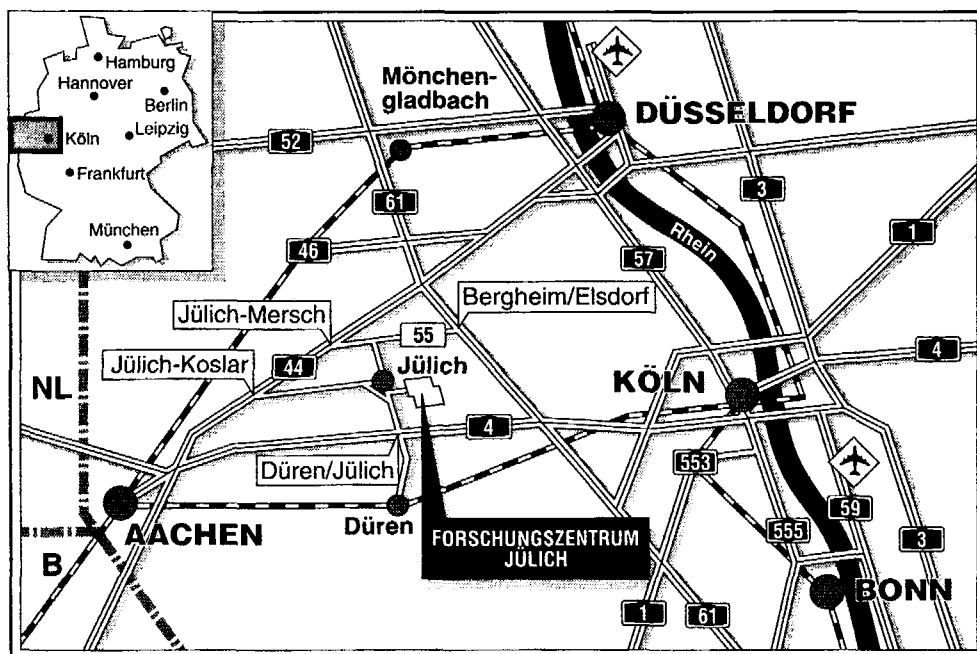


Institut für Werkstoffe der Energietechnik

**Bestimmung der Aktivitäten von Komponenten
ternärer Legierungen Al-Ni-M (M = Co, Fe, Hf)
mit der Methode der Knudsen-effusions-
Massenspektrometrie**

M. Albers K. Hilpert H. Nickel K.G. Weil



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2974

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe der Energietechnik Jül-2974

D17 (Diss. Technische Hochschule Darmstadt)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

Jül-2974
September 1994
ISSN 0944-2952

**Bestimmung der Aktivitäten von Komponenten
ternärer Legierungen Al-Ni-M (M = Co, Fe, Hf)
mit der Methode der Knudsen-effusions-
Massenspektrometrie**

M. Albers¹ K. Hilpert H. Nickel K.G. Weil²

¹ Dissertation

² Institut für Physikalische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt

Chemical activities of the components in
the ternary systems Al–Ni–M (M = Co, Fe,
Hf) determined by Knudsen effusion mass
spectrometry

M. Albers*

K. Hilpert

H. Nickel

K. G. Weil[†]

Abstract

The vapour pressures of the components in ternary solid solutions of cobalt, hafnium or iron in AlNi_3 (γ' -phase) have been determined by Knudsen effusion mass spectrometry over the temperature range between 1304 and 1612 K. The chemical activities of the components were obtained for the compositions $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$ ($x = 0 - 0.10$), $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0.02 - 0.10$), $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.08$) and $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0 - 0.15$) from the corresponding vapour pressures. In addition the chemical activities of aluminium and nickel in the systems Al–Ni–M (M = Co, Fe) have been determined by applying the ion intensity ratio method. Partial enthalpies and partial entropies of mixing of the components were obtained in the two latter ternary systems evaluating the temperature dependence of the chemical activities and the temperature dependence of the partial free enthalpies of mixing. The influence of a site preference of cobalt and iron in AlNi_3 on the concentration dependence of the partial mixing functions was discussed using a sublattice model. High temperature differential thermal analysis and investigation of annealed and quenched alloys yielded vertical sections for the compositions $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$ and $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0 - 0.10$) and two isothermal sections at 1473 K for the systems Al–Ni–M (M = Co, Fe) in the region of the γ' -phase.

* D 17 (Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt)

[†] Institut für Physikalische Chemie, Technische Hochschule
Darmstadt

Bestimmung der Aktivitäten von Komponenten
ternärer Legierungen Al-Ni-M (M = Co, Fe, Hf)
mit der Methode der Knudsen-effusions-
Massenspektrometrie

von

M. Albers*

K. Hilpert

H. Nickel

K. G. Weil*

Kurzfassung

Die Dampfdrücke der Komponenten ternärer fester Lösungen von Eisen, Hafnium oder Kobalt in der intermetallischen Verbindung AlNi_3 (γ' -Phase) wurden mit der Methode der Knudsen-effusions-Massenspektrometrie in einem Temperaturbereich von 1304 bis 1612 K bestimmt. Aus den Dampfdrücken wurden die Aktivitäten der Komponenten für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$ ($x = 0 - 0.10$), $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0.02 - 0.10$), $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.08$) und $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0 - 0.15$) erhalten. Zusätzlich erfolgte die Bestimmung der Aktivitäten von Aluminium und Nickel in den Systemen Al-Ni-M (M = Co, Fe) durch Integration der Ionenintensitätsverhältnisse. Darüber hinaus wurden für die letztgenannten Systeme die partiellen Mischungsenthalpien und Mischungsentropien aus der Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten und der partiellen freien Mischungsenthalpien erhalten. Mit Hilfe eines Teilgittermodells wurde die Konzentrationsabhängigkeit der partiellen Mischungsgrößen der Legierungskomponenten für die Systeme Al-Ni-M (M = Co, Fe) im Hinblick auf einen bevorzugten Einbau von M im Gitter von AlNi_3 untersucht. Weitere thermodynamische Untersuchungen der Systeme erfolgten mit der Hochtemperatur-Differenzthermoanalyse sowie durch Abschreckexperimente an den Legierungsproben. Diese ermöglichten die Konstruktion von Gehaltsschnitten für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$ und $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0 - 0.10$) sowie die Bestimmung von zwei isothermen Schnitten bei 1473 K für die Systeme Al-Ni-M (M = Co, Fe) im Bereich der γ' -Phase.

* D 17 (Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt)

* Institut für Physikalische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	8
3	Grundlagen der Bestimmung thermodynamischer Daten mit der Methode der Knudsen-effusions- Massenspektrometrie	10
3.1	Allgemeine Grundlagen	10
3.2	Bestimmung von Partialdrücken	14
3.3	Bestimmung thermodynamischer Mischungsfunktionen	16
3.4	Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten durch Integration der Ionenintensitätsverhältnisse	20
4	Allgemeine instrumentelle Aspekte	22
4.1	Knudsen-effusions-Massenspektrometrie	22
4.2	Hochtemperatur-Abschreckuntersuchungen	28
4.3	Hochtemperatur-Differenzthermoanalyse	32
5	Probenherstellung	33
6	Modellierung der thermodynamischen Eigenschaften von intermetallischen Verbindungen	34
7	Thermodynamische Untersuchungen an Legierungen des Systems Aluminium-Hafnium-Nickel	40
7.1	Einführende Betrachtung des Systems Aluminium- Hafnium-Nickel	40

7.2	Vorbemerkungen zu den thermodynamischen Untersuchungen an Legierungen des Systems Aluminium-Hafnium-Nickel	41
7.3	Durchführung der Messungen	42
7.3.1	Phasenuntersuchungen an abgeschreckten Legierungsproben	42
7.3.2	Hochtemperatur-Differenzthermoanalyse	42
7.3.3	Dampfdruckmessungen über Legierungen des Systems Aluminium-Hafnium-Nickel	43
7.4	Ergebnisse	44
7.4.1	Beiträge zum Zustandsdiagramm des Systems Aluminium-Hafnium-Nickel	44
7.4.2	Dampfdruckmessungen	58
7.4.2.1	Bestimmung der Partialdrücke von Aluminium und Nickel über den Legierungen	58
7.4.2.2	Berechnung der Aktivitäten und der Exzeßpotentiale von Aluminium und Nickel bei 1473 K	65
7.4.3	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	70
8	Thermodynamische Untersuchungen an Legierungen des Systems Aluminium-Eisen-Nickel	74
8.1	Einführende Betrachtung des Systems Aluminium-Eisen-Nickel	74
8.2	Durchführung der Messungen	75

