietes ist bei dieser Konzentration also noch nicht erreicht. Daher wurde der Anstieg der EMK innerhalb der Phase MgPt_7 entsprechend den Ergebnissen von Bronger und Klemm [Pt04] nicht bei der stöchiometrischen Zusammensetzung (12.5 At.% Mg) dargestellt sondern bei 14 At.% Mg. Ebenso wie bei den Mg-Pd-Legierungen weisen die Aktivitäten von Mg in platinreichen Legierungen stark negative Abweichungen von der Idealität auf.

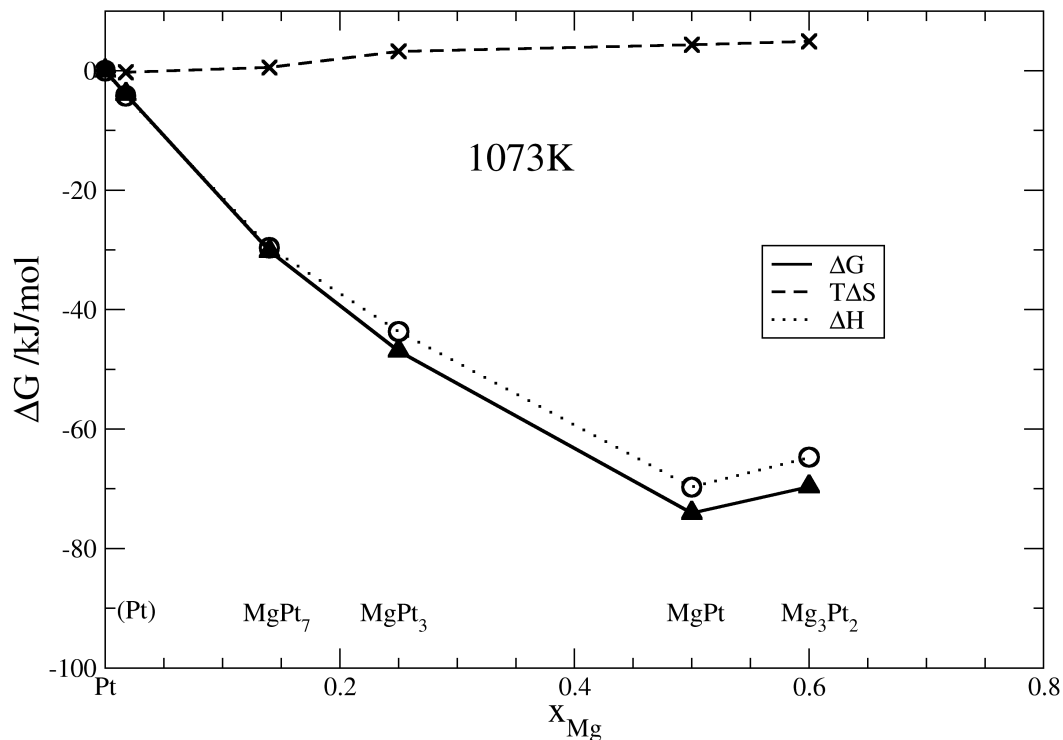


Abbildung 4-31: Relative, integrale Größen für die intermetallischen Verbindungen des Systems Mg-Pt bei 1073K.

In Abb. (4-30) sind die eigenen Aktivitätsdaten denjenigen gegenübergestellt, die K.T. Jacob et al. [Pt02] über EMK-Messungen mit MgF_2 als Festelektrolyt ermittelt haben. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Werte sind um ca. 10% weniger negativ, weisen jedoch einen ähnlichen Temperaturgang auf.

Der Unterschied in den beiden Datensätzen ist möglicherweise dadurch bedingt, dass Jakob et al. MgF_2 als Festelektrolyt eingesetzt haben. Die Ionenleitfähigkeit von MgF_2 ist deutlich geringer als diejenige von CaF_2 , so dass bei niedrigen Temperaturen eventuell nicht mehr von reiner Ionenleitung ausgegangen werden kann.

Die aus den partiellen freien Enthalpien über Gibbs-Duhem-Integration bestimmten in-

tegralen Größen für den untersuchten Konzentrationsbereich sind in Abb. (4-31) dargestellt. Danach weist die intermetallische Phase MgPt die größte Stabilität auf.

4.3.2 Mikrosondenanalyse

Analyse der Legierungen

Zur die Bestimmung des Magnesium-Gehaltes der Legierungen wurde wie beim System Mg-Pd die Mikrosondenanalyse benutzt.

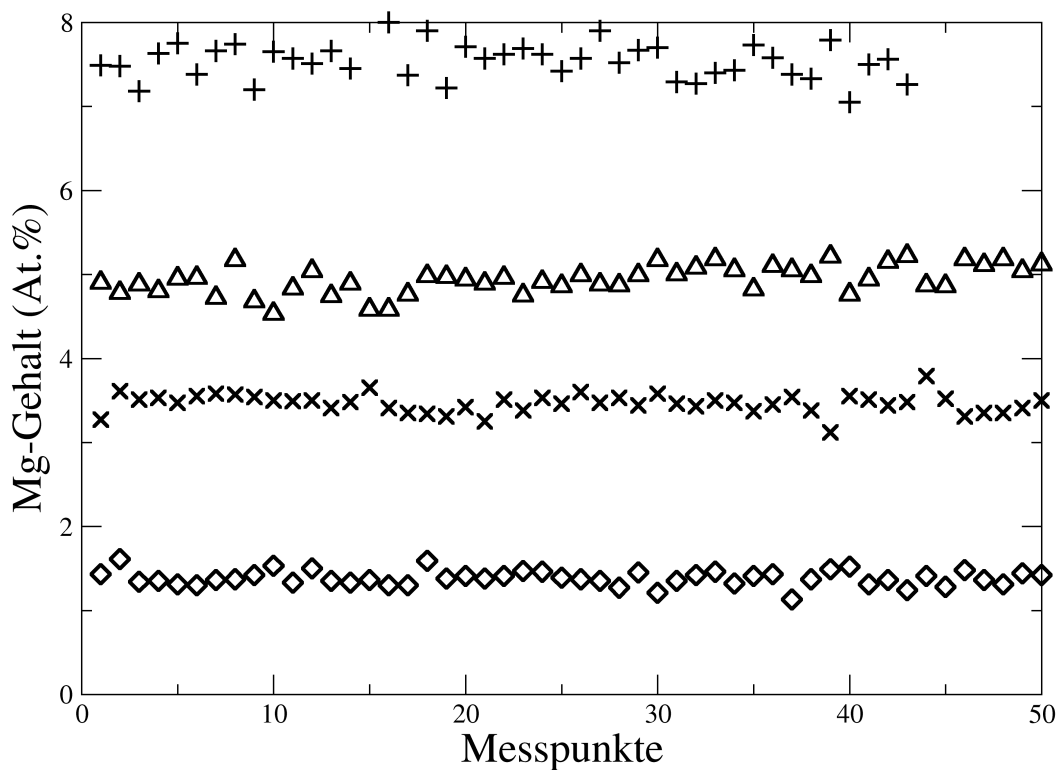


Abbildung 4-32: Ergebnisse der Linescans von vier verschiedenen MgPt-Proben. Alle Proben wurden zwei Tage bei 1273K ausgelagert.

Von allen Proben wurden soweit möglich Linescans angefertigt und aus den Mittelwerten der Messpunkte die Konzentration ermittelt. Für die Legierungen mit mehr als 50 At.% Mg und zur Herstellung der Phase Mg_3Pt_2 wurde Pulver vorgelegt und der Gehalt aus der eingewogenen Masse bestimmt. Abb. (4-32) zeigt einige der erhaltenen Scans, die für die Gehaltsbestimmung herangezogen wurden.

Diffusionsexperimente

Zur Bestimmung der im untersuchten Konzentrationsbereich auftretenden intermetallischen Phasen wurden Platin-Bleche bei Temperaturen zwischen 872 und 1273K

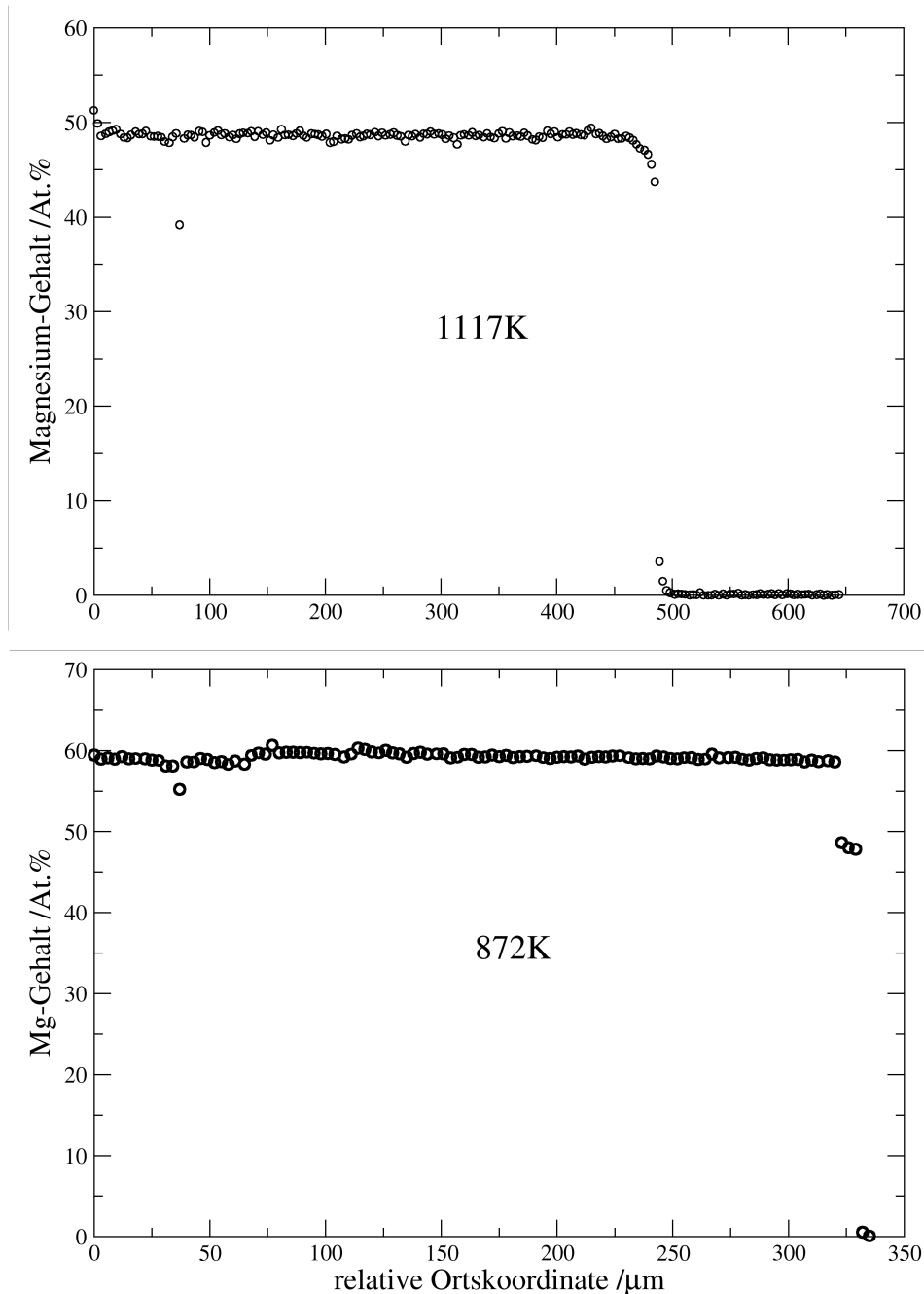


Abbildung 4-33: Profilschans von beladenen Proben; oben die Phase $MgPt$, unten die Phase Mg_3Pt_2

beladen. Zwei der an diesen Proben ermittelten Linescans sind in Abb. (4-33) dargestellt. Die untere Abbildung zeigt die Existenz einer Phase bei 60 At.% Mg an, der man

die Stöchiometrie Mg_3Pt_2 zuordnen kann. Diese Phase ist vermutlich identisch mit der von Hodgson et al. [Pt06] gefundenen Phase in diesem Bereich, die „sehr nahe bei Mg_2Pt “ liegen soll.

Neben dieser Phase weist das Profil noch eine dünne Schicht bei 50 At.% Mg auf, die der von Ferro et al. [Pt03] gefundenen Phase MgPt (s. Tab. (1-2)) entspricht.

Das zweite Profil bei 1117K (oberer Teil von Abb. (4-33)) zeigt nur noch die Phase MgPt mit einer leichten Ausdehnung und nahezu reines Platin. Die Phase MgPt zeigt den Profilen zufolge eine Ausdehnung bis zu einem Gehalt von etwa 48 At.% Mg, während es sich bei Mg_3Pt_2 um eine Phase mit vernachlässigbarer Ausdehnung zu handeln scheint.