8.2.1	Phasenuntersuchungen an abgeschreckten Legierungsproben	75
8.2.2	Dampfdruckmessungen über Legierungen des Systems Aluminium-Eisen-Nickel	75
8.3	Ergebnisse	76
8.3.1	Beiträge zum Zustandsdiagramm des Systems Aluminium-Eisen-Nickel	76
8.3.2	Dampfdruckmessungen	79
8.3.2.1	Bestimmung der Partialdrücke von Aluminium, Eisen und Nickel über den Legierungen	79
8.3.2.2	Berechnung der Aktivitäten von Aluminium, Eisen und Nickel bei 1473 K	85
8.3.2.3	Berechnung der partiellen Mischungsenthalpien von Aluminium, Eisen und Nickel	87
8.3.2.4	Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von Aluminium und Nickel durch Integration der Ionenintensitäts- verhältnisse bei 1423 und 1473 K	90
8.3.2.5	Berechnung der Exzeßpotentiale von Aluminium, Eisen und Nickel bei 1473 K	95
8.3.2.6	Berechnung der partiellen Mischungsentropien von Aluminium, Eisen und Nickel	97
8.4	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	98
9	Thermodynamische Untersuchungen an Legierungen des Systems Aluminium-Kobalt-Nickel	100

9.1	Einführende Betrachtung des Systems Aluminium-Kobalt-Nickel	100
9.2	Durchführung der Messungen	101
9.2.1	Phasenuntersuchungen an abgeschreckten Legierungsproben	101
9.2.2	Dampfdruckmessungen über Legierungen des Systems Aluminium-Kobalt-Nickel	101
9.3	Ergebnisse	102
9.3.1	Beiträge zum Zustandsdiagramm des Systems Aluminium-Kobalt-Nickel	102
9.3.2	Dampfdruckmessungen	105
9.3.2.1	Bestimmung der Partialdrücke von Aluminium, Kobalt und Nickel über den Legierungen	105
9.3.2.2	Berechnung der Aktivitäten von Aluminium, Kobalt und Nickel bei 1473 K	109
9.3.2.3	Berechnung der partiellen Mischungsenthalpien von Aluminium, Kobalt und Nickel	112
9.3.2.4	Bestimmung der Aktivitäten von Aluminium und Nickel durch Integration der Ionenintensitätsverhältnisse bei 1473 K	113
9.3.2.5	Berechnung der Exzeßpotentiale von Aluminium, Kobalt und Nickel bei 1473 K	118
9.3.2.6	Berechnung der partiellen Mischungsentropien von Aluminium, Kobalt und Nickel	119

9.4	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	120
10	Berechnung der partiellen thermodynamischen Mischungs- funktionen fester Lösungen in AlNi_3 mit einem Teilgittermodell	123
10.1	Vorbemerkungen	123
10.2	Bestimmung des Wechselwirkungsparameters für Aluminium und Nickel in AlNi_3 im Zweistoffsystem Aluminium-Nickel	124
10.3	Bestimmung des Wechselwirkungsparameters für Aluminium und Eisen und Berechnung der partiellen Mischungsfunktionen in der AlNi_3 -Phase des Systems Aluminium-Eisen-Nickel	126
10.4	Bestimmung des Wechselwirkungsparameters für Aluminium und Kobalt und Berechnung der partiellen Mischungsfunktionen in der AlNi_3 -Phase des Systems Aluminium-Kobalt-Nickel	130
10.5	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	136
11	Diskussion des Lösungsverhaltens einer dritten Komponente in AlNi_3	138
12	Zusammenfassung	141
13	Literaturverzeichnis	144
14	Anhang	149

1. Einleitung

Die heutigen Maßstäbe für Technologien im Bereich der Energieumwandlung orientieren sich an der Steigerung von Leistungsdichten bei Triebwerken und Motoren, höheren Wirkungsgraden bei der Stromerzeugung und an der damit verbundenen Ressourcenschonung sowie der Minderung des CO_2 -Ausstoßes¹⁾.

Die hiermit verbundenen höheren Betriebstemperaturen stellen immer größere Anforderungen an die mechanische Festigkeit und die Korrosionsbeständigkeit der verwendeten Werkstoffe. So unterliegen beispielsweise die in Turbinen verwendeten Bauteile wie Laufräder und Schaufeln neben dem Angriff korrosiver Gase hohen thermischen und mechanischen Beanspruchungen²⁾. Zu Werkstoffen, die solche extremen Anforderungen erfüllen, gehören die hochwarmfesten Nickelbasis- oder auch Nickel-superlegierungen. Hierbei unterscheidet man zwischen einphasigen γ - und zweiphasigen γ/γ' -Legierungen. Letztere bestehen im wesentlichen aus einer Matrix des kubisch flächenzentrierten Nickelmischkristalls, der γ -Phase, die durch kohärente Ausscheidungen der geordnet kubisch flächenzentrierten intermetallischen Verbindung AlNi_3 , der γ' -Phase, ausgehärtet werden kann.

Die γ' -Phase zeichnet sich durch ihre besonderen mechanischen Eigenschaften aus. So nimmt ihre Festigkeit mit zunehmender Temperatur bis ca. 973 K ebenfalls zu³⁾. Jedoch erschwert die Sprödigkeit von polykristallinem AlNi_3 dessen technische Anwendung, da zwar die einzelnen Körner ihre Festigkeit bei Belastung bewahren, das Material aber entlang der Korngrenzen brechen kann. Dies führte zur Entwicklung einkristalliner Bauteile, in denen keine Korngrenzen auftreten. Im Jahr 1979 erreichten Aoki und Izumi⁴⁾ durch Zulegieren von Bor (0.1 Gew%) zu AlNi_3 eine erhebliche Steigerung der Duktilität des polykristallinen Materials, die vermutlich auf einer korngrenzenverfestigenden Wirkung des Bors beruht. Ebenso wie Bor begünstigt Hafnium die Duktilität der γ' -Phase, darüber hinaus bewirkt es eine Steigerung der Hochtemperaturfestigkeit.

Weitere Zusätze in γ' -ausscheidungsgehärteten Nickel-Basislegierungen sind Chrom zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und Kobalt zur Stabilisierung der γ' -Phase. Titan, Niob, Tantal und Vanadium erhöhen den Volumenanteil der γ' -Phase in der Legierung. Molybdän und Wolfram werden z. B. als mischkristallverfestigende Legierungskomponenten zugesetzt⁵⁾. So enthält beispielsweise die Legierung Waspaloy, die als Werkstoff für Turbinenlaufschaufeln verwendet wird, 55 % Nickel, 20 % Chrom, 14 % Kobalt, 4.3 % Molybdän, 3 % Titan, < 2 % Eisen, 1.5 % Aluminium und geringe Mengen von Bor und Zirkonium⁶⁾. Dieser Werkstoff weist eine hohe Zunderbeständigkeit bis 1273 K und ein gutes Zeitstandverhalten in einem Temperaturbereich von 1223–1273 K auf.

Die Forderung nach einer Steigerung der Einsatztemperaturen bei gleichbleibender Zeitstandfestigkeit führte zu einer ständigen Weiterentwicklung von γ' -ausscheidungsgehärteten Nickelbasislegierungen. Neben Gefügeoptimierungen kann die Elementkonzentration und der Anteil an γ' -Phase in der Legierung variiert werden. Letzterer ergibt sich aus der Lage der Phasengrenzen von γ' - und γ -Phase in den entsprechenden Mehrstoffsystemen. Da beide Phasen einen Homogenitätsbereich unter Ausbildung von Substitutionsmischkristallen besitzen, werden die Phasengrenzen durch das Lösungsverhalten der zulegierten Elemente beeinflusst. Feste Lösungen im ungeordneten Nickelmischkristall können durch das Modell der regulären Lösung beschrieben werden. Dies manifestiert sich in der guten Übereinstimmung von den berechneten Phasengrenzen der γ -Phase in einer Vielzahl von Dreistoffsystemen Al-Ni-X mit den experimentell bestimmten Daten^{7–9)}. Demgegenüber erweist sich das Lösungsverhalten eines dritten Elements in der geordneten γ' -Phase als wesentlich komplexer und kann nicht mehr durch einfache Modelle ausreichend genau beschrieben werden.

Im folgenden wird das Lösungsverhalten einer dritten Komponente in der γ' -Phase betrachtet. Hierzu geht man von dem binären System Al-Ni aus, dessen nickelreicher Teil in Abb. 1.1 dargestellt ist. Die Bildung von AlNi_3 erfolgt bei 1645 K in einer peritektischen Reaktion

der Schmelze mit dem γ -Mischkristall¹⁰⁾. Der Homogenitätsbereich der γ' -Phase nimmt mit abnehmender Temperatur zu und beträgt bei 1500 K ca. 3 at. %. Unterhalb der peritektischen Temperatur steht die nickelreiche γ' -Phase mit der γ -Phase, deren Homogenitätsbereich sich bis 80 at. % Nickel erstreckt, im Gleichgewicht. Weiterhin bildet die γ' -Phase mit der β -Phase (AlNi, B2-Struktur) bei 1642 K und 75.2 at. % Nickel ein Eutektikum.

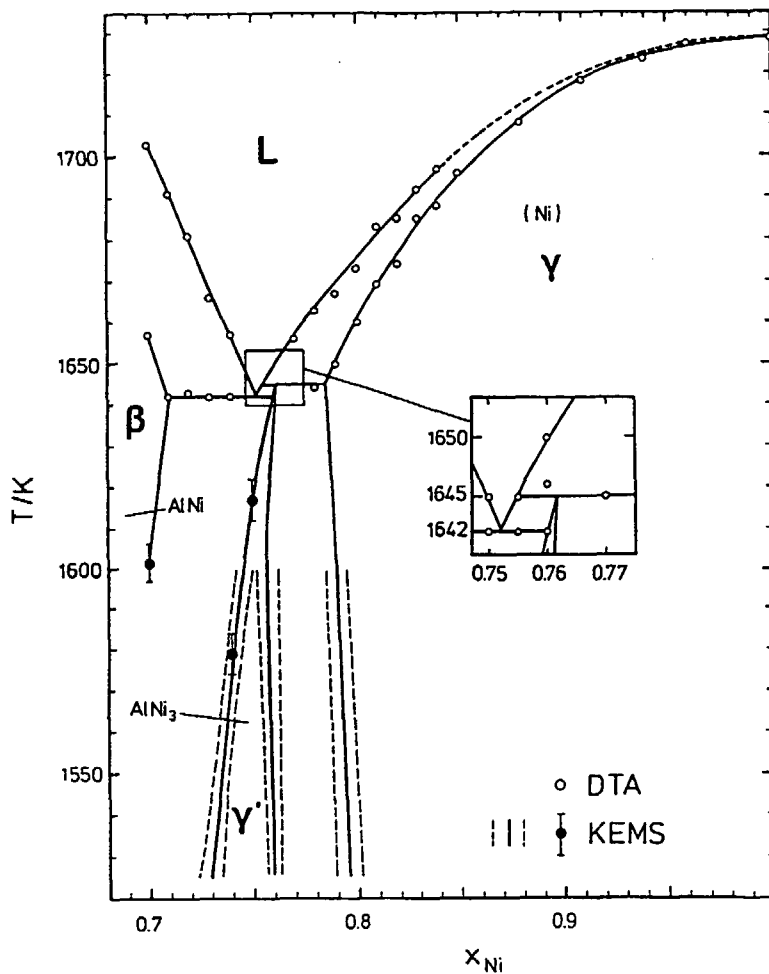


Abb. 1.1: Zustandsdiagramm des nickelreichen Teils im System Al-Ni ¹⁰⁾

Legiert man zu dem binären System Al-Ni ein drittes Element, so kann dieses mehr oder weniger in all diesen drei Phasen gelöst werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in Abb. 1.2 jedoch nur die Phasengrenzen der γ' -Phase in den resultierenden Dreistoffsystemen schematisch dargestellt. Man erkennt, daß die maximalen Ausdehnungen

der Homogenitätsbereiche der γ' -Phase je nach Element unterschiedliche Richtungen in den ternären Systemen aufweisen. So ersetzen offensichtlich die Elemente Kupfer, Kobalt und Platin vorwiegend das Nickel in der γ' -Phase, da sich die Homogenitätsbereiche dieser Lösungen entlang eines Schnittes konstanter Aluminiumkonzentration erstrecken. Demgegenüber substituieren Elemente wie Gallium, Germanium, Silizium, Titan, Vanadium, Tantal und Hafnium hauptsächlich das Aluminium in der γ' -Phase, da die maximale Ausdehnung der Löslichkeitsbereiche auf einem Schnitt konstanter Nickelkonzentration liegt. Ein zwischen diesen beiden Fällen liegendes Lösungsverhalten weisen die Elemente Chrom, Mangan und Eisen auf, die sowohl Nickel als auch Aluminium ersetzen können.

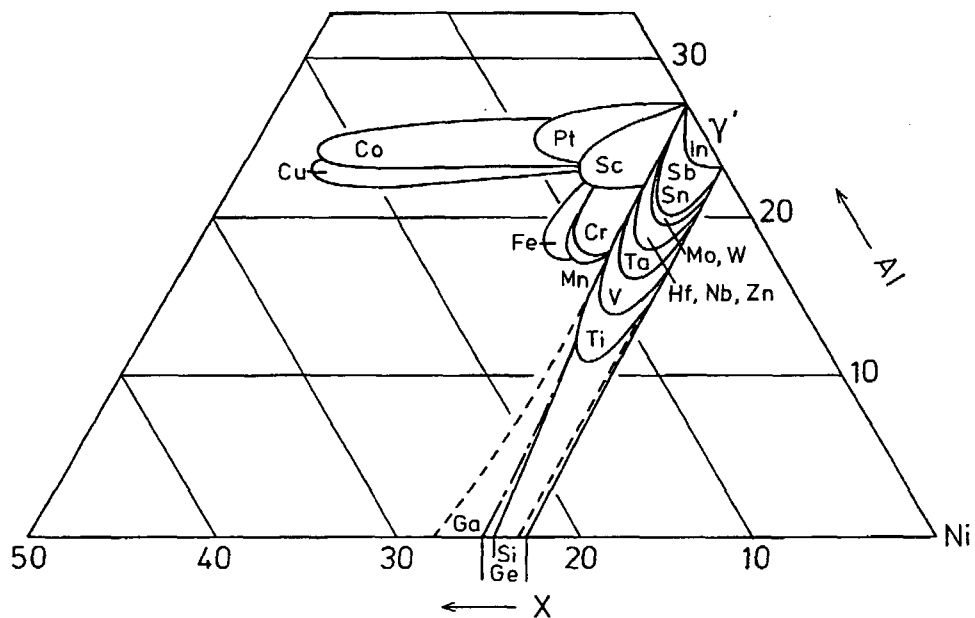


Abb. 1.2: Schematische Darstellung des Ausdehnungsbereichs der γ' -Phase in den Dreistoffsystemen Al-Ni-X ¹¹⁾

Sowohl die Überprüfung als auch die Deutung dieser Lösungsphänomene war in den letzten Jahrzehnten Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Arbeiten.

Guard und Westbrook¹²⁾ stellten 1959 im Rahmen von Untersuchungen zum Legierungsverhalten von AlNi_3 mit einem dritten Element unter anderem folgende Gesetzmäßigkeiten für das Lösungsverhalten fest: Elemente mit ähnlicher Größe wie Aluminium oder Nickel besitzen die größte Löslichkeit in der γ' -Phase. Elemente wie Silizium und Gallium, die dem Aluminium im Periodensystem nahe stehen, ersetzen dieses vorwiegend in der γ' -Phase. Umgekehrt sollten Kobalt und Kupfer das Nickel substituieren. Darüber hinaus nimmt die Löslichkeit eines dritten Elementes mit abnehmender Temperatur zu.

Eine qualitative Deutung des Lösungsverhaltens mit Hilfe der Bragg-Williamsschen Theorie¹³⁾ wurde 1978 von Ochiai et al.¹¹⁾ durchgeführt. Das Bragg-Williams-Modell erklärt Ordnungsvorgänge in Legierungen aufgrund unterschiedlich starker Paarbindungsenergien der am Legierungsaufbau beteiligten Elemente. Annahme hierfür ist, daß sich die Gitterenergie einer Legierung AB aus der Summe von paarweisen Wechselwirkungen benachbarter Teilchen zusammensetzt. Ein Maß für die Tendenz zur Ordnungseinstellung ist die Wechselwirkungsenergie $V(AB)$. Die Wechselwirkungsenergie $V(AB)$ ist als Abweichung der Paarbindungsenergie $\varepsilon(AB)$ vom arithmetischen Mittel der Paarbindungsenergien $\varepsilon(AA)$ und $\varepsilon(BB)$ definiert: $V(AB) = \varepsilon(AB) - 0.5[\varepsilon(AA) + \varepsilon(BB)]$. Ist $V(AB)$ negativ, so ist eine Anordnung mit maximalen AB-Kontakten energetisch gegenüber einer statistischen Verteilung der Atome im Gitter bevorzugt. Stellt man sich das Gitter von AlNi_3 als aus kubischen Elementarzellen zusammengesetzt vor, so besetzt das Aluminium die Ecken, das Nickel die Flächenmitten der Elementarzelle. Aluminium ist hierbei von 12 Nickelatomen als nächsten Nachbarn, Nickel von 4 Aluminium- und 8 Nickelatomen umgeben.