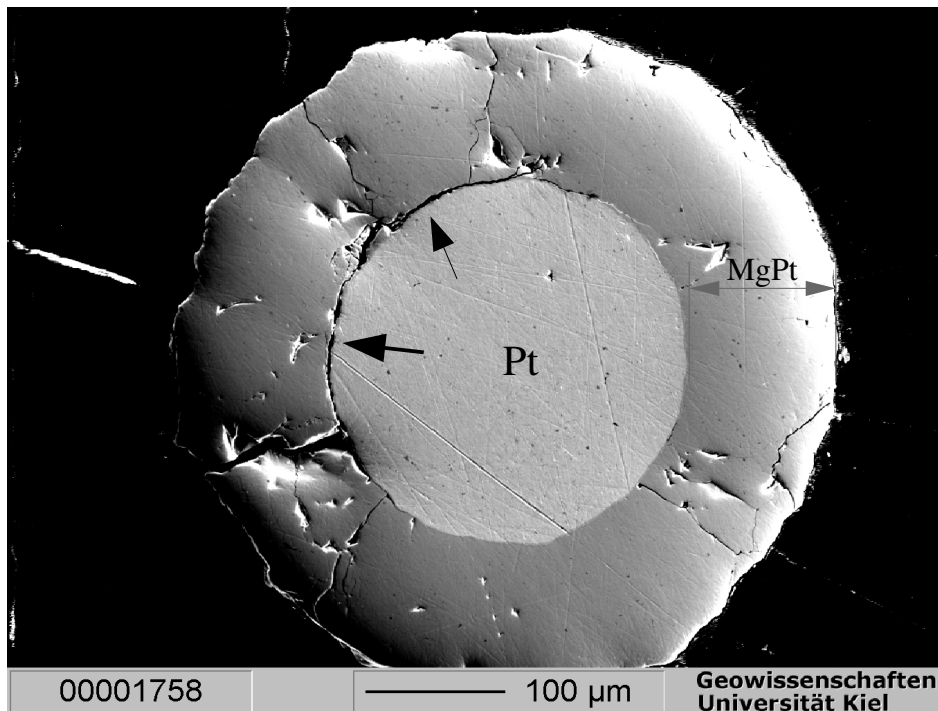


Abbildung 4-34: Platin-Draht nach 6h Beladung bei 1073K. Bei der Diffusion wird unter starker Volumenzunahme MgPt gebildet. Die Volumenzunahme verursacht die Risse in Diffusionsrichtung. Die Ansammlung von Leerstellen an der Grenzfläche von MgPt mit dem Drahtinneren (Pfeilmarkierung) sammeln sich die Leerstellen und führen zur Ablösung der MgPt-Schicht.

Die Beladung von Platindrähten mit Magnesium-Dampf hat dasselbe Ergebnis ergeben wie die Beladung von Platten: Zuerst wird die Phase Mg_3Pt_2 gebildet und in der Folge MgPt. Im Gegensatz zum Palladium-System kam es hier jedoch in keinem

Fall zur Bildung von Poren. Die bei der Diffusion gebildete Schicht MgPt zeigte bedingt durch die Volumenzunahme bei der radialen Diffusion jedoch eine Neigung sich an der Kontaktfläche zum platinreichen Teil des Drahtes abzulösen (s. Abb. (4-34)). Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass sich die Leerstellen während des Diffusionsversuches an der Grenzfläche sammeln und auch den Übertritt von Platin-Atomen in die MgPt-Phase erschweren; dies wurde beim System Mg-Pd nicht beobachtet. Die platinreicheren Phasen wurden bei den Beladungen erst gebildet, wenn von außen kein weiteres Magnesium in die Probe hineindiffundiert. Das Fehlen von MgPt₃ und MgPt₇ in Profilen, in denen noch MgPt gebildet wird, ist strukturell bedingt, da für die Diffusion der Magnesium-Atome in diesen Phasen Mechanismen unter Beteiligung des Pt-Untergitters notwendig werden. Die Elementarzelle von MgPt₇ ist in Abb. (1-2) auf Seite 5 dargestellt. Man erkennt, dass es keine benachbarten Gitterplätze von Mg-Atomen gibt.

Entladung von Mg-Pt-Legierungen

Zur Bestimmung der Parameter der Diffusion wurden Entladungen an Blechen aus den hergestellten Legierungen bei Temperaturen zwischen 1373 und 1173K durchgeführt. Ein an diesen Blechen erhaltener Linescan ist in Abb. (4-35) dargestellt. Auf der x -Achse ist die Entfernung von der Probenoberfläche („relative Ortskoordinate“) aufgetragen. Der Linescan ist bis an die gegenüberliegende Probenoberfläche geführt. In der Mitte des Profils hat das Blech die Ausgangszusammensetzung (C_0). In den Randzonen des Bleches nimmt die Konzentration aufgrund des Aktivitätsgradienten zur Oberfläche hin ab. Zur Auswertung des Profils wurde ein Ansatz entsprechend Gl. (3.2) für konzentrationsunabhängige Diffusionskoeffizienten verwendet. Da diese Funktion das Profil sehr gut wiedergibt kann der Diffusionskoeffizient in guter Näherung als konzentrationsunabhängig behandelt werden.

Die aus Messungen an entladenen Blechen erhaltenen neun Profile zeigen bei Magnesium-Gehalten zwischen 1.4 und 3.4 At.% Mg Konzentrationsverläufe, die sich mit Hilfe von konzentrationsunabhängigen Lösungen des zweiten Fickschen

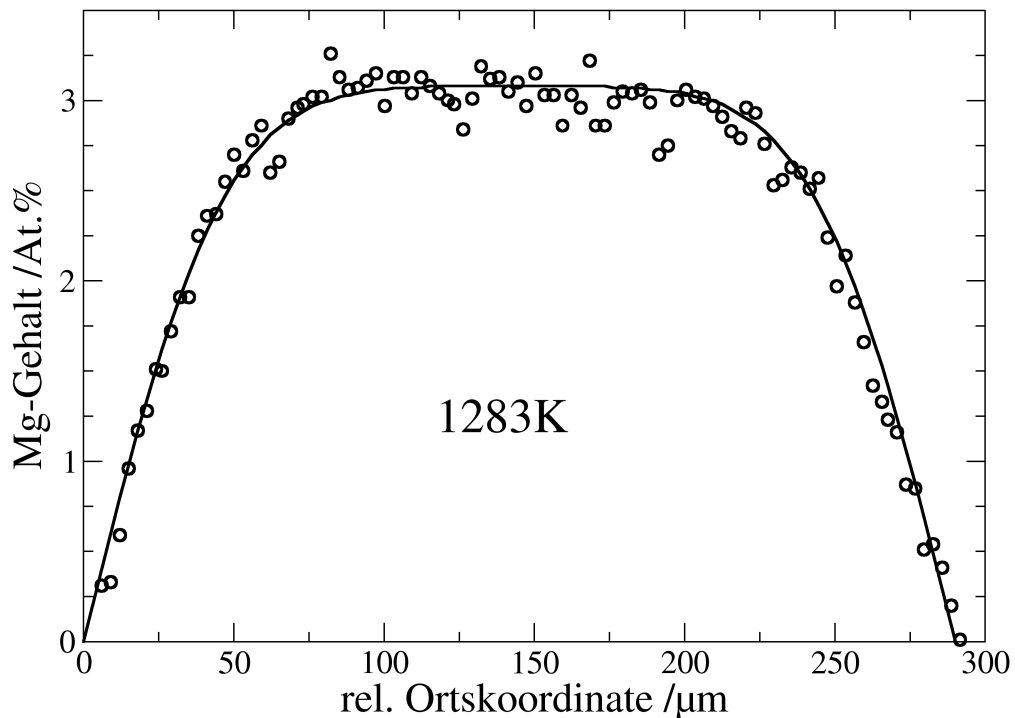


Abbildung 4-35: Linescan über ein Blech nach 14 Tagen (1213.5ks) Entladung bei 1283K. Die durchgezogene Linie wurde mit Hilfe der konzentrationsunabhängigen Lösung aus Gl. (3.10) (s. S. 76) berechnet.

Gesetzes wiedergeben lassen. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen sind im Anhang (Tab. (9-9), S. 148) aufgeführt.

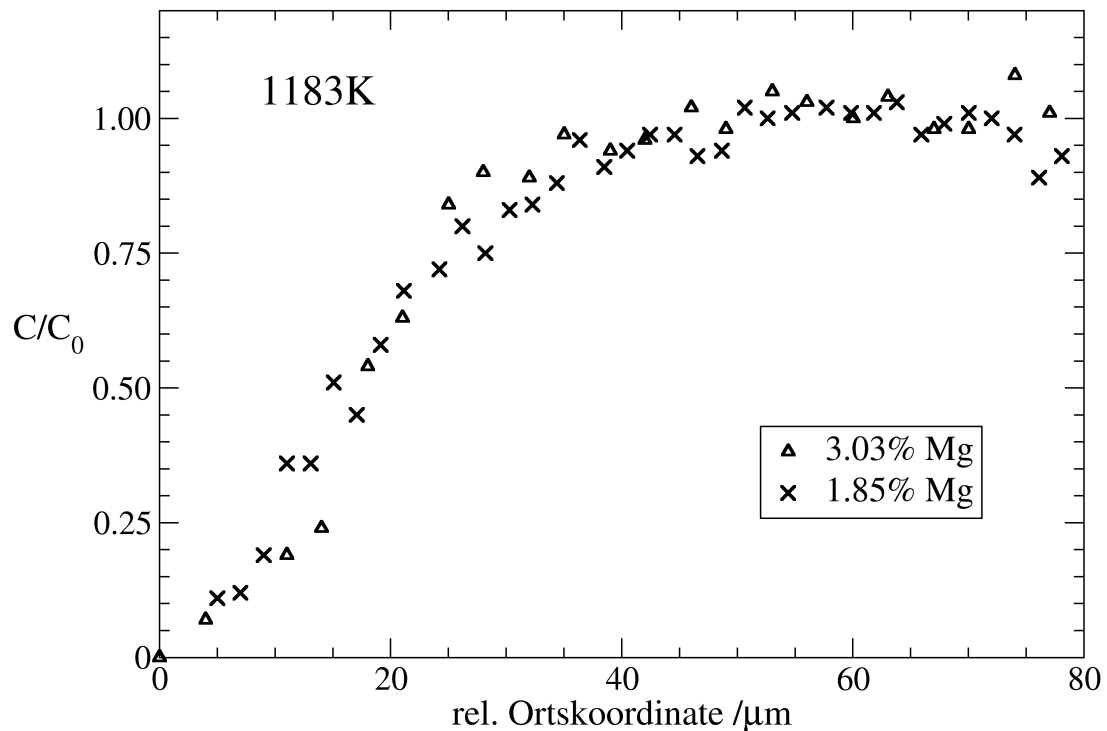


Abbildung 4-36: Auftragung der relativen Konzentrationen gegen die Eindringtiefe. Diese Darstellung ermöglicht den Vergleich zweier bei einer Temperatur (1183K) entladener Profile mit verschiedenen Ausgangskonzentrationen. Der Verlauf ist für beide Konzentrationen nahezu identisch.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Profilformen wurden in Abb. (4-36) die Profilmesspunkte zweier Legierungen relativ zur Ausgangskonzentration C_0 dargestellt. Die Datenpunkte für die zwei Legierungen stimmen im Rahmen der auftretenden Messfehler überein. Auch hieraus kann geschlossen werden, dass die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vernachlässigbar ist.