Wird ein drittes Element, dessen Paarbindungsenergie mit Nickel negativer ist als mit Aluminium, in AlNi_3 gelöst, so sollte dieses aus energetischen Gründen eine maximale Koordination mit Nickel anstreben. Dies wird erreicht, wenn das dritte Element auf Aluminium-Gitterplätzen eingebaut wird und somit von 12 Nickelatomen als nächsten Nachbarn umgeben ist. Hingegen sollten Elemente, deren Paarbindungsenergie mit Aluminium negativer ist als mit Nickel, auf Nickel-Gitterplätzen eingebaut werden, um, bedingt durch die maximal mögliche Koordination

mit 4 Aluminiumatomen, ein Minimum an Gesamtenergie im System zu erreichen. Elemente, deren Paarbindungsenergien mit Nickel und Aluminium gleich groß sind, sollten dagegen sowohl auf Nickel- als auch auf Aluminium-Gitterplätzen eingebaut werden. Obwohl bei dieser Theorie die Paarbindungsenergien nach einem semi-empirischen Modell von Miedema¹⁴⁻¹⁶⁾ abgeschätzt wurden, läßt sich auf diese Weise die Ausdehnungsrichtung der γ' -Phase in einer Vielzahl von Dreistoffsystemen Al-Ni-X erklären. Eine Korrelation dieser Theorie mit lösungskalorimetrisch bestimmten Bildungsenthalpien von Al-Ni-X-Legierungen (X = Co, Cu, Ga, Si) im Bereich der γ' -Phase konnte von Kek et al.¹⁷⁾ verifiziert werden. Hierbei wurden die Bildungsenthalpien der Legierungen in Abhängigkeit von der Konzentration der Komponente X bestimmt. Der Vergleich mit den auf der Basis des Bragg-Williams-Modells aus binären Daten berechneten Bildungsenthalpien zeigte eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. So resultiert für die Elemente Kobalt und Kupfer eine Bevorzugung von Nickel-Gitterplätzen, für Mangan, Silizium und Gallium eine Bevorzugung von Aluminium-Gitterplätzen.

Eine grundlegende theoretische Untersuchung des bevorzugten Einlagerungsplatzes im Gitter einer intermetallischen A_3B -Verbindung mit $L1_2$ -Struktur wurde von Wu et al.¹⁸⁾ durchgeführt. Als Basis für diese Berechnungen diente die Tetraedernäherung der Cluster-Variation (CVM)^{19,20)}. Ausgehend von drei möglichen relativen Verhältnissen der Wechselwirkungsparameter $V(AX)$, $V(AB)$ und $V(BX)$ zueinander, resultierten ebenfalls drei unterschiedliche Möglichkeiten des bevorzugten Einbaus des Elements X im Gitter. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen Ochiais besetzen Elemente, für deren Wechselwirkungsparameter $V(AX) < V(AB) + V(BX)$ gilt, vorwiegend B-Gitterplätze unabhängig von Temperatur und Stöchiometrie. Analoge Ergebnisse werden für den Fall $V(BX) < V(AB) + V(AX)$ erhalten. Hier werden vom Element X vorwiegend A-Gitterplätze besetzt. Lediglich für Elemente, deren Wechselwirkungsparameter im Verhältnis $|V(AX) + V(BX)| > V(AB)$ stehen, ergibt sich eine starke Abhängigkeit des Lösungsverhaltens von der Temperatur sowie Abweichungen von der Stöchiometrie. Auf der Basis dieser Ergebnisse wurden mit Hilfe der Cluster-Variation Phasengleichgewichte zwischen geordneter γ' -Phase und ungeordneter γ -Phase für eine Vielzahl von ternären Al-Ni-X-Legierungen berechnet^{21,22)}.

Neben dem Verlauf der Phasengrenzen in diesen Systemen konnte darüber hinaus der bevorzugte Einlagerungsplatz für X im Gitter erhalten werden. Die für diese Berechnungen erforderlichen Wechselwirkungsparameter wurden aus den Daten der zugehörigen Zweistoffsysteme ermittelt. Für eine Reihe von Elementen konnte dabei eine relativ gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Phasengrenzen erzielt werden, zum Teil war es jedoch erforderlich, die Wechselwirkungsparameter mathematisch aus der Lage der Phasengrenzen anzupassen ²³⁾.

Neben den thermodynamischen Deutungen zum bevorzugten Einlagerungsplatz eines dritten Elements im Gitter von AlNi_3 liegen in der Literatur eine Vielzahl experimenteller Untersuchungen an festen Lösungen einer dritten Komponente in der γ' -Phase vor. Die folgende Übersicht soll sich jedoch nur auf die Elemente Eisen, Hafnium und Kobalt beschränken.

Das Lösungsverhalten von Hafnium in AlNi_3 ist bislang nicht geklärt. Die Ergebnisse aus Röntgenemissions/Channeling-Experimenten²⁴⁾ und analytischer Feldionenmikroskopie²⁵⁾ deuten auf eine Bevorzugung von Aluminium-Gitterplätzen hin.

Demgegenüber geben die Ergebnisse aus Rutherford-Rückstreuexperimenten²⁶⁾ und der "gestörten γ, γ -Korrelations-Technik"²⁷⁾ Hinweise auf eine vorwiegende Besetzung von Nickel-Gitterplätzen.

Der bevorzugte Einlagerungsplatz von Eisen und Kobalt im Gitter von AlNi_3 wurde ebenfalls durch Röntgenemissions/Channeling-Experimente²⁴⁾ und analytische Feldionenmikroskopie²⁵⁾ untersucht. Hierbei wurde festgestellt, daß das Kobalt vorwiegend Nickel-, das Eisen bevorzugt Aluminium-Gitterplätze in den ternären festen Lösungen besetzt.

Diese Befunde stimmen mit den Ergebnissen mösbauerspektroskopischer Untersuchungen^{28,29)} an Al-Ni-M-Legierungen ($M = \text{Co}, \text{Fe}$) überein. Darüber hinaus wurde im Rahmen dieser Untersuchungen eine Abnahme der Gitterplatzbevorzugung von Eisen mit zunehmender Eisenkonzentration in den Legierungen²⁹⁾ festgestellt.

2. Aufgabenstellung

Das primäre Ziel dieser Arbeit war es, die Änderungen der partiellen thermodynamischen Größen der Komponenten in ternären Al-Ni-M-Legierungen im Bereich der γ' -Phase in Abhängigkeit von der Konzentration des dritten Elements M zu bestimmen.

Als dritte Komponente M wurden Eisen, Hafnium und Kobalt ausgewählt. Jedes der drei Elemente zeigt ein unterschiedliches Lösungsverhalten in der γ' -Phase. Aufgrund dessen sollten auch die partiellen thermodynamischen Größen von Aluminium und Nickel eine unterschiedliche Änderung in Abhängigkeit von der Konzentration des dritten Elements M zeigen.

Um die drei Systeme miteinander vergleichen zu können, wurde von uns der Konzentrationsschnitt $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{M}_x$ ausgewählt, d. h., in stöchiometrischem AlNi_3 wurde jeweils eine bestimmte Menge der dritten Komponente gelöst.

Darüber hinaus sollten für die Elemente Hafnium und Kobalt die Hauptausdehnungsrichtungen der γ' -Phase in den verschiedenen ternären Systemen untersucht werden. Im System Al-Hf-Ni entspricht dies Legierungen der Zusammensetzung $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$, in denen das Aluminium durch das Hafnium ersetzt wird.

Der zu untersuchende Konzentrationsschnitt im System Al-Co-Ni sollte die Zusammensetzung $\text{Al}_{0.25}\text{Co}_x\text{Ni}_{0.75-x}$ haben. In diesen Legierungen wird das Nickel durch das Kobalt ersetzt.

Die verwendete Methode ist die Knudsen-effusions-Massenspektrometrie, die es erlaubt, die Gleichgewichtsdampfdrücke von Legierungskomponenten in einem Bereich von ca. 10^{-6} bis 70 Pa zu messen. Aus diesen können zusammen mit der zweiten Meßgröße, der Temperatur, mit Hilfe der Grundgleichungen der Thermodynamik sowohl partielle als auch integrale Mischungsgrößen berechnet werden.

Nach Untersuchungen von Hilpert et al.³⁰⁾ beträgt der Dampfdruck von Aluminium über AlNi_3 bei 1320 K ca. 10^{-6} Pa. Diese Temperatur legt die untere Grenze für die Dampfdruckmessungen fest.

Zur Auswertung der erhaltenen Partialdrücke war es daher erforderlich, den Existenzbereich der γ' -Phase in den unterschiedlichen Dreistoffsystemen oberhalb von 1300 K zu kennen. Die in der Literatur enthaltenen Zustandsdiagramme der zu untersuchenden Systeme im Bereich hoher Temperaturen sind meist auf wenige isotherme Schnitte beschränkt. Daher versuchten wir mit der Methode der Hochtemperatur-Differenzthermoanalyse Phasenumwandlungstemperaturen in den einzelnen Legierungen zu bestimmen, da, wie bereits erwähnt, die Ausdehnung des Homogenitätsbereichs der γ' -Phase in allen Systemen mit zunehmender Temperatur abnimmt.

Zusätzliche Informationen über die in den Legierungen im untersuchten Temperaturbereich vorliegenden Phasengleichgewichte sollten durch die Analyse der in ausgelagerten und abgeschreckten Legierungen vorliegenden Phasen erhalten werden.

Um die Abhängigkeit der partiellen thermodynamischen Größen von der Konzentration der dritten Komponente unter dem Aspekt einer bevorzugten Einlagerung im Gitter zu diskutieren, sollten diese mit einem Teilgittermodell berechnet und mit den experimentell erhaltenen Daten verglichen werden.

3. Grundlagen der Bestimmung thermodynamischer Daten mit der Methode der Knudsen-effusions-Massenspektrometrie

3.1. Allgemeine Grundlagen

Mit der Methode der Knudsen-effusions-Massenspektrometrie können Gleichgewichte zwischen kondensierten Phasen und der Gasphase studiert werden. Die Methode erlaubt die qualitative und quantitative Analyse der in der Gasphase über einer Probe auftretenden Atome und Moleküle. Hieraus können deren Gleichgewichtspartialdrücke in einem Bereich von ca. 70 bis 10^{-5} Pa ermittelt werden. Diese Drücke ermöglichen die Berechnung von thermodynamischen Funktionen der gasförmigen Spezies und der kondensierten Phase, z. B. die Bindungsenergie von Molekülen oder die Aktivitäten der Komponenten einer Lösung. Der prinzipielle Aufbau eines Systems Massenspektrometer/Knudsenzelle ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt.

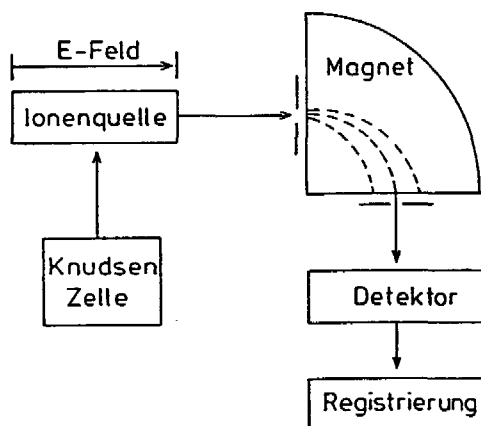


Abb. 3.1: Prinzipieller Aufbau eines Systems Massenspektrometer/Knudsenzelle

Die aus der Knudsenzelle strömenden Atome und Moleküle werden ionisiert, entsprechend ihres Verhältnisses von Masse-zu-Ladungszahl m/z getrennt und am Detektor als Strom gemessen sowie registriert.

Nachstehend werden einige für diese Arbeit wichtige grundlegende Aspekte näher erläutert.

Unter einer Knudsenzelle versteht man einen Behälter mit einer kleinen Bohrung, der Effusionsöffnung (Durchmesser: 0.1 - 1 mm). Wäre die Zelle geschlossen, so würde der zur jeweiligen Temperatur und kondensierten Phase gehörende Gleichgewichtsdampfdruck vorliegen. Dies bedeutet, es verdampfen oder sublimieren ebensoviele Teilchen aus der Probe wie Teilchen aus der Gasphase kondensieren. Durch die Effusionsöffnung in der Knudsenzelle kann ein Teil der im Gleichgewichtsdampf vorliegenden gasförmigen Spezies entweichen. Es wird ein Molekularstrahl gebildet, der die Gleichgewichtsbedingungen in der Knudsenzelle repräsentiert. Soll das Gleichgewicht in der Zelle durch die entweichenden Spezies praktisch nicht gestört werden, so muß das Verhältnis von Probenoberfläche zur Fläche der Effusionsöffnung möglichst groß gewählt werden. Hierdurch kann die Zahl der die Zelle verlassenden Teilchen durch Verdampfen aus der kondensierten Phase nachgeliefert werden, ohne daß Abweichungen vom Gleichgewichtszustand zu beobachten sind. Der Molekularstrahl breitet sich im Hochvakuum von der Knudsenzelle zur Ionenquelle hin praktisch stoßfrei aus.

In der Ionenquelle wird ein Teil der ankommenden Atome und Moleküle durch Elektronenstoß ionisiert. Die hierfür erforderlichen Elektronen werden von einer Glühkathode emittiert und durch eine Potentialdifferenz (5 - 100 V) beschleunigt. Bei neutralen Atomen erfolgt die Ionisation gemäß der Gleichung:



Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Atom oder Molekül ionisiert wird, ist durch den Ionisierungsquerschnitt σ gegeben. Dieser ist eine stoffspezifische Funktion der Elektronenenergie. In Abb. 3.2 ist die Abhängigkeit dieser Funktion für das Nickel-Atom dargestellt.

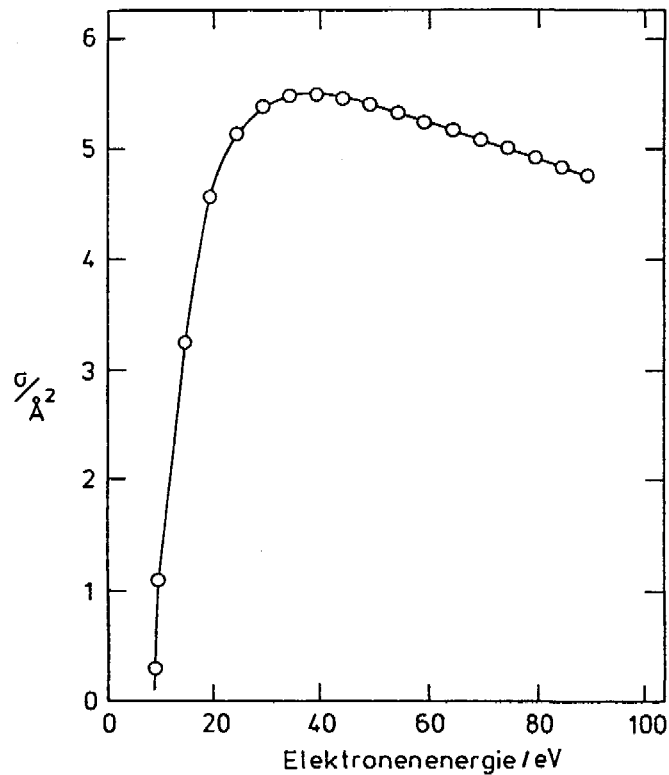


Abb. 3.2: Abhängigkeit des Ionisierungsquerschnitts σ von der Elektronenenergie für atomares Nickel³¹⁾

Nach Erreichen der ersten Ionisierungsenergie von Nickel steigt der Ionisierungsquerschnitt an, erreicht bei ca. 40 eV ein Maximum und fällt danach wieder ab. Um hohe Ionisierungsausbeuten zu erhalten, ist es daher sinnvoll, im Bereich dieses Maximums zu arbeiten.