Die bei Temperaturen von 1183K bis 1373K ermittelten Diffusionskoeffizienten sind in Abb. (4-37) gegen den Kehrwert der Temperatur aufgetragen. Es ergibt sich, wie bei der Diffusion nach dem Leerstellenmechanismus entsprechend Gl. (2.120) bzw. Gl. (2.121) zu fordern, ein linearer Verlauf des Diffusionskoeffizienten, der beschrieben wird durch:

$$\log D = (9494 \pm 380) \cdot \frac{1}{T[\text{K}]} - (7.8 \pm 0.5) \quad (4.15)$$

Für die Aktivierungsenergie der Diffusion (E_A) erhält man aus diesem Zusammenhang

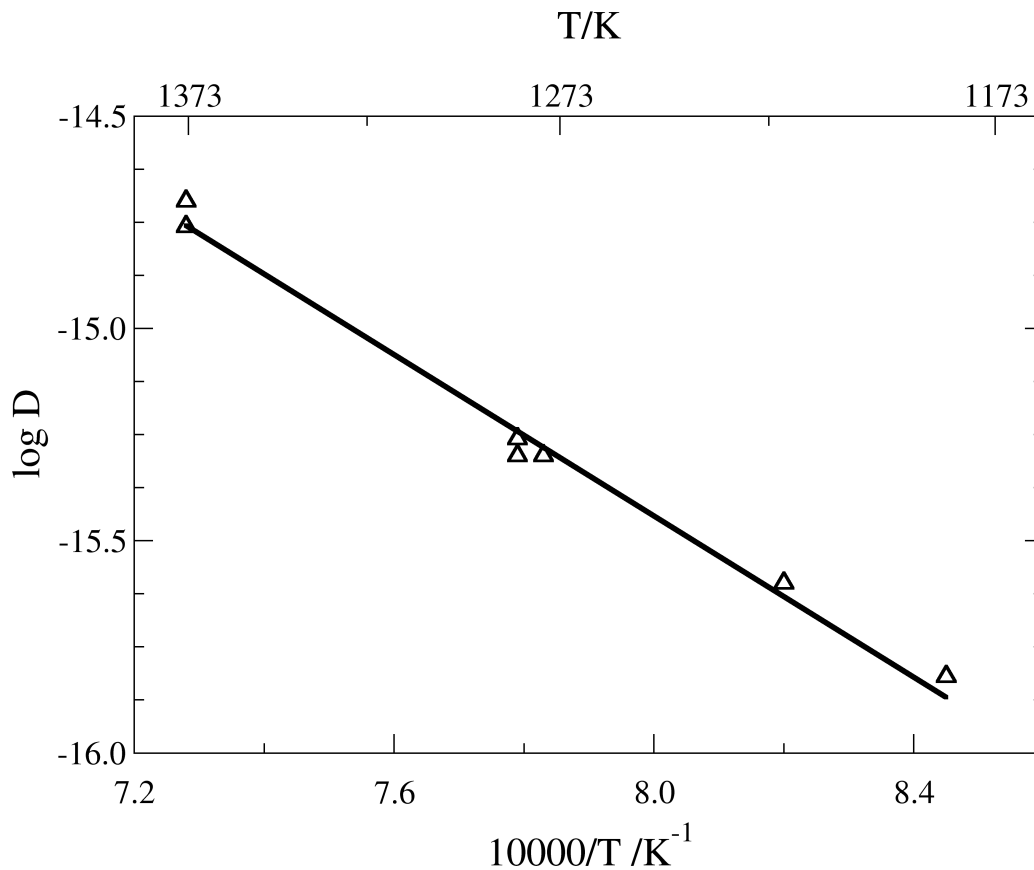


Abbildung 4-37: Temperaturabhängigkeit der Diffusion von Mg in (Pt) bei Temperaturen zwischen 1183K und 1383K. Die Kurve wurde nach Auswertung von Profilen mit Mg-Gehalten zwischen 1.4 und 3.4 At.% Mg erstellt.

einen Wert von $181 \pm 7 \text{ kJmol}^{-1}$.

Tabelle 4-2: Diffusionsparameter von Metallen in Platin

	$D_0/\text{m}^2/\text{s}$	E_A/kJmol^{-1}	Messbereich [K]	Quelle
Mg	$1.4 \cdot 10^{-8}$	181	1173-1373	diese Arbeit
Al	$9 \cdot 10^{-8}$	193	873-1373	[D43]
Si	$5 \cdot 10^{-7}$	177	994-1291	[D44]
Cu	$4.9 \cdot 10^{-6}$	233	1073-1373	[D45]
Co	$2.0 \cdot 10^{-3}$	311	1023-1323	[D45]
B	$4 \cdot 10^{-8}$	118	773-1223	[D42]
Pt	$3.3 \cdot 10^{-5}$	286	1598-1873	[D45]

Die Gegenüberstellung der Diffusionsdaten in Tab. (4-2) lässt erkennen, dass die Ak-

tivierungsenergien für die Diffusion der Leichtmetalle Magnesium und Aluminium deutlich kleiner sind als die für die Metalle der achten Nebengruppe gemessenen.

4.3.3 Gitterkonstanten der platinreichen Legierungen

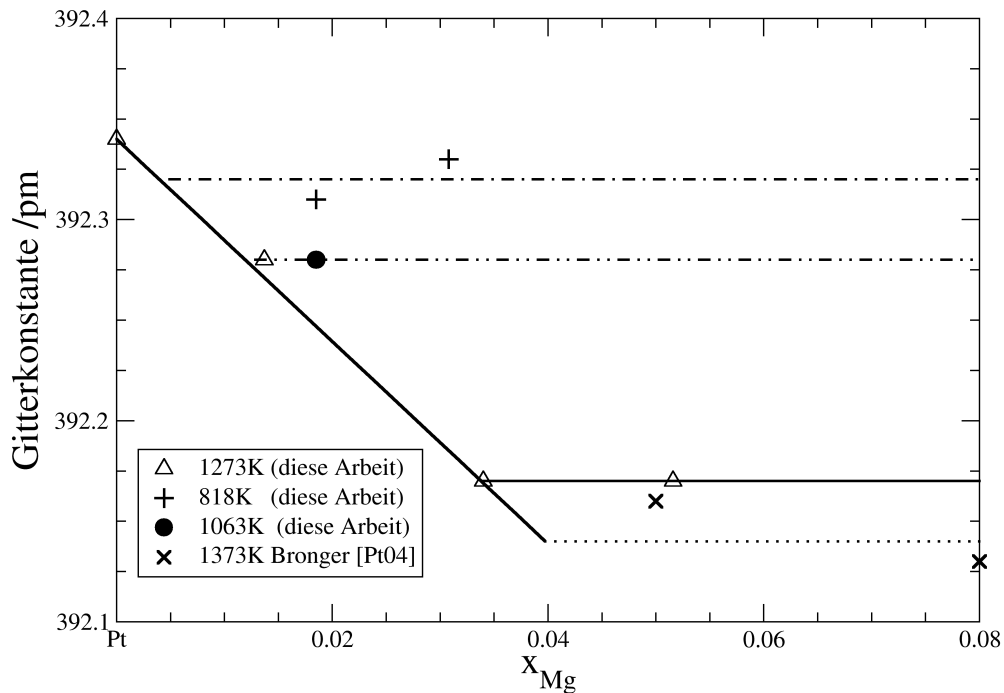


Abbildung 4-38: Kontraktion des Pt-Gitters mit steigendem Magnesium-Gehalt

Die Röntgenmessungen an Mg-Pt-Legierungen mit Gehalten von weniger als 8 At.% Mg ergaben bei niedrigen Temperaturen (818 und 1063K) nur eine kleine Abnahme der Gitterkonstanten. Wurden die zu vermessenen Proben jedoch bei 1273K ausgelagert, nahm diese jedoch deutlich zu.

Proben mit Gehalten bis ca. 5 At.% Mg wurden bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 818 und 1273K ausgelagert. Die an diesen Proben ermittelten Gitterparameter sind in Abb. (4-38) zusammen mit den von Bronger und Klemm bestimmten Daten dargestellt (diese sind zum besseren Vergleich der Gitterkontraktion auf denselben Wert für die Gitterkonstante von reinem Platin umgerechnet worden (392.34 pm), wie die Messwerte dieser Arbeit). Die Ergebnisse der Röntgenmessungen finden sich im

Anhang (Tab. (9-8), S. 148). Aus den erhaltenen Messdaten wurde die Grenz-
löslichkeit bei den jeweiligen Temperaturen bestimmt; sie sind in Tab. (4-3) zu-
sammengestellt.

Für die Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Magnesium-Gehalt wurde analog zu
Gl. (4.8) der folgende Zusammenhang erhalten:

$$a \pm 0.3 [pm] = 392.34 - 5.109 \cdot x_{Mg} \quad (4.16)$$

Tabelle 4-3: Werte für die Löslichkeit von Magnesium in Platin

Temperatur /K	Gitterkonstante /pm	Grenzlöslichkeit /At.%	Quelle
818	392.32	0.56	diese Arbeit
1063	392.28	1.34	diese Arbeit
1273	392.19	3.37	diese Arbeit
1373		ca. 4	Bronger
	392.14		[Pt04]

Aus Gl. (4.16) erhält mit Hilfe von Gl. (4.13) für das partielle Molvolumen des Mag-
nesiums bei unendlicher Verdünnung:

$$\bar{V}_{Mg}(x_{Mg}=0) = 8.74 \pm 0.25 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (4.17)$$

Dieser Wert ist ca. 3% kleiner als das Molvolumen von Platin (8.97 cm³/mol). Der
Volumenunterschied zwischen Magnesium und Platin ist damit noch deutlich
geringer als bei den Mg-Pd-Legierungen und weist im Gegensatz zu diesen ein nega-
tives Vorzeichen auf.

4.3.4 Pulverdiffraktometrische Untersuchung von Mg₃Pt₂

Um die Struktur der Phase Mg₃Pt₂ aufzuklären, wurde das aus der Umsetzung von
Platinschwamm mit der stöchiometrischen Menge Magnesium über die Gasphase
erhaltene Pulver für eine pulverdiffraktometrische Untersuchung verwendet. Diese
wurde im Institut für Anorganische Chemie von Herrn Dr. Chr. Näther mit einem
Pulverdiffraktometer mit vorgeschaltetem Monochromator erstellt. Die Aufnahme

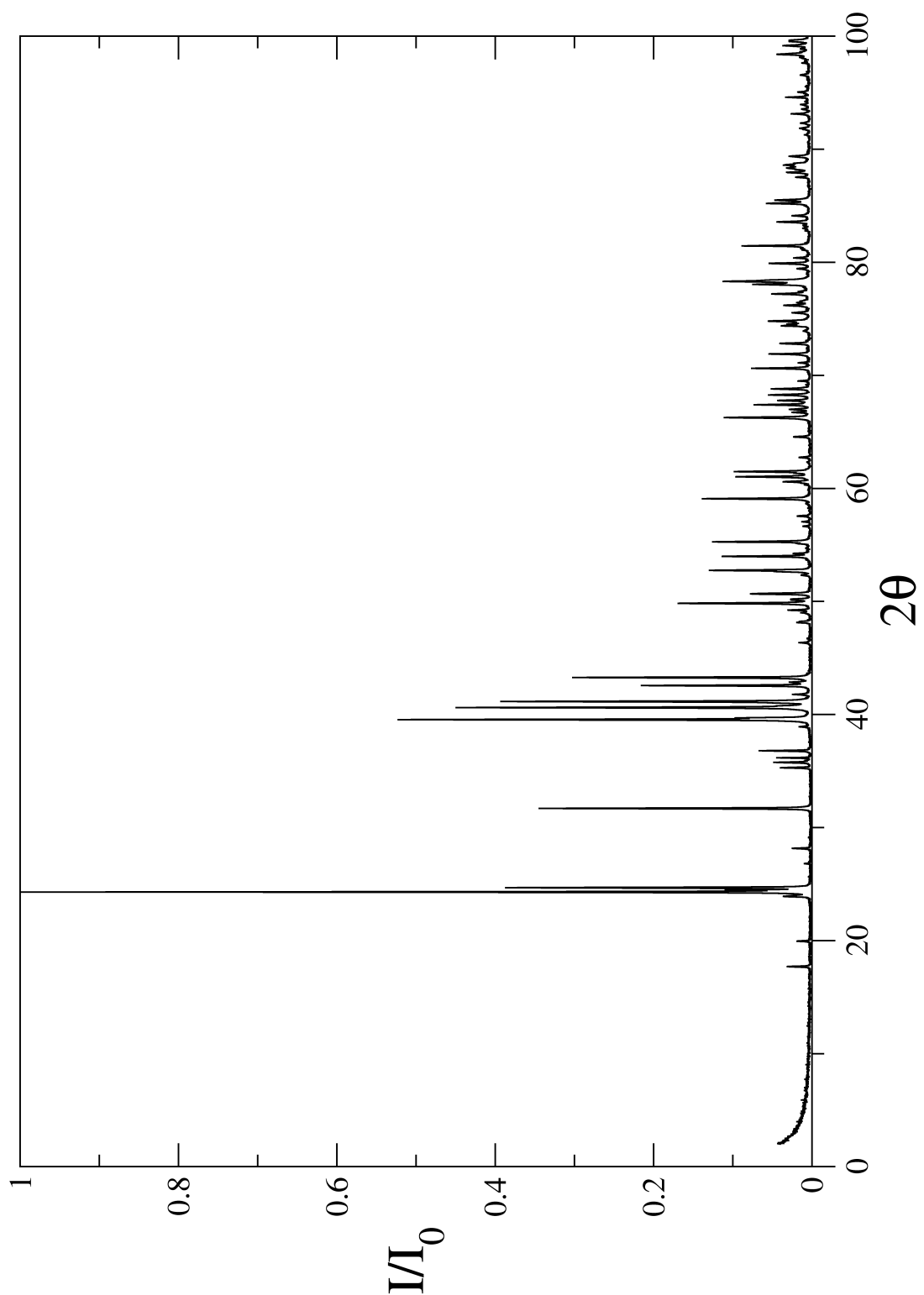


Abbildung 4-39: normiertes, monochromatisches Pulverdiffraktogramm von Mg_3Pt_2

wurde bei Raumtemperatur mit einer Cu-Röhre von $2^\circ\theta$ bis $100^\circ\theta$ in 0.02° Schritten erstellt. Das erhaltene Diffraktogramm ist in Abb. (4-39) dargestellt. Ein Vergleich des Diffraktogramms mit den für die Phasen MgPt ([Pd03], [Pt03]) und Mg_3Pt [Pt03] aus

den entsprechenden Literaturangaben errechneten Diffraktogrammen zeigt, dass es sich hier um keine der bereits bestimmten Strukturen handelt. Peaks, die Resten von nicht umgesetztem Magnesium oder Platin zuzuordnen wären, fehlen gleichfalls. Das Vorliegen einer 2:1 Phase mit der kubischen Cu_2Mg -Struktur (analog zu Ca_2Pt [Pt08]) kann aufgrund der niedrigen Symmetrie ausgeschlossen werden. Der Vergleich mit den homologen Phasen Ca_3Pt_2 und Sr_3Pt_2 blieb gleichfalls erfolglos. Die Bestimmung der Struktur aus den Pulverdaten misslang, weil bei den durchgeführten Indizierungen der Aufnahme nicht alle gefundenen Peaks (46 von 53) zugeordnet werden konnten, so dass die Struktur von Mg_3Pt_2 ungeklärt bleibt.