Die in der Ionenquelle erzeugten Ionen werden mittels eines Potentialgradienten (1 – 6 kV) zum Eintrittsspalt des Trennteils beschleunigt und auf diesen fokussiert. Hierbei muß aus ionenoptischen Gründen ein möglichst monoenergetisches paralleles Ionenbündel mit kleinem Öffnungswinkel erzeugt werden. Die kinetische Energie der beschleunigten Ionen beträgt dann:

$$\frac{1}{2} m v^2 = z e^0 U_B \quad (2)$$

m = Ionenmasse

e^0 = Elementarladung

v = Geschwindigkeit der Ionen

U_B = Beschleunigungsspannung

z = Ladungszahl der Ionen

Bewegen sich die Ionen durch ein zur Flugbahn senkrecht stehendes homogenes magnetisches Feld, so erfahren sie durch die magnetische Induktion B eine zu Flug- und Feldrichtung senkrecht stehende magnetische Kraft, die Lorentzkraft. Diese zwingt die Ionen auf eine Kreisbahn. Der Radius r der Kreisbahn beträgt nach Gleichung (3):

$$r = \frac{m v}{z e^0} B \quad (3)$$

Durch Gleichsetzen von Gleichung (2) und (3) erhält man:

$$\frac{m}{z} = \frac{1}{2} e_0 B^2 r^2 \frac{1}{U_B} \quad (4)$$

Aus Gleichung (4) erkennt man, daß ein linearer Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von Masse-zu-Ladungszahl m/z und dem Quadrat der magnetischen Induktion B bei konstanter Beschleunigungsspannung besteht. Durch Variation der Feldstärke kann somit ein Massenspektrum aufgenommen werden, d. h., es werden nacheinander Ionen mit unterschiedlichem m/z -Verhältnis auf einem Detektor nachgewiesen und registriert. Umgekehrt ist es möglich, das Magnetfeld konstant zu halten und die Beschleunigungsspannung U_B zu variieren.

Das Auflösungsvermögen gibt an, in welchem Massenbereich die Signale von zwei Ionen der Massen m und $(m + \Delta m)$ voneinander getrennt werden können. Es ist definiert als der Quotient aus m und Δm . Das theoretische Auflösungsvermögen $(m/\Delta m)_{th}$ eines Massenspektrometers ist durch Gleichung (5) gegeben³²⁾.

$$\left(\frac{m}{\Delta m} \right) = \left[\frac{\Delta U}{U_B} + \frac{S_{ein} + S_{aus}}{r} \right]^{-1} \quad (5)$$

ΔU = Energieunschärfe S_{aus} = Breite des Austrittsspalts
 U_B = Beschleunigungsspannung r = Ablenkradius
 S_{ein} = Breite des Eintrittsspalts

Dies bedeutet, daß mit zunehmender Beschleunigungsspannung das Auflösungsvermögen zunimmt. Dem entgegen wirken jedoch breite Eintritts- und Austrittsspalte, die für eine hohe Nachweisempfindlichkeit vorteilhaft sind.

3.2. Bestimmung von Partialdrücken

Der Partialdruck p_i einer mit der Methode der Knudsen-effusions-Massenspektrometrie bestimmten Spezies in der Knudsenzelle kann durch Gleichung (6) berechnet werden:

$$p_i = k \frac{100}{\sigma_i H_i \gamma_i} \frac{I_i}{I_{i+}} \frac{1}{T} \quad (6)$$

k = Proportionalitätsfaktor

σ_i = Ionisierungsquerschnitt

H_i = relative Häufigkeit des Isotops i in Prozent

γ_i = Verstärkungsfaktor des Detektors

I_i = Ionenstrom des gemessenen Isotops i

T = Temperatur in der Knudsenzelle

Der Eichfaktor k berücksichtigt Intensitätsverluste, die durch die begrenzte Transmission von Ionenquelle und Trennteil des Massenspektrometers sowie durch die Geometrie der Anordnung Knudsenzelle/Massenspektrometer verursacht werden.

Der Verstärkungsfaktor γ_i korrigiert die bei der Verwendung eines Sekundärelektronenvervielfachers (SEV) auftretende Massendiskriminierung. γ_i kann bestimmt werden, indem das Verhältnis der Verstärkung zwischen dem SEV und einem Faraday-Cup oder einer Ionenzählkette bestimmt wird. Letztere zeigen praktisch keine Massendiskriminierung, γ_i kann hier 1 gesetzt werden.

γ_i , H_i und σ_i sind stoffspezifische Größen, k hängt dagegen vom verwendeten Massenspektrometer ab und wird durch eine Eichmessung bestimmt. Dazu verdampft man eine Substanz, deren Dampfdruck bekannt ist, in der Knudsenzelle. Die Konstante k kann durch Umformen von Gleichung (6) über die Beziehung

$$k = \gamma_i \sigma_i \frac{H_i}{100} \frac{p_i}{I_i} \frac{1}{T} \quad (7)$$

berechnet werden.

Verwendet man ein System Massenspektrometer/Knudsenzelle, bei dem ein Probenwechsel in der Knudsenzelle ohne Belüften des Massenspektrometerteils erfolgen kann, so ändert sich die Empfindlichkeit des Geräts praktisch nicht. Zur Durchführung einer Dampfdruckmessung bestimmt man zuvor den Faktor k durch Verdampfen einer Eichsubstanz. Danach wird die zu untersuchende Probe eingeschleust, wobei für deren Druckbestimmung die gleiche Konstante k angenommen wird. Eine erneute Überprüfung mit der Eichsubstanz nach der Messung bestätigt die Annahme.

Die Gleichung (6) zur Druckbestimmung gilt nur, wenn in der Effusionsöffnung eine molekulare Strömung vorliegt. Hierzu muß die mittlere freie Weglänge der effundierenden Teilchen groß im Vergleich zum Durchmesser der Öffnung sein. Als Obergrenze für das Vorliegen einer molekularen Strömung in der Effusionsöffnung gilt nach Boerboom³³⁾ näherungsweise die Beziehung:

$$p = 3.6 / r \quad (8)$$

p = Knudsenzelleninnendruck in Pa

r = Radius der Effusionsöffnung in mm

Die größte Unsicherheit bei der Partialdruckbestimmung ergibt sich aus der Unsicherheit der Ionisierungsquerschnitte. Die Ionisierungsquerschnitte der Elemente wurden von Otvos und Stevenson³⁴⁾ sowie Mann³¹⁾ berechnet. Fehler, die auf der Unsicherheit dieser berechneten Größen beruhen, lassen sich vermeiden, indem man zur Eichmessung die in der Probe enthaltenen Elemente verwendet. Dies läßt sich z. B. bei Mischungen von Metallen gut realisieren.

3.3. Bestimmung thermodynamischer Mischungsfunktionen

Die Eigenschaften von Lösungen werden durch Zustandsfunktionen beschrieben. Hierbei ist von Interesse, wie diese von der Zusammensetzung der Lösung abhängen, d.h., wie groß die Beiträge der einzelnen Komponenten zur Zustandsfunktion sind.

Die partielle molare Größe X_i^m einer Komponente i in der Lösung ist definiert durch:

$$X_i^m = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (9)$$

X_i^m = partielle molare Größe der Komponente i

n = Stoffmenge

T = Temperatur

p = Druck

Die extensive Zustandsfunktion X der Lösung ergibt sich aus der Summe der Produkte von Stoffmenge und partieller molarer Größe der einzelnen Komponenten.

$$X = \sum_i n_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \sum_i n_i X_i^m \quad (10)$$

Betrachtet man Lösungen, so ist man nicht an den absoluten Größen der Zustandsfunktionen interessiert, sondern an der Änderung, bezogen auf den Zustand vor dem Mischungsvorgang. Als Bezugszustand wird oft der des Reinstoffs gewählt. So ist beispielsweise die Änderung der freien Enthalpie $\Delta_{\text{mix}} G$ beim Mischen:

$$\Delta_{\text{mix}} G = G(\text{Lösung}) - \sum_i n_i G_i^O = \sum_i n_i (G_i^{m,L} - G_i^{m,O}) \quad (11)$$

$G_i^{m,O}$ = partielle molare freie Enthalpie der reinen Komponente i

$G_i^{m,L}$ = partielle molare freie Enthalpie der Komponente i in der Lösung

Die partielle molare freie Enthalpie G_i^m einer Komponente i wird auch als das chemische Potential μ_i bezeichnet.

Die Änderungen der partiellen Größen beim Mischungsvorgang werden durch die partiellen Mischungsgrößen beschrieben. So ist z. B. die partielle freie Mischungsenthalpie $\Delta_{\text{mix}}\mu_i$ einer Komponente i durch Gleichung (12) definiert:

$$\Delta_{\text{mix}}\mu_i = \mu_i - \mu_i^O \quad (12)$$

μ_i = chemisches Potential der Komponente i in der Lösung

μ_i^O = chemisches Potential der reinen Komponente i

Analoge Beziehungen gelten auch für die partielle Mischungsenthalpie $\Delta_{\text{mix}}h_i$ und die partielle Mischungsentropie $\Delta_{\text{mix}}s_i$ der Komponente i .

Verhält sich der Dampf über einer Lösung wie ein ideales Gas, so gilt für das chemische Potential μ_i der Komponente i in der Lösung, wenn der reine Stoff i als Bezugszustand gewählt wird:

$$\mu_i = \mu_i^O + RT \ln \frac{p_i}{p_i^O} \quad (13)$$

R = Gaskonstante

T = Temperatur

p_i = Dampfdruck der Komponente i über der Lösung

p_i^O = Dampfdruck der reinen Komponente i

Der Quotient p_i/p_i^O entspricht dann der relativen Aktivität a_i der Komponente i in der Lösung. Die relative Aktivität wird oft auch nur als Aktivität bezeichnet.