5 Diskussion

Die untersuchten Mg-Pd und Mg-Pt-Legierungen weisen bei hohen Edelmetallgehalten stark negative Abweichungen vom idealen Mischungsverhalten auf. So nehmen die relativen partiellen freien Exzessenthalpien von Mg bei unendlicher Verdünnung ($x_{\text{Mg}} = 0$) in Palladium und Platin die bemerkenswert niedrigen Werte von -177 (Pd) bzw. -180 kJ/mol (Pt) an. Dieser Befund lässt darauf schließen, dass die aus dem Übertritt der Valenzelektronen des Magnesiums in die Bänder der Legierung resultierende Bindungsbeitrag das Legierungsverhalten dieser Systeme weitgehend bestimmt.

Zur genaueren Interpretation des Legierungsverhaltens soll zunächst -wie in Kapitel (2.1.2) beschrieben- das Exzesspotential des Magnesiums in den elastischen und elektronischen Anteil aufgespalten werden.

Unter Verwendung der aus den Röntgenmessungen bestimmten partiellen Molvolumina von Mg kann der Verzerrungsanteil des Exzesspotentials unabhängig von den thermodynamischen Daten nach dem elastischen Gittermodell bestimmt werden. Da die relative Volumendifferenz mit:

$$\frac{\bar{V}_{\text{Mg}} - V_{\text{Pd}}}{V_{\text{Pd}}} = \frac{\Delta V}{V_{\text{Pd}}} = 0.091 \quad (5.1)$$

im Grenzbereich der Gültigkeit der harmonischen Näherung ($\Delta V / V_{\text{Pd}} < 0.1$) lag, wurde zur Berechnung des Dilatationsanteils auf die anharmonische Näherung zurückgegriffen.

Für das System Mg-Pt wurde ebenfalls das partielle Molvolumen von Mg aus den Röntgenmessungen bestimmt. In diesem System ergab sich für die relative Volumendifferenz der Wert:

$$\frac{\bar{V}_{\text{Mg}} - V_{\text{Pt}}}{V_{\text{Pt}}} = \frac{\Delta V}{V_{\text{Pt}}} = -0.03 \quad (5.2)$$

Hier wurde der Dilatationsbeitrag mit der harmonischen Näherung berechnet.

Die für die Aufteilung des Exzesspotentials verwendeten Daten aus der Literatur [M36] sowie die partiellen Molvolumina von Mg im jeweiligen Wirtsmetall bei unendlicher Verdünnung sind in Tab. (5-1) zusammengestellt.

Tabelle 5-1: Molvolumina und elastische Konstanten für die Systeme Mg-Pd und Mg-Pt [M36]

System	B^0 / Pa	b_w	$r_w / cm^3 / n$	$\bar{V}_{Mg} / cm^3 / mol$
Mg-Pd	$1.94 \cdot 10^{11}$	8.647	8.85	9.67 ± 0.05
Mg-Pt	$2.82 \cdot 10^{11}$	-	8.97	8.74 ± 0.25

Der elektronische Anteil am Exzesspotential wurde aus der Differenz von Exzesspotential und Verzerrungsbeitrag bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. (5-2) aufgeführt.

Tabelle 5-2: Elektronische und dilatatorische Anteile der Exzesspotentiale für unendliche Verdünnung ($T = 1073K$, alle Angaben in kJ/mol)

System	$\Delta \bar{G}_{Mg}^E$	$\Delta \bar{G}_{Mg}^{Ed}$	$\Delta \bar{G}_{Mg}^{Ee}$
Mg-Pd	-177 ± 5	7 ± 3	-184 ± 8
Mg-Pt	-180 ± 5	2 ± 1	-182 ± 6

Die Aufteilung belegt, dass das Exzesspotential des Magnesiums fast vollständig durch den elektronischen Anteil $\Delta \bar{G}_{Mg}^{Ee}$ bestimmt wird. Der mit 7 ± 3 kJ/mol (Pd) und 2 ± 1 kJ/mol (Pt) äußerst geringe Verzerrungsanteil stellt wegen der geringen Volumenunterschiede zwischen Gast- und Wirtsmetall nur eine kleine Korrektur dar.

Tabelle 5-3: Vergleich der elektronischen Anteile am Exzesspotential von Mg-Pd- und Mg-Pt-Legierungen mit den Austrittsarbeiten. (alle Energien in kJ/mol)

System	$\Delta \bar{G}_{Mg}^E$	z_{Mg}^{eff}	Φ_{Mg}	Φ_w	$z_{Mg}^{eff} \cdot (\Phi_{Mg} - \Phi_w)$
Mg-Pd	-184 ± 8	2	347 ± 16	484 ± 27	-274 ± 86
Mg-Pt	-182 ± 6	2	347 ± 16	535 ± 21	-376 ± 74

Der relativ große Fehler des Dilatationsanteils wird hauptsächlich durch den Fehler verursacht, der bei der Bestimmung des partiellen Molvolumens von Mg in Pd bzw. Pt auftritt.

Eine grobe Abschätzung des elektronischen Anteils ist auch unabhängig von den

thermodynamischen Daten über die Elektronenaustrittspotentiale und die effektive Wertigkeit ($z_{Mg}^{eff} = 2$) möglich. Der elektronische Anteil sollte wie in Kapitel (2.1.2) beschrieben bei unendlicher Verdünnung der effektiven Wertigkeit und der Differenz der Fermi-Niveaus proportional sein:

$$\Delta \bar{G}_i^{Ee}(x_i=0) = z_i^{eff} \cdot (\epsilon_{F,w} - \epsilon_{F,i}) . \quad (2.36)$$

Mit zunehmender effektiver Wertigkeit z_i^{eff} sollte also auch der elektronische Bindungsbeitrag und damit die Stabilität der gebildeten Legierungen ansteigen.

Für die Systeme Mg-Pd und Mg-Pt sind die Ergebnisse den Werten der Austrittsarbeiten in Tab. (5-3) gegenüber gestellt. Für das System Mg-Pd ergibt sich im Rahmen der Fehler eine befriedigende Übereinstimmung.

Bei zahlreichen Palladium- bzw. Platin-Legierungen ([M05], [M06], [M07], [D42]) konnte anhand von Messungen der paramagnetischen Suszeptibilität festgestellt werden, dass unedle Fremdmetalle dem Pd gegenüber als Elektronendonatoren wirken und ihre äußeren Elektronen an die Bänder der Legierung abgeben. In Tab. (5-4) sind die Ergebnisse dieser Arbeit für das System Mg-Pd zusammen mit denen anderer Palladium-Legierungen geordnet nach der effektiven Wertigkeit des Legierungspartners z_i^{eff} dargestellt. Aus dem Vergleich des aus den thermodynamischen Daten erhaltenen elektronischen Anteils mit den nach Gl. (2.40) abgeschätzten Werten aus den Elektronenaustrittspotentialen ist zu erkennen, dass letztere lediglich die Größenordnung der elektronischen Mischungseffekte korrekt wiedergeben. Dies gilt insbesondere bei stark elektropositiven Metallen wie Calcium, Yttrium und Scandium, da hier die Austrittspotentiale mit großen Fehlern behaftet sind.

Die in Tab. (5-4) aufgeführten Legierungssysteme weisen -mit Ausnahme von Ag-Pd- stark negative Abweichungen von der Idealität auf, da die zulegierten Metalle ausgesprochen unedel sind. Bei Ag-Pd handelt es sich um die Legierung zweier im Periodensystem benachbarter Edelmetalle, die aufgrund der ähnlichen Fermi-Energien nur geringe Abweichungen vom idealen Mischungsverhalten aufweist.

Tabelle 5-4: Aufteilung des Exzesspotentials von Pd-Legierungen bei unendlicher Verdünnung (1073K, alle Angaben in kJ/mol)

System	$\Delta\bar{G}_i^E$	$\Delta\bar{G}_i^{Ed}$	$\Delta\bar{G}_i^{Ee}$	Φ_i	$z_i^{eff} (\Phi_i - \Phi_{Pd})$	Quelle
Ag-Pd	0±2	17±4	-17±6	430	-39±16	[M01]
Mg-Pd	-177±5	7±3	-184±8	353	-274±86	diese Arbeit
Ca-Pd	-161±2	62±30	-224±32	277	-448±39	[M28], [M21]
Ba-Pd	-149±2	-	-	219	-526±72	[M28]
Al-Pd	-260±3	8±3	-268±8	410	-267±6	[Pt07]
Sc-Pd	-341±5	23±6	-364±11	338	-498±72	[Pd30]
Y-Pd	-326±3	92±30	-418±33	300	-534±69	[M27]
Zr-Pd	-352±4	83±21	-435±25	391	-424±64	[Pt07]
Sn-Pd	-209±2	58±12	-267±14	426	-232±46	[M03]
Th-Pd	-405±4	180±5	-585±54	338	-586±64	[Pt07]

Im Folgenden sollen die Unterschiede der Bindungsbeiträge der in Tab. (5-4) aufgeführten Systeme und ihrer Elektronenaustrittsarbeiten diskutiert werden:

Barium und Calcium als schwere Homologe des Magnesiums haben von den aufgeführten Systemen die niedrigsten Austrittspotentiale. Da diese deutlich niedriger liegen als das vom Palladium, wird das Exzesspotential der Pd-Erdalkalilegierungen wesentlich durch elektronische Einflüsse bestimmt. Der Verzerrungsbeitrag ist beim System Ca-Pd jedoch wesentlich größer als beim System Mg-Pd, so dass $\Delta\bar{G}_{Mg}^E$ einen negativeren Wert annimmt als $\Delta\bar{G}_{Ca}^E$. Dies ist der Grund dafür, dass Ca von Pd nur bis zu einem Wert von ca. 1 At.% Ca in fester Lösung aufgenommen wird [M21], während sich die feste Lösung von Mg bis zu 22 At.% Mg erstreckt. Die Löslichkeit von Ba in Pd ist bereits so gering, dass eine Aufteilung des Exzesspotentials nicht mehr möglich ist. Bedingt durch die Lage der Fermi-Niveaus ist der elektronische Beitrag beim System Ca-Pd merklich größer als beim System Mg-Pd.

Der Einfluss der höheren Wertigkeit der unedlen Komponente zeigt sich beim Übergang von den Erdalkalilegierungen zu den Legierungen mit dreiwertigen Metallen in der Zunahme des Exzesspotentials. Dies ist beim Vergleich der Systeme Mg-Pd und

Al-Pd besonders gut zu beobachten, da hier der Dilatationsbeitrag eine vergleichbare Größe besitzt. Der elektronische Beitrag zum Exzesspotential steigt hier entsprechend der Wertigkeit um etwa 50% an. Analog dazu steigen die elektronischen Beiträge auch bei Indium und Scandium als Legierungspartner. In diesen Systemen steht dem Anstieg des Exzesspotentials jedoch ein größerer Verzerrungsanteil entgegen, so dass der Anstieg dort geringer ausfällt als nach einer reinen Betrachtung der Wertigkeit zu erwarten. Beim Übergang zu vierwertigen Metallen (Zr, Sn, Th) nimmt der elektronische Beitrag entsprechend noch weiter zu. Allerdings nimmt der Dilatationsbeitrag aufgrund des Größenunterschieds der Legierungspartner bereits eine merkliche Größe an und der Einfluss des elektronischen Beitrags wird entsprechend verringert. Die Stabilität der Thorium-Legierungen nimmt aufgrund des niedrigen Austrittspotentials und der hohen Wertigkeit in der Reihe der aufgeführten Legierungen eine herausragende Stellung ein.

Tabelle 5-5: Aufteilung des Exzesspotentials von Pt-Legierungen bei unendlicher Verdünnung (1073K, alle Energieangaben in kJ/mol)

System	$\Delta \bar{G}_i^E$	$\Delta \bar{G}_i^{Ed}$	$\Delta \bar{G}_i^{Ee}$	Φ_i	$z_i^{eff} (\Phi_i - \Phi_{Pt})$	Quelle
Au-Pt	28±1	33.2±0.3	-5±1	464	70±40	[M26]
Sr-Pt	-167±5	30±11	-197±16	271	-528±80	[Ca12]
Ca-Pt	-189±5	67±30	-256±35	277	-514±120	[Ca12]
Mg-Pt	-180±5	2±1	-182±6	353	-376±74	diese Arbeit
Al-Pt	-254±4	27±4	-272±8	410	-375±90	[Pt07]
Y-Pt	-314±5	126±88	-440±93	300	-705±105	[M21]
Zr-Pt	-362±4	109±27	-471±31	391	-572±120	[Pt07]

Geht man von den Palladium- zu den in Tab. (5-5) aufgeführten Platin-Legierungen über, so zeigt sich bei der Aufteilung des Exzesspotentials ein ähnliches Bild. Der Dilatationsbeitrag des Magnesiums ist hier jedoch extrem klein und das Exzesspotential wird fast ausschließlich durch den elektronischen Beitrag bestimmt.

Wie auch bei den Palladium-Legierungen weist das homologe Calcium-System eine deutlich negativere Exzessenthalpie auf, die anhand der größeren Elektronenaustrittsarbeit bzw. niedrigeren Fermi-Energie des Magnesiums erklärt werden kann. Sowohl

Magnesium als auch Calcium zeigen beim Übergang von Palladium zu Platin als Wirtsmetall stärkere Änderungen des partiellen Molvolumens (s. Tab. (5-6)). In beiden Fällen haben jedoch die Calcium-Legierungen den größeren Dilatationsanteil, da das partielle Molvolumen von Ca eine größere Differenz zum Wirtsmetall aufweist als das des Magnesiums. Die Reduktion des partiellen Molvolumen gegenüber dem Reinstoff nimmt mit zunehmender Elektronenaustrittsarbeit ab. Al-Legierungen zeigen entsprechend nur noch sehr kleine Volumenänderungen.

Tabelle 5-6: Elektronenaustrittsarbeiten, partielle Volumina und Molvolumina einiger Metalle.

System	$\bar{V}_i(x_i=0)$ $/cm^3 mol^{-1}$		$V_M / cm^3 mol^{-1}$	$\Phi_i / kJmol^{-1}$
			[M34]	[M33]
Sr-Pt	7.00	[Ca12]	34	227
Ca-Pd	12.90	[M21]	26	280
Ca-Pt	7.00	[Ca12]		
Mg-Pd	9.67	diese Arbeit	14	353
Mg-Pt	8.74	diese Arbeit		
Al-Pd	7.94	[Pt07]	10	413
Al-Pt	8.03	[Pt07]		

Die dreiwertigen Metalle Aluminium und Yttrium zeigen jedoch auch bei Platin als Wirtsmetall deutlich negativere Abweichungen von der Idealität als Mg, Ca oder Sr. Im Gegensatz zu den Erdalkalimetallen bleibt das Molvolumen des Aluminiums bei den Platin-Legierungen gegenüber Palladium jedoch nahezu unverändert. Aluminium kontrahiert in beiden Fällen das Gitter des Wirtsmetalls, so dass bei Platin ein größerer Anstieg des Verzerrungsbeitrags zur Exzessenthalpie zu beobachten ist als bei den homologen Palladium-Legierungen. Dies wird durch eine gegenüber Al-Pd leicht verringerte Exzessenthalpie gut wiedergegeben. Auch bei den Yttrium-Legierungen findet sich ein Anstieg des Dilatationsbeitrags, der entsprechend einen leichten Rückgang des Exzesspotentials bewirkt.

Analog zu Ag-Pd zeigt auch das Mischungsverhalten des Systems Au-Pt nur geringe Abweichungen von der Idealität, die durch einen großen Dilatationsbeitrag hervorgerufen werden, der die Mischungslücke der beiden Metalle gut erklärt [M26].

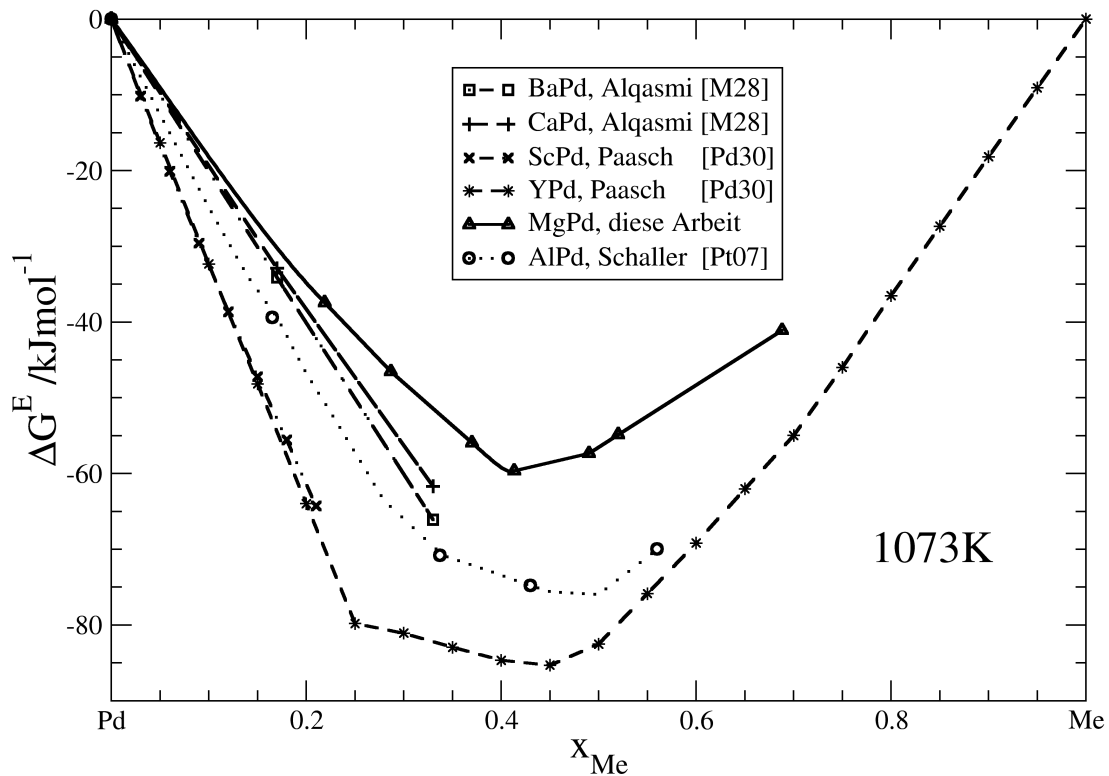


Abbildung 5-1: Integrale freie Exzessenthalpien verschiedener Palladium-Legierungen bei 1073 K zum Vergleich

In Abb. (5-1) sind die integralen freien Exzessenthalpien des in dieser Arbeit untersuchten MgPd-Systems den Daten für Ca-Pd und Ba-Pd von Alqasmi [M28] sowie Al-Pd von Schaller [Pt07], Pd-Sc und Pd-Y von Paasch [Pd30] zum Vergleich gegenübergestellt.

Die freien Exzessenthalpien der Palladium-Erdalkalimetall-Systeme liegen relativ dicht beieinander, während die integralen Exzessenthalpien der Legierungen mit den dreiwertigen Metallen Aluminium, Scandium und Yttrium deutlich negativere Werte annehmen. Dieser Befund lässt sich erklären, wenn man analog zu den Mischkristallen der festen Lösungen die Stabilität der intermetallischen Phasen auf die Fermi-Energie der Einzelkomponenten zurückführt und Verzerrungsbeiträge vernachlässigt, da bei der Bildung von Phasen Strukturen gebildet werden, die der Größe der Legierungspartner angepasst sind.

Die größere Stabilität von Ca-Pd und Ba-Pd Verbindungen gegenüber Magnesium kann durch niedrigeren Elektronenaustrittsarbeiten gut erklärt werden, während bei den dreiwertigen Metallen die höhere Wertigkeit zum Tragen kommt. Aber auch bei diesen steigt die Stabilität mit abnehmender Elektronenaustrittsarbeit vom Aluminium (410 kJ/mol) über Scandium (338 kJ/mol) zum Yttrium (300 kJ/mol) an.

Der Vergleich der Mischungswärmen für einige Platin-Legierungen soll die Zusammenhänge zwischen thermodynamischer Stabilität und elektronischer Struktur der Komponenten weiter illustrieren.

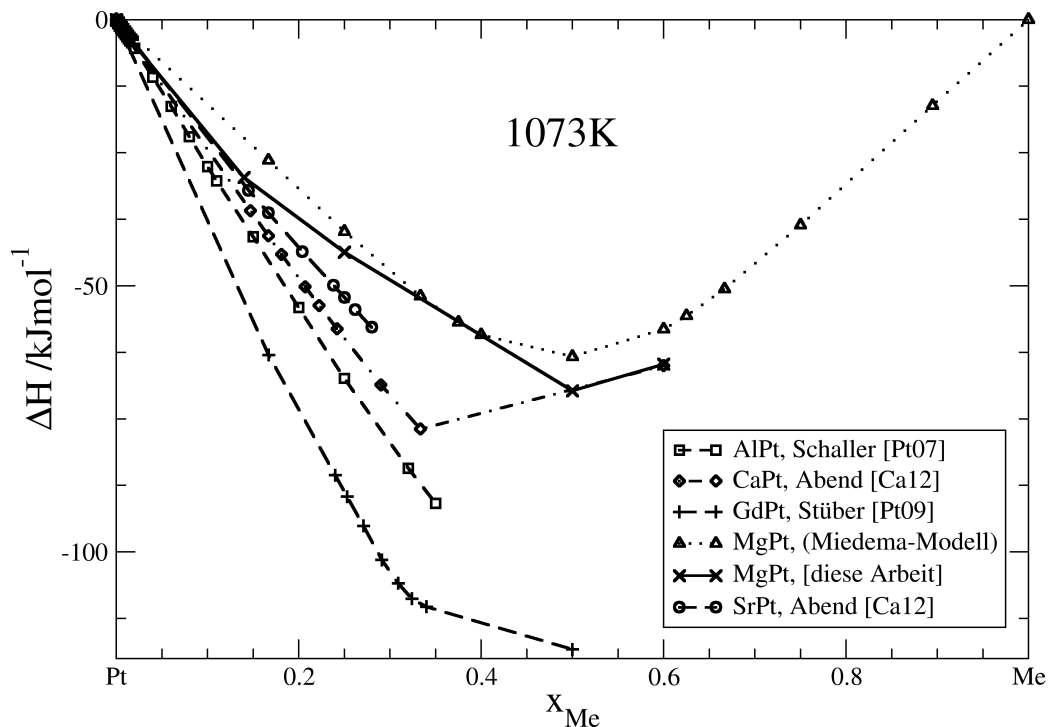


Abbildung 5-2: Integrale Mischungsenthalpien verschiedener Platin-Legierungen

In Abb. (5-2) sind die Mischungsenthalpien einiger Platin-Systeme dargestellt. Die Platin-Erdalkalilegierungen zeigen eine entsprechend der Fermi-Energie des Legierungspartners ansteigende Stabilität.

Die Ca-Pt-, Ba-Pt- oder Mg-Pt-Legierungen weisen im Vergleich zu Al-Pt-Legierungen eine deutlich geringere Stabilität auf. Hierfür kann der Wertigkeitsunterschied der Erdalkalimetalle ($z_{\text{eff}}(\text{Ca,Ba,Mg}) = 2$) zu Aluminium ($z_{\text{eff}}(\text{Al}) = 3$) verantwortlich gemacht werden, da die Differenz der Fermi-Niveaus von Pt und Al wesentlich geringer ist als bei den Erdalkalimetallen. Die im Vergleich zu den Al-Le-

gierungen größere Stabilität der Gd-Pt-Legierungen ist dementsprechend auf die große Differenz der Fermi-Niveaus von Pt und Gd zurückzuführen.

Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, dass sich die unter Berücksichtigung des Verzerungsanteils erhaltenen, elektronischen Mischungseffekte durch die Wertigkeit der Elektronendonatoren und die Lage der Fermi-Niveaus der Komponenten gut erklären lassen.

Der Vergleich der Mischungsenthalpien für das System Mg-Pt mit den nach dem von Miedema [M32] und Niessen ([M30], [M31]) aufgestellten Modell (s. Kap.2.2) zeigt, dass das Modell den Verlauf gut wiedergibt, die Messdaten jedoch insgesamt etwas negativer als die vorhergesagten Werte sind.

Für das System Mg-Pd ist der vorhergesagte Verlauf bereits in Abb. (4-11) auf S. 92 dargestellt.