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^O} \quad (14)$$

Das Verhältnis von Aktivität a_i der Komponente i in der Lösung zu ihrem Molenbruch x_i wird durch den Aktivitätskoeffizienten f_i beschrieben.

$$f_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (15)$$

Aus den Aktivitäten a_i der Komponenten i in der Lösung und deren Temperaturabhängigkeit sind die partiellen Mischungsgrößen über die folgenden Beziehungen zugänglich:

$$\Delta_{\text{mix}} \mu_i = RT \ln a_i \quad (16)$$

$$\Delta_{\text{mix}} h_i = R \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial (1/T)} \right)_p \quad (17)$$

$$\Delta_{\text{mix}} s_i = - R \left(\frac{\partial (T \ln a_i)}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} \mu_i}{\partial T} \right)_p \quad (18)$$

$\Delta_{\text{mix}} \mu_i$ = partielle freie Mischungsenthalpie der Komponente i

$\Delta_{\text{mix}} h_i$ = partielle Mischungsenthalpie der Komponente i

$\Delta_{\text{mix}} s_i$ = partielle Mischungsentropie der Komponente i

Als ideale Lösungen werden homogene Mischungen bezeichnet, bei denen die Aktivitäten a_i der Komponenten dem Molenbruch x_i der Komponenten in der Lösung entsprechen. Die freie Mischungsenthalpie $\Delta_{\text{mix}} G$ der idealen Lösung ergibt sich aus den Gleichungen (11) und (16) zu:

$$\Delta_{\text{mix}} G = \sum_i n_i \Delta \mu_i = RTn \sum_i x_i \ln a_i = RTn \sum_i x_i \ln x_i \quad (19)$$

In Analogie zu Gleichung (19) folgt mit den Beziehungen aus den Gleichungen (17) und (18) für die Mischungsenthalpie $\Delta_{\text{mix}} H$ und die Mischungsentropie $\Delta_{\text{mix}} S$ der idealen Lösung :

$$\Delta_{\text{mix}} H = R n \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial (1/T)} \right)_p = 0 \quad (20)$$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}} S &= -R n \sum_i x_i \left(\frac{\partial (T \ln a_i)}{\partial T} \right)_p = \\ &= -R n \sum_i x_i \left(\ln a_i + T \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_p = -R n \sum_i x_i \ln x_i \quad (21)\end{aligned}$$

Ideale Lösungen treten nur dann auf, wenn entweder keine Wechselwirkungen zwischen den Komponenten vorhanden sind, wie z. B. bei idealen Gasen, oder wenn die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Teilchen in der Lösung ebenso groß sind wie die Wechselwirkungen der jeweiligen Teilchen in den reinen Komponenten. Die meisten flüssigen oder festen Lösungen weichen bis auf einige Ausnahmen, z. B. die Systeme Benzol/Methylbenzol oder Kobalt/Nickel, von diesem Verhalten ab.

Das Abweichen vom idealen Verhalten wird durch die thermodynamischen Exzeßfunktionen beschrieben:

$$\Delta_{\text{mix}} G = \Delta_{\text{mix}} G^{\text{id}} + G^E \quad (22)$$

$$\Delta_{\text{mix}} H = H^E \quad (23)$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = \Delta_{\text{mix}} S^{\text{id}} + S^E \quad (24)$$

G^E = freie Exzeßmischungsenthalpie

H^E = Exzeßmischungsenthalpie

S^E = Exzeßmischungsentropie

Analoge Beziehungen gelten auch für die partiellen Größen.

Im Zusammenhang mit dem Modell der idealen Lösung wird auch das Modell der regulären Lösung verwendet. Darunter versteht man eine Lösung, für die

$$S^E = 0 \quad ; \quad H^E \neq 0 \quad (25)$$

gilt.

3.4. Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten durch Integration der Ionenintensitätsverhältnisse

Die Berechnung der Aktivitäten aus massenspektrometrisch gemessenen Dampfdrücken der Komponenten ist aufgrund der Unsicherheit von Ionisierungsquerschnitten und Eichkonstanten mit Fehlern behaftet. Eine Methode, die weder eine Eichung des Massenspektrometers noch die Kenntnis der Ionisierungsquerschnitte erfordert, ist die Integration der Ionenintensitätsverhältnisse nach Neckel und Wagner^{35,36)} sowie Belton und Fruehan^{37,38)}. Hierbei wird die Änderung der Ionenintensitätsverhältnisse in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung bestimmt. Dazu müssen alle Komponenten der Mischphase einen meßbaren Partialdruck über der Lösung aufweisen.

In einem Dreistoffsystem können die Aktivitätskoeffizienten der Komponenten bei konstanter Temperatur und Druck, ausgehend von der Gibbs-Duhemschen Beziehung, berechnet werden.

$$\sum_{i=1}^3 x_i \, d \ln f_i = 0 = x_1 \, d \ln f_1 + x_2 \, d \ln f_2 + x_3 \, d \ln f_3 \quad (26)$$

Durch Subtrahieren von $d \ln f_1$ auf beiden Seiten der Gleichung (26) erhält man mit $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ nach Umformen:

$$d \ln f_1 = x_2 \, d \ln \frac{f_1}{f_2} + x_3 \, d \ln \frac{f_1}{f_3} \quad (27)$$

Nach den Gleichungen (14) und (15) gilt für den Aktivitätskoeffizienten f_i :

$$f_i = \frac{p_i}{p_i^0 x_i} \quad (28)$$

Ersetzen des Partialdrucks p_i durch die Beziehung aus Gleichung (6) führt zu Gleichung (29):

$$f_i = k \, I_i \, T \, \frac{100}{p_i^0 x_i H_i \gamma_i \sigma_i} = k T \, \frac{I_i}{x_i} \, C_i \quad (29)$$

Die stoffspezifischen Konstanten H_i , γ_i und σ_i sowie der Dampfdruck p_i^0 der reinen Komponente i werden in der Konstante C_i zusammengefaßt. Einsetzen der entsprechenden Ausdrücke für die Aktivitätskoeffizienten der Komponenten ($i = 1, 2, 3$) in Gleichung (27) führt zu:

$$d\ln f_1 = x_2 \, d\ln \frac{l_1 x_2 C_1}{l_2 x_1 C_2} + x_3 \, d\ln \frac{l_1 x_3 C_1}{l_3 x_1 C_3} \quad (30)$$

Durch Integration von Gleichung (30), ausgehend von $x_1 = 1$, kann der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten der Komponente 1 für jede beliebige Zusammensetzung in dem Dreistoffsystem berechnet werden. Da C_i ($i = 1, 2, 3$) Konstanten sind, führt die Integration zu Gleichung (31):

$$\ln f_1 = \int_{x_1=1}^{x_1} x_2 \, d\ln \frac{l_1 x_2}{l_2 x_1} + \int_{x_1=1}^{x_1} x_3 \, d\ln \frac{l_1 x_3}{l_3 x_1} \quad (31)$$

Analoge Beziehungen können auch für die Komponenten 2 und 3 hergeleitet werden.