Tabelle 5-7: Vergleich der integralen Mischungsenthalpien bei 1073K mit den von Miedema et al. aufgestellten Modellrechnungen. (alle Werte in kJ/mol)

ΔH (Mg-Pd)			ΔH (Mg-Pt)		
Phase	diese Arbeit	Miedema-Modell	diese Arbeit	Miedema-Modell	Phase
			$(-24.46)^2$	-16.67	MgPt ₇
MgPd ₃	$(-45.38)^3$	-44.60	-43.69	-39.81	MgPt ₃
Mg ₂ Pd ₅	-51.77	-			
MgPd ₂	$(-58.85)^3$	-58.41			
Mg ₃ Pd ₅	$(-68.08)^4$	-64.08			
Mg ₂ Pd ₃	-68.01	-66.89			
MgPd	61.43	-72.26	-69.73	-63.32	MgPt
			-64.74	-58.17	Mg ₃ Pt ₂

Geht man vom Verhalten in der festen Lösung zu den gebildeten intermetallischen Pha-

- 2 Dieser Wert ist zum besseren Vergleich auf die stöchiometrische Zusammensetzung bei 12.5 At.% Mg bezogen.
- 3 Für MgPd₃ und MgPd₂ sind die bei 1073K geltenden Werte aus dem mechanischen Gemenge von (Pd) und Mg₂Pd₅ bzw. Mg₃Pd₅ und Mg₂Pd₃ angegeben, da die angegebenen Phasen bei dieser Temperatur nicht mehr stabil sind.
- 4 Der Wert für „Mg₂Pd₃“ ist dem Verlauf in der Phase Mg₃Pd₅ an entsprechender Stelle entnommen.

sen über, so findet man für die palladiumreichen Verbindungen eine ausgesprochen gute Übereinstimmung (s. Tab. (5-7)) mit den von Miedema et al. vorhergesagten Werten.

Im Gegensatz zu den Platin-Legierungen jedoch stimmt die vorhergesagte Mischungsenthalpie bis etwa 40 At.% Mg gut überein, zeigt jedoch ein deutlich zu höheren Palladium-Gehalten und weniger negativen Werten verschobenes Minimum. Der stark asymmetrische Verlauf der Mischungsenthalpie wird durch das einfache Miedema-Modell prinzipiell nicht wiedergegeben. Die über Experimente ermittelten Bildungsenthalpien zeigen eine höhere Stabilität an, als nach dem Modell vorhergesagt.

Die größere Stabilität der Phase MgPd gegenüber MgPt findet sich sowohl in den gemessenen wie auch in den Werten des Modells.

Phasengrenzen im palladiumreichen Teil des Systems Mg-Pd

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Phasenverhältnisse zwischen Palladium und MgPd sind zusammen mit den Vergleichsdaten aus der Literatur in Abb. (5-3) dargestellt. Die von Wannek et al. gefundene Umwandlungstemperatur von 977K der Phase MgPd₃ konnte durch die EMK-Messungen dieser Arbeit (975K) bestätigt werden. Auch die Umwandlungstemperatur der Phase MgPd₂ wurde mit 900K sehr gut reproduziert.

Die Diffusionsprofile zeigen in Übereinstimmung mit den EMK-Messungen, dass die Grenze der festen Lösung zwischen 22.4 At.% (1273K) und 21.2 At.% (973K) Magnesium verläuft. Der bei 973 K aus den Diffusionsmessungen ermittelte Wert der Löslichkeit stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit der aus den Daten von Wannek et al. [Pd28] erhaltenen Löslichkeit überein.

Die aus den EMK-Messungen ermittelten Umwandlungstemperaturen zeigen in Übereinstimmung mit den bei 973 K gemessenen Diffusionsprofilen, dass unterhalb von 977 K die feste Lösung (Pd) im Gleichgewicht mit der Phase MgPd₃ steht. Der erwartete Verlauf für die Abnahme der Löslichkeit bei tiefen Temperaturen entsprechend den Untersuchungen von R. Ferro [Pd04] ist punktiert eingezeichnet. Das Zweiphasengebiet zur festen Lösung reicht oberhalb von 977K deutlich über die Konzentration von 25 At.% Mg hinaus. Im Temperaturbereich bis 1273K tritt in

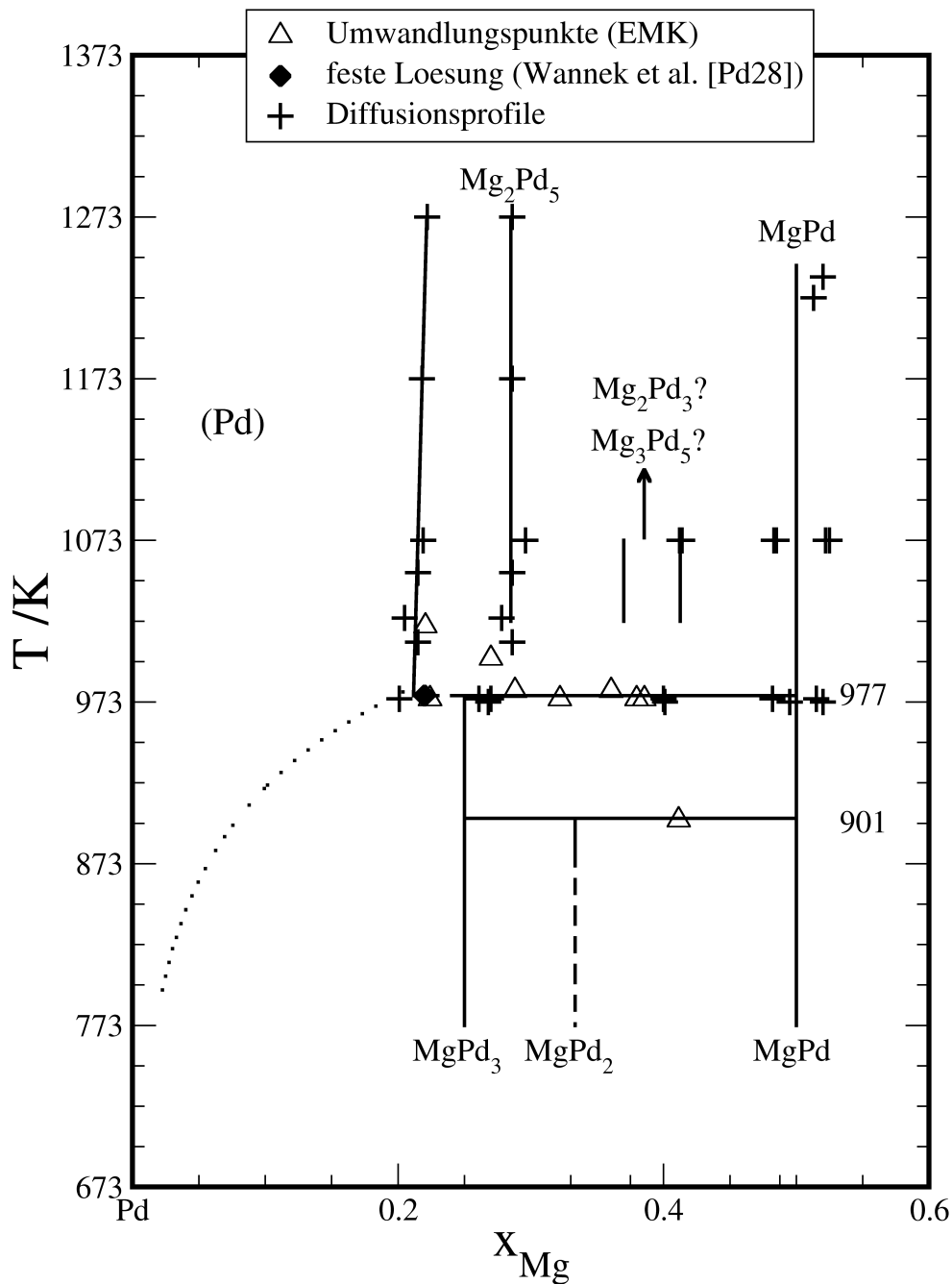


Abbildung 5-3: Phasenverhältnisse im palladiumreichen Teil des Phasendiagramms von Mg und Pd. Für die Darstellung der Daten von Wannek et al. wurde die hier ermittelte Gitterdilatation zu Grunde gelegt. Die Kreuze bezeichnen Daten aus Diffusionsprofilen. Das Konzentrationsintervall zwischen 29 und 41 At.% Mg ist unberücksichtigt geblieben. Die dort eingezeichneten Linien bezeichnen den Bereich des Anstiegs der EMK.

EMK- und Diffusionsmessungen die Nachbarphase der festen Lösung übereinstimmend bei 28.8 At% Magnesium auf. Diese Phase wird daher entsprechend ihrer Zusammensetzung als Mg_2Pd_5 bezeichnet.

Bei höheren Magnesium-Gehalten zeigte sich in den Diffusionsprofilen bei 1073K oberhalb von 28.8 At.% Mg ein zusammenhängender Bereich, der auf -mindestens- eine Phase hindeutet. Da die EMK-Messungen jedoch zwischen 28.8 At.% und 37.0At.% Magnesium konstante Werte lieferten, scheinen hier die Diffusionsprofile nicht die Gleichgewichtsbedingungen wiederzugeben. Bei der Darstellung des Existenzbereichs der Nachbarphase von Mg_2Pd_5 wurde deshalb ausschließlich auf die EMK-Messungen zurückgegriffen. Die Breite dieser Phase überstreicht die ausgezeichneten Zusammensetzungen Mg_3Pd_5 und Mg_2Pd_3 , so dass aus den Daten nicht eindeutig aus dem Existenzgebiet auf die korrekte Phasenbezeichnung geschlossen werden kann. Da jedoch die stöchiometrische Konzentration für Mg_3Pd_5 eher in der Mitte zwischen den Phasengrenzen liegt und Wannek et al. angeben [Pd28] oberhalb von 977K keine tetragonale Phase in den Diffraktogrammen gefunden zu haben, wird diese Phase hier als Mg_3Pd_5 bezeichnet. Zu höheren Mg-Gehalten hin zeigen die Diffusionsprofile, dass bei Temperaturen zwischen 973K und 1273K die Phase MgPd stabil ist. Den Diffusionsuntersuchungen zufolge hat diese Phase bei 973 bis 1073K eine Breite von 2 bis 3 At.%. Eine der Zusammensetzung $\text{Mg}_{0.9}\text{Pd}_{1.1}$ entsprechende Phase wurde nicht gefunden.

Zur Festlegung der Phasenverhältnisse im Temperaturbereich von 977 bis ca. 1013 K reichen die vorliegenden experimentellen Informationen nicht aus.

6 Zusammenfassung

An den Systemen Mg-Pd und Mg-Pt wurden Untersuchungen zur Thermodynamik und Konstitution durchgeführt. Die thermodynamischen Eigenschaften dieser Legierungen wurden zwischen 0 und 60 At.% Mg in den Temperaturbereichen von 1023 bis 1073 K bzw. 973 bis 1073 K durch Messungen der Gleichgewichtszellspannung an galvanischen Festkörperketten mit CaF_2 als Festelektrolyt ermittelt.

Beide Systeme weisen stark negative Abweichungen von der Idealität auf. So nimmt die relative, partielle, freie Exzessenthalpie von Magnesium bei unendlicher Verdünnung ($x_{\text{Mg}}=0$) die bemerkenswert negativen Werte von -177 ± 5 kJ/mol für Mg in Pd und von -180 ± 5 kJ/mol für Mg in Pt an. Dieses Verhalten wird dem Übergang von zwei Valenzelektronen vom Fermi-Niveau des Magnesiums zu den Fermi-Niveaus der Edelmetalle zugeschrieben.

Aus dem Konzentrationsgang der Aktivität konnte die Existenz der Phasen Mg_2Pd_5 , Mg_3Pd_5 und MgPd im System Mg-Pd und MgPt_7 , MgPt_3 , und MgPt im System Mg-Pt nachgewiesen werden.

Aus den Aktivitätsdaten wurden über Gibbs-Duhem-Integration für beide Systeme die integralen Funktionen ermittelt. Die in diesen Systemen auftretenden intermetallischen Phasen weisen ebenfalls eine hohe thermodynamische Stabilität auf.

Zur Aufklärung der Phasenverhältnisse wurden Röntgen-, Mikrosonden-, und Diffusionsuntersuchungen eingesetzt.

Die feste Löslichkeit von Mg in (Pd) erstreckt sich bis zu 22.4 At.% Mg bei 1273K und diejenige von Mg in (Pt) bis zu 3.4 At.% Mg bei 1073K; letztere nimmt bei fallender Temperatur rasch auf 0.6 At.% Mg bei 818K ab.

Durch Mikrosondenuntersuchungen konnte die Existenz der Phasen bestätigt werden, die sich im Aktivitätsverlauf gezeigt haben; bei 60 At.% Mg wurde im System Mg-Pt eine Phase entdeckt, die bisher noch nicht bekannt war.

An Konzentrationsprofilen, die durch Beladung von Mg-Pd-Legierungen hergestellt wurden, konnte der Diffusionskoeffizient von Mg in (Pd) sowie der thermodynamische Faktor über den gesamten Bereich der festen Lösung ermittelt werden.

Der Diffusionskoeffizient von Mg in Pt wurde im Temperaturbereich von 1173 bis 1373K durch Entladung von Legierungen mit Konzentrationen bis maximal 3.4 At.%

Mg bestimmt. Die Aktivierungsenergie der Diffusion beträgt 181 kJ/mol, der Wert des Frequenzfaktors wurde zu $1.4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ bestimmt.

7 Summary

The thermodynamic and constitutional properties of Mg-Pd and Mg-Pt alloys were investigated. The partial Gibbs-enthalpies of Mg in Pd and Pt alloys with concentrations from 0 to 60 at.% Mg were measured in the temperature range from 1023 to 1073 K and 973 to 1073 K respectively using solid-state galvanic cells based on CaF_2 as solid electrolyte.

Both systems show strong negative deviations from ideality. The relative partial free excess enthalpy of Mg has the remarkably negative value of -177 ± 5 kJ/mol for Mg in Pd and of -180 ± 5 kJ/mol for Mg in Pt at infinite dilution ($x_{\text{Mg}}=0$). It is supposed that this behaviour results from transfer of electrons from the Fermi-level of Mg to that of either noble metal.

The existence of the phases Mg_2Pd_5 , Mg_3Pd_5 and MgPd in the system Mg-Pd and MgPt_7 , MgPt_3 and MgPt could be derived from the concentration dependence of activity.

Integral functions of both systems were investigated by means of Gibbs-Duhem-integration of the partial data. Intermetallic phases in the investigated systems show considerable thermodynamic stability.

For further investigation of phase relations additional X-ray, microprobe and diffusion measurements were conducted.

The solid solubility of Mg in (Pd) extends to as much as 22.4 at.% Mg at 1273 K and to 3.4 at.% Mg in (Pt) at 1073 K respectively; the latter rapidly decreasing to about 0.6 at.% Mg at 818 K.

The existence of phases found by activity measurements was confirmed in the microprobe investigations. A previously unknown phase in the system Mg-Pt was found at 60 at.% Mg.

The diffusion coefficient and the thermodynamic factor were determined for the range of the solid solution of Mg in (Pd) using concentration profiles of alloys loaded with Mg.

The diffusion coefficient of Mg in (Pt) was determined from unloading of alloys with up to 3.4 at.% Mg at temperatures from 1173 to 1373 K. The activation energy of diffusion has a value of 181 kJ/mol and the frequency factor is $1.4 \cdot 10^{-8}$ m²/s.

8 Literatur

- Ca01: R. W. Ure, *J. Chem. Phys.*, 26(6), 1363, 1957.
- Ca02: C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, B21, 25, 1933.
- Ca03: C. Wagner, *J. Elektrochem. Soc.*, 115(9), 933, 1968.
- Ca04: E. Mollwo, *Nachr. Gesellsch. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Fac, Neue Folge* 1, 79, 1934.
- Ca06: J. W. Hinze, J. W. Patterson, *J. Electrochem. Soc.*, 120, 96, 1973.
- Ca07: J. Delcet, R.J. Heus, J.J. Egan, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 755, 1978.
- Ca09: H. Kleykamp, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 87, 777, 1983.
- Ca12: U. Abend, Dissertation, Universität Kiel, 1995.
- D04: S. R. Shatynski, J. P. Hirth, R. A. Rapp, *Acta Met.*, Vol. 24, 1071-1078, 1976.
- D06: P. Shewmon, *Diffusion in Solids*, Warrendale, Pennsylvania, 1989.
- D08: J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford, 1970.
- D11: H. Brodowsky, M. Ketzner, *J. Alloys and Compounds*, 220, 101-105, 1995.
- D14: F. J. J. van Loo, *Prog. Solid St. Chem.*, Vol. 20, 47-99, 1990.
- D15: U. Gösele, K. N. Tu, *J. Appl. Phys.*, 53(4), 3252-60, 1982.
- D18: J. Philibert, *Def. Diff. Forum*, 66-69, 995-1014, 1989.
- D20: G. V. Kidson, *J. Nucl. Mater.*, 3, 21-29, 1961.
- D21: H. A. Domian, H. J. Aaronson, *Trans. AIME*, 230, 44, 1964.
- D23: M. E. Glicksman, *Diffusion in Solids*, New York, 2000.
- D24: Th. Heumann, *Diffusion in Metallen*, Berlin, 1992.
- D25: C. Matano, *Jap. J. Physics*, 8, 109, 1933.
- D26: E. O. Kirkendall, A. D. Smigelskas, *Metals Technol., Tech. Publ.*, 13, 2071, 1946.
- D27: V. Freise, F. Sauer, *Z. Electrochem.*, 66(4), 353, 1962.
- D28: L.S. Darken, *Trans. AIME*, 175, 184, 1948.
- D29: L.S. Darken, *Trans. AIME*, 180, 430, 1948.
- D33: F.J.J. van Loo, *Acta Metall.*, Vol. 18, 1107, 1970.
- D37: C. Wagner, *Acta Metall.*, Vol. 17, 99-107, 1968.
- D38: R. Haase, *Transportvorgänge*, Darmstadt, 1973.
- D39: L. Boltzmann, *Ann. Phys.*, 53, 959, 1894.

- D41: H. Yasuda, H. Nakajima, M. Koiwa, Defect Diff. Forum, 95-98, 823, 1993.
- D42: M.Ketzner, Dissertation, Universität Kiel, 1995.
- D43: Ch.Krey, Diplomarbeit, Universität Kiel, 1995.
- D44: J.Eisheh, Diplomarbeit, Universität Kiel, 1996.
- D45: Landolt-Börnstein, Diffusion in festen Metallen und Legierungen, Berlin, 1990.
- M01: H. Brodowsky, Z. Naturforsch., 22a, 130, 1967.
- M02: H. Brodowsky, Z. Phys. Chem., 44, 129, 1965.
- M03: H.-J. Schaller, Z. Metallkde, 69, 87, 1978.
- M04: H.-J. Schaller, H. Brodowsky, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 82, 773, 1978.
- M05: H.-J. Schaller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 87, 734, 1983.
- M06: H.-J. Schaller, Z. Phys. Chem., 112, 85, 1978.
- M07: H.-J. Schaller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 82, 365, 1978.
- M08: H.-J. Schaller, Z. Naturforsch., 34a, 464, 1979.
- M09: C. Wagner, Thermodynamics of Alloys, London, 1952.
- M10: H. Bethe, Proc. Roy. Soc., A150, 552, 1935.
- M11: E. A. Guggenheim, Mixtures, Oxford, 1952.
- M12: T. Heumann, Z. Electrochem., 57, 724, 1953.
- M13: A.W. Lawson, J. Chem. Phys., 15, 831, 1947.
- M14: L. L. Seigle, M. Cohen, B. L. Averbach, J. Metals, 4, 1320, 1952.
- M15: H. Brodowsky, W. Kock, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 79, 985, 1975.
- M16: F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 30, 244, 1944.
- M17: N. F. Mott, H. Jones, Properties of Metals and Alloys, , 1958.
- M20: J. Dischinger, Dissertation, Universität Kiel, 2000.
- M21: S. Reimann, Dissertation, Universität Kiel, 2000.
- M24: I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, New York, 1989.
- M25: M. Shimizu, Nat. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ., No. 323, 685-690, 1971.
- M26: H.-J. Schaller, Z. Metallkd., 70, 354-358, 1979.
- M27: R. Alqasmi, S. Paasch, H.-J. Schaller, J. Alloys Compounds, 283, 173-177, 1999.
- M28: R. Alqasmi, Z. Metallkd., 86, 540-544, 1995.
- M30: A.K. Niessen, F.R. De Boer, R. Boom, P.F. de Chatel, W.C. Mattens, A.R. Mie, Calphad, 7, 51, 1983.
- M31: A.R. Miedema, F.R. De Boer, P.F. de Chatel, J. Phys., F3, 1558, 1973.

- M32: A.R. Miedema, Philips Tech. Rev., 33(149), 196, 1973.
- M33: J.Hölzl, F.K.Schulte, Solid Surface Physics, Heidelberg, 1978.
- M34: R.C.Weast, Handbook of Chemistry and Physics, Boca Rayton, 2002.
- M35: Rong, Q., Dissertation, Universität Kiel, 2000.
- M36: Landolt-Börnstein, Tabellen und Funktionen, Berlin, 1971.
- Mg07: E. Rudzitis, H. M. Feder, W. N. Hubbard, J. Phys. Chem., 68, 2978, 1964.
- Mg10: L. Domange, Ann. Chim. Phys., 7, 225, 1937.
- Mg11: T. N. Rezukhina, T. F. Sisoeva, L. I. Halokhonova, E. G. Ippolitor, J. Chem. Thermodyn., 6, 883, 1974.
- Mg12: W. H. Skelton, J. W. Patterson, J. Less Common Metals, 31, 47, 1973.
- Mg13: S. S. Todd, J. Amer. Chem. Soc., 71, 4115, 1949.
- Mg14: B. F. Naylor, J. Amer. Chem. Soc., 67, 150, 1945.
- Mg15: R.J. Heus, J.J. Egan, Z. Phys. Chem., 49, 38-43, 1966.
- Mg16: M.W. Chase, ed., JANAF, Thermochemical Tables, Washington, DC, 1985.
- Pd01: R. Busk, Trans. AIME, Vol. 188, 1460-4, 1950.
- Pd02: K. T. Jacob, S. M. Hoque, Y. Waseda, Z.Metallkd., Vol. 188, 487, 1998.
- Pd03: H. Stadelmaier, W. Hardy, Z.Metallkd., 52 (6), 391-6, 1961.
- Pd04: R.Ferro, J. Less-Common-Metals, 1, 424-38, 1959.
- Pd05: L. Westin, Acta Chem. Scand., 22, 2574-80, 1968.
- Pd06: E. Savitsky, V. Terekhova, Russ. J. Inorg. Chem., 7, 1228-31, 1962.
- Pd07: P. I. Kripyakevich, E. I. Gladyshevskii, Kristallografiya, 5(4), 577-579, 1960.
- Pd08: J. Gegner, A. Weible, Z. Metallkd., 91, 1026-29, 2000.
- Pd09: L. Chamberlain, J. R. Beckett, E. Stolper, Contrib. Mineral Petrol, 116, 169-181, 1993.
- Pd10: T. Tamai, Holm Conf. on El. Con., 46, 94-101, 2000.
- Pd11: E. Gibson, O. Carlson, Trans. AIME, 52, 1084-96, 1960.
- Pd12: J. Chaston, Platinum metals review, 9, 126-29, 1965.
- Pd15: J. L. Pouchou, F. Pichoir, Recherche Aerospatiale, Vol. 3, 13-38, 1984.
- Pd17: Z. Moser, I. Katayama et. al., J. Phase Equilibria, Vol. 19 (1), 38-47, 1998.
- Pd20: C. Wagner, Z. Electrochem., 63(7), 772-82, 1959.
- Pd21: J. Chaston, Plat. Met. Rev., 9, 126-129, 1965.
- Pd23: Th. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, Metals Park, Ohio, 1990.

- Pd27: A. A. Nayeb-Hashemi, J. B. Clark, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 6(2), 199-200/Artikel, 1985.
- Pd28: Ch. Wannek, B. Harbrecht, J. Solid Chem., 159, 113-120, 2001.
- Pd29: S. Samson, Acta Cryst., B28, 936, 1972.
- Pd30: S. Paasch, Dissertation, Universität Kiel, 1984.
- Pt01: A. A. Nayeb-Hashemi, Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys, 1988
- Pt02: K. T. Jacob, K. P. Abraham, S. Ramachandran, Met. Trans. B, Vol. 21B, 521-27, 1990.
- Pt03: R. Ferro, G. Rambaldi, J. Less-Common Met., 2, 383-391, 1960.
- Pt04: W. Bronger, W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem., 319, 58-81, 1962.
- Pt05: P. Vilars, L.D. Calvert, Pearsons's Handbook of Crystallographic Data, Metals Park, Ohio, 1985.
- Pt06: W. R. Hodgson, R. Waring, A. P. H. Desborough, Chem. News, 80, 185, 1899.
- Pt07: H.-J. Schaller, Habilitationsschrift, Universität Kiel, 1978.
- Pt08: A. Palenzona, J. Less-Common Met., 78, 49, 1981.
- X01: H. Lipson, H. Steeple, Interpretation of x-ray powder diffraction pattern, London, 1970.
- X03: H. Krischner, Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse, Braunschweig/Wiesbaden, 1978.
- X05: S.J.B. Reed, Electron Microprobe Analysis, Cambridge, 1993.

9 Anhang

Ergebnisse zum System Mg-Pd

Tabelle 9-1: Ergebnisse der Röntgenmessungen an Mg-Pd-Legierungen (Auslage-
temperatur 1073K)

x_{Mg}	a /pm	Phase
0.000	389.00	(Pd)
0.004	389.05	(Pd)
0.037	389.24	(Pd)
0.049	389.46	(Pd)
0.098	389.88	(Pd)
0.132	390.43	(Pd)
0.180	391.17	(Pd)
0.209	391.46	(Pd)
0.220	391.52	(Pd)
0.221	391.47	(Pd)
0.247	391.57	(Pd) + Mg ₂ Pd ₅

Tabelle 9-2: Umwandlungspunkte aus EMK-Messungen an Mg-Pd-Legierungen

x_{Mg}	$T_{\text{Umwandlung}}/K$
0.221	1020
0.224	975
0.270	1000
0.288	980
0.322	975
0.361	980
0.380	975
0.411	900

Tabelle 9-3: Ergebnisse der EMK-Messungen an Mg-Pd-Legierungen:

$$E(T) = E_0 + T \cdot (dE/dT)$$

Die Legierungen mit $x_{Mg} > 0.5$ sind mit gekapselter Referenz vermessen. Die grau hinterlegten Werte wurden nach Verdampfen von Mg während der Messung bestimmt. Die eingeklammerten Molenbrüche wurden mit Hilfe der Diffusionsprofile zugeordnet.

x_{Mg}	dE/dT (mV/ K)	E_0 /mV	x_{Mg}	dE/dT (mV/ K)	E_0 /mV
0.004	-0.0889	1432.0	0.322	0.0358	848.1
0.020	-0.1460	1580.4	0.332	-0.0037	878.1
0.037	0.0532	1315.5	0.352	0.0126	847.0
0.051	0.0540	1199.3	0.361	-0.0423	905.1
0.098	-0.0840	1306.6	0.380	-0.1433	962.9
0.132	0.0029	1123.5	0.386	0.0137	805.5
0.181	-0.0104	1045.9	0.411	-0.0415	775.6
0.191	-0.0165	1046.6	0.412	0.0770	454.1
0.221	-0.0083	974.4	0.547	0.1365	248.8
0.224	-0.1335	1112.1	(0.48)	0.1240	134.3
0.249	-0.0932	1045.4	0.596	0.1060	335.0
0.270	0.0119	948.1	(0.48)	0.1030	142.0
0.288	0.0242	833.8	-	-	-

Tabelle 9-4: Ergebnisse der Schichtdickenmessungen an beladenen Pd-Drähten. Die Zeiten sind bereits unter Berücksichtigung der Aufheizphase korrigiert.

Zeit/min	Schichtdicke/ μm
113.0	13
260.0	23.3
356.0	27.4
489.0	32.5

Tabelle 9-5: Partielle freie Exzessenthalpien von Mg-Pd-Legierungen

x_{Mg}	$\Delta \bar{G}_{\text{Mg}}^E / \text{kJ/mol}$	
	1073K	1023K
0.004	-176.7	-180.8
0.051	-184.9	-187.2
0.098	-184.3	-186.8
0.132	-168.7	-171.0
0.181	-153.6	-155.8
0.191	-153.0	-155.1
0.221	-141.9	-

Tabelle 9-6: Ergebnisse der Profilmessungen an Mg-Pd-Legierungen. Die mit "Präparation" gekennzeichneten Werte gehören zu zweiphasigen Legierungen, die bei der angegebenen Temperatur jeweils eine Woche ausgelagert wurden.

T/K	Dauer (h:m)	(Pd)	MgPd ₃	Mg ₂ Pd ₅	Mg ₃ Pd ₅	MgPd		Mg ₅ Pd ₂
		$x_{\text{Mg}}(\text{max})$	x_{Mg}	x_{Mg}	$x_{\text{Mg}}(\text{max})$	$x_{\text{Mg}}(\text{min})$	$x_{\text{Mg}}(\text{max})$	$x_{\text{Mg}}(\text{min})$
973	65:53	-	0.268	-	0.401	0.495	0.520	-
975	447:15	-	0.270	-	-	0.482	0.515	-
975	447:15	0.201	0.261	-	0.400	-	-	-
1010	Präparation	0.215	-	0.286	-	-	-	-
1025	Präparation	0.205	-	0.278	-	-	-	-
1053	262:05	0.215	-	0.286	-	-	-	-
1073	257:20	0.219	-	0.296	0.412	0.485	0.522	-
1073	257:20	-	-	-	0.414	0.483	0.525	-
1173	100:45	0.218	-	0.286	-	-	-	-
1223	Präparation	-	-	-	-	-	0.513	0.676
1236	Präparation	-	-	-	-	-	0.520	0.702
1273	160:15	0.222	-	0.286	-	-	-	-

Tabelle 9-7: Integrale Daten bei 1073K (Referenzzustand Pd (fest) und Mg (flüssig))

x_{Mg}	ΔG /kJ/mol	ΔG^E /kJ/mol	ΔH /kJ/mol	$T\Delta S^E$ /J/mol	Phase
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	(Pd)
0.01	-2.29	-1.79	-2.28	-0.10	(Pd)
0.02	-4.46	-3.59	-4.53	-0.19	(Pd)
0.03	-6.61	-5.40	-6.76	-0.29	(Pd)
0.04	-8.73	-7.23	-8.96	-0.38	(Pd)
0.05	-10.83	-9.06	-11.13	-0.46	(Pd)
0.06	-12.92	-10.89	-13.27	-0.55	(Pd)
0.07	-14.99	-12.73	-15.38	-0.63	(Pd)
0.08	-17.04	-14.56	-17.46	-0.71	(Pd)
0.09	-19.08	-16.38	-19.51	-0.79	(Pd)
0.10	-21.09	-18.19	-21.53	-0.87	(Pd)
0.11	-23.08	-19.99	-23.52	-0.94	(Pd)
0.12	-25.04	-21.76	-25.47	-1.02	(Pd)
0.13	-26.97	-23.52	-27.39	-1.09	(Pd)
0.14	-28.86	-25.25	-29.27	-1.15	(Pd)
0.15	-30.72	-26.95	-31.12	-1.22	(Pd)
0.16	-32.53	-28.61	-32.92	-1.28	(Pd)
0.17	-34.30	-30.23	-34.69	-1.35	(Pd)
0.18	-36.02	-31.81	-36.43	-1.41	(Pd)
0.19	-37.68	-33.34	-38.12	-1.46	(Pd)
0.20	-39.29	-34.82	-39.77	-1.52	(Pd)
0.21	-40.83	-36.24	-41.37	-1.58	(Pd)
0.22	-42.13	-37.44	-42.75	-1.63	(Pd)
0.29	-51.89	-46.54	-54.31	-1.68	Mg ₂ Pd ₅
0.37	-61.83	-55.95	-66.68	-1.73	Mg ₃ Pd ₅
0.38	-63.12	-57.19	-68.28	-1.78	Mg ₃ Pd ₅
0.39	-64.12	-58.15	-69.52	-1.82	Mg ₃ Pd ₅
0.40	-65.03	-59.03	-70.63	-1.87	Mg ₃ Pd ₅
0.41	-65.72	-59.67	-71.25	-1.95	Mg ₃ Pd ₅
0.49	-63.55	-57.37	-66.25	-1.99	MgPd
0.52	-61.05	-54.87	-63.19	-2.03	MgPd
0.69	-46.64	-41.10	-45.77	-2.07	Mg ₅ Pd ₂

Ergebnisse zum System Mg-Pt*Tabelle 9-8: Ergebnisse der Röntgenmessungen*

x_{Mg}	Gitterkonstante /pm		
	1273K	818K	1063K
0.000	392.34		
0.014	392.28		
0.019		392.31	392.28
0.031		392.33	
0.034	392.17		
0.052	392.17		

Tabelle 9-9: Ergebnisse der Entladungen an MgPt-Legierungen

C_0 /At.%	T /K	$D \cdot 10^{16}$ /m ² /s	log D	t /h
1.9	1183	1.5	-15.82	210
3.0	1183	1.5	-15.82	210
1.4	1219	2.5	-15.60	35
1.4	1277	5.0	-15.30	165
1.4	1283	5.5	-15.26	337
3.0		5.5	-15.26	
3.1		5.5	-15.26	
3.4		5.0	-15.30	
1.4	1373	18	-14.76	48
3.4		20	-14.70	

Tabelle 9-10: Ergebnisse der EMK-Messungen an Mg-Pt-Legierungen:

$$E(T) = E_0 + T \cdot (dE/dT)$$

x_{Mg}	E_0 /mV	dE/dT /mV/K
0.980	1240.4	0.0341
0.125	1231.0	0.0286
0.196	986.9	0.0069
0.435	810.6	0.0110
0.461	756.9	0.0669
0.502	651.0	-0.0301
0.546	385.8	0.0389

Tabelle 9-11: Integrale Daten bei 1073K (Referenzzustand Pt (fest) und Mg (flüssig))

x_{Mg}	ΔG /kJ/mol	ΔG^E /kJ/mol	ΔS /J/(Kmol)	ΔH /kJ/mol
0.000	0.0	0.0	0.0	0.0
0.002	-0.5	-0.4	-0.1	-0.6
0.004	-0.9	-0.7	-0.1	-1.0
0.006	-1.3	-1.0	-0.1	-1.5
0.007	-1.7	-1.3	-0.2	-1.9
0.009	-2.1	-1.6	-0.2	-2.3
0.011	-2.5	-1.9	-0.2	-2.7
0.012	-2.8	-2.2	-0.2	-3.1
0.014	-3.2	-2.5	-0.2	-3.4
0.016	-3.6	-2.8	-0.2	-3.8
0.018	-3.9	-3.1	-0.3	-4.2
0.140	-30.2	-26.6	0.5	-29.7
0.250	-46.9	-41.9	3.0	-43.7
0.500	-74.1	-67.9	4.0	-69.7
0.600	-69.6	-63.6	4.6	-64.7

Tabelle 9-12: Peakliste des Pulverdiffraktogramms von Mg_3Pt_2

Position	Intensität	Untergrund	Position	Intensität	Untergrund
17.70	279.47	25.08	61.48	876.29	25.65
23.91	329.09	27.39	66.26	991.89	42.23
24.30	8882.17	28.74	67.41	646.77	57.07
24.47	965.96	28.84	67.78	387.44	58.16
24.68	3473.49	28.47	68.27	472.25	56.38
28.15	220.99	15.70	68.80	455.30	50.42
31.70	3072.47	13.95	70.62	680.17	28.51
35.29	354.71	21.66	71.88	485.84	29.53
35.75	419.80	22.43	72.82	361.76	25.33
36.16	396.17	22.44	74.39	341.67	46.97
36.79	592.88	21.24	74.80	491.53	48.76
39.55	4715.07	41.44	76.18	318.96	50.84
39.70	852.00	43.51	77.21	458.41	52.46
40.60	4002.71	48.91	78.05	654.26	48.53
41.16	3499.78	46.26	78.31	1010.41	46.62
42.55	1926.27	32.66	79.90	489.78	38.14
43.26	2702.39	26.81	81.46	789.96	34.65
49.23	272.98	40.32	83.56	394.60	33.72
49.83	1529.67	44.42	85.21	505.55	42.94
50.16	225.45	44.44	85.49	424.73	42.07
50.68	690.28	39.60	87.94	272.74	55.25
52.74	1159.34	21.07	94.60	290.79	30.51
53.99	1043.43	37.70	98.41	396.71	36.45
55.28	1122.68	34.75	99.17	320.62	43.71
59.08	1235.31	28.35	99.53	260.37	47.30
60.59	322.85	27.83	99.53	260.37	47.30
61.03	890.40	26.85			

10 Lebenslauf

Name: Jens-Tarek, Christian Eisheh

Geburtsdatum: 17. 08. 1969

Geburtsort: Lübeck

Staatsangehörigkeit: deutsch

Eltern: Isa, Muhammed, Khalil Eisheh
Helga Eisheh, geb. Koch

Wohnort: Teichstr. 20
24103 Kiel

Familienstand: ledig

Schulbildung: August 1976 bis Juli 1980
Klosterhofschule in Lübeck
September 1980 bis Mai 1989
Thomas-Mann-Schule in Lübeck

Wehrdienst: Juni 1989 bis August 1990
Luftlandemörserkompanie 250 in Calw

Studium: Seit September 1990 immatrikuliert an der
Christian-Albrechts-Universität in Kiel
Vordiplom Januar 1993
Diplom Juni 1996
Seit September 1996 Promotionsstudent

11 Danksagung

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

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Schaller und Brodowsky insbesondere Dr. Matthias Albus, Dr. Jens Dischinger, Dr. Stefan Gerbes und Dr. Knud Schlotfeld danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie zahlreiche, interessante Diskussionsbeiträge.

Bei den Mitarbeitern der von K.D. Will geleiteten Institutswerkstatt bedanke ich mich für die freundliche und zügige Bearbeitung meiner Wünsche.

Ich danke Herrn Dr. D. Ackermann, Dr. R. Appelt und Frau B. Mader für die Durchführung der Mikrosonden-Analysen im Institut für Mineralogie.

Herrn Dr. Näther vom Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel möchte ich für die Aufnahme des Pulverdiffraktogramms von Mg_3Pt_2 danken.

12 Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Abhandlung mit dem Titel
*„Untersuchungen zur Thermodynamik, Konstitution und Diffusion an den System
Magnesium-Platin und Magnesium-Palladium“*

abgesehen von der wissenschaftlichen Betreuung durch meinen akademischen Lehrer,
Herrn Prof. Dr. Hans-Jürgen Schaller, in Inhalt und Form meine eigenständige Arbeit
ist.

Diese Abhandlung wurde entsprechend den Regeln guter wissenschaftlicher Praxis
angefertigt.

Die Abhandlung hat bisher weder als Ganzes noch in Teilen im Rahmen eines Prüfungs-
verfahrens vorgelegen und ist nicht veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht
worden.

Kiel, 16.05.06

Jens Eisheh