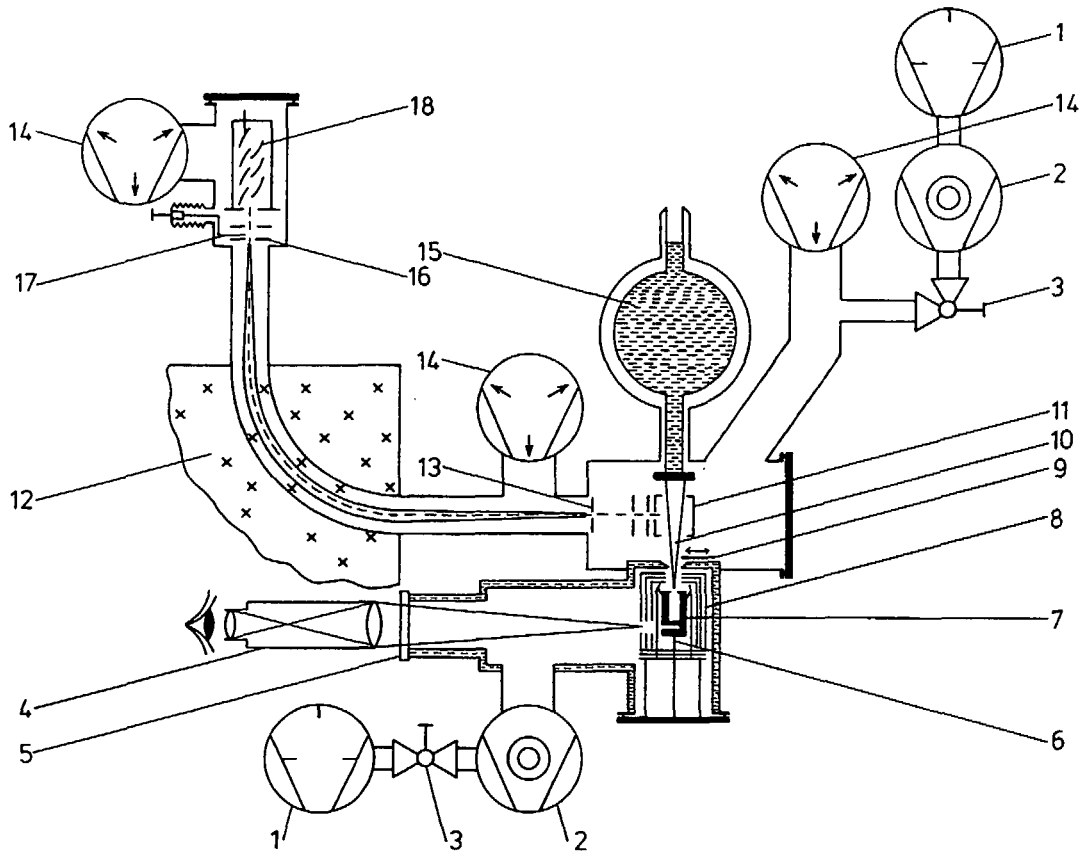
4. Allgemeine instrumentelle Aspekte

4.1. Knudsen-effusions-Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Dampfdruckmessungen in dieser Arbeit erfolgten mit dem in Abb. 4.1 schematisch dargestellten System Massenspektrometer/Knudsenzelle. Es besteht aus einem einfach fokussierenden 90° Sektorfeld-Massenspektrometer (CH 5, Fa. Varian MAT, Bremen). Der Ablenkradius beträgt 214 mm. Das Originaltrennteil des Massenspektrometers ist mit einer Vakuumkammer für die Elektronenstoßionenquelle (Fa. AMD-Intectra, Beckeln) und dem Knudsenzellaufbau verbunden. Der Ionenquellenraum kann mit einem Abschatterventil hochvakuumdicht vom Knudsenzellenraum abgetrennt werden. Hierdurch wird das beim Probenwechsel erforderliche Belüften auf den Knudsenzellenraum beschränkt, während im Ionenquellenraum und der Vakuumkammer für Trennteil und Nachweissystem UHV-Bedingungen (ca. 10^{-6} Pa) vorliegen. Die Aufrechterhaltung des Hochvakuums in den drei letztgenannten Teilen erfolgt über drei Ionengetterpumpen (Ionenquellenraum und Trennteil: je 60 l/s und Nachweissystem: 20 l/s, Fa. Varian, Stuttgart). Zusätzlich wirkt die zur Kondensation des nicht ionisierten Teils von dem Molekularstrahl über der Ionenquelle angebrachte Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff als Kryopumpe. Der Arbeitsbereich der Ionengetterpumpen ($> 10^{-2}$ Pa) wird durch eine Turbomolekularpumpe (TPU 50, Fa. Pfeiffer, Wiesbaden) mit einer Saugleistung von 50 l/s erzeugt. Ist dieser Bereich erreicht, so wird das System zur Vermeidung der Rückdiffusion der Vorpumpenöldämpfe über ein Eckventil von der Turbomolekularpumpe getrennt.

Durch den häufigen Probenwechsel muß der Knudsenzellenraum oft belüftet und wieder evakuiert werden. Daher wird hier das Hochvakuum durch eine Turbomolekularpumpe (TPH 110, Pfeiffer, Wiesbaden) mit einer Saugleistung von 110 l/s erzeugt.

Das für die Turbomolekularpumpen erforderliche Vorvakuum wird mit je einer Drehschieberpumpe (D 16 A, Fa. Leybold, Hanau) erreicht.



- | | |
|------------------------|-------------------------------------|
| 1. Vorvakuumpumpe | 10. Molekularstrahl |
| 2. Turbomolekularpumpe | 11. Ionenquelle |
| 3. UHV-Ventil | 12. Magnet |
| 4. Pyrometer | 13. Eintrittsspalt |
| 5. Suprasilscheibe | 14. Ionengetterpumpe |
| 6. Knudsenzellenaufbau | 15. Kühlfalle |
| 7. Knudsenzelle | 16. Austrittsspalt |
| 8. Abschirmbleche | 17. Faraday-Cup |
| 9. Abschatter | 18. Sekundärelektronenvervielfacher |

Abb. 4.1: Schematische Darstellung des Systems Massenspektrometer/ Knudsenzelle (mit vakuum erzeugenden Teilen)

Die Knudsenzelle befindet sich im Hochtemperaturteil des Knudsenzellenaufbaus. Dieser ist aus Tantal gefertigt. Die Heizung der Zelle erfolgt bis zu einer Temperatur von ca. 1050 K durch die Wärmestrahlung

eines kronenförmig um die Zelle aufgespannten Wolframdrahtes (Durchmesser 0.2 mm). Höhere Temperaturen werden durch Elektronenbombardement erreicht. Hierzu wird der gesamte Aufbau gegenüber der auf Masse befindlichen Knudsenzelle auf ein Potential von -1250 V gelegt. Durch die Potentialdifferenz werden die aus dem Heizdraht austretenden Elektronen zur Zelle hin beschleunigt. Auf diese Weise können Temperaturen bis über 2500 K erreicht werden. Um die Zelle sind drei Hitzeschilde aus Tantalblech angebracht, das einen hohen Reflektionskoeffizienten im IR-Bereich besitzt. In den Abschirmblechen befindet sich jeweils eine Bohrung für den Lichtstrahl bei der pyrometrischen Temperaturmessung. Zur Justierung des Molekularstrahls ist der gesamte Knudsenzellaufbau auf einem Schlitten montiert, der von außen in x/y-Richtung verschoben werden kann. Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden Knudsenzellen aus Molybdän mit einer Auskleidung aus mit CaO stabilisiertem ZrO_2 (Fa. Ceram - Aix, Aachen) verwendet (Abb. 4.2).

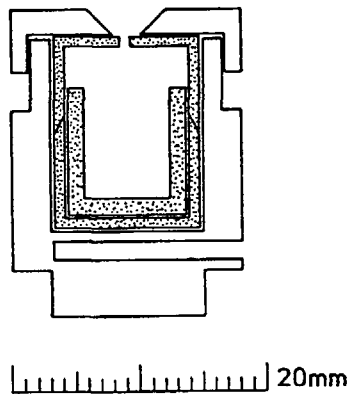


Abb. 4.2: Darstellung der verwendeten Knudsenzelle aus Molybdän mit Innentiegel aus mit CaO stabilisiertem ZrO_2

Der Durchmesser der Effusionsöffnung betrug 1 mm, ihre Länge 0.9 mm. Die Temperaturmessung erfolgte pyrometrisch. Verwendet wurde ein Glühfadenteilstrahlungspyrometer (Leeds & Northrup, Typ 8642 mark II) mit automatischem Leuchtdichteabgleich bei 656 nm. Hierzu wurde der Boden einer unterhalb des Knudsenzelleninnenraums angebrachten Bohrung mit einer Länge von $l = 10$ mm und einem Durchmesser von $d = 1.5$ mm anvisiert. Aufgrund des l/d -Verhältnisses von ca. 6.7 kann

diese praktisch als schwarzer Strahler mit einem Emissionsvermögen von 1 angesehen werden. Zur Vermeidung von Temperaturmeßfehlern durch in die Bohrung fallende Wärmestrahlung des Heizdrahtes wurde diese durch ein Al_2O_3 -Rohr abgeschirmt. Im Strahlengang zwischen Pyrometer und Zelle befindet sich noch eine Suprasil Scheibe, die einen Teil der abgegebenen Strahlung absorbiert. Die Absorption wurde durch die Kalibrierung des Pyrometers berücksichtigt. Sie erfolgte durch Verwendung der aus der Literatur^{39,40)} bekannten Schmelzpunkte von Silber (1234 K), Gold (1336 K), Nickel (1728 K) und Platin (2047 K). Das zur Kalibrierung verwendete Metall wurde in der Knudsenzelle langsam (ca. 2 K/min) aufgeheizt und der zugehörige Anstieg des Ionenintensitätssignals auf einem Potentiometerschreiber registriert. Schmilzt das Metall, so zeigt das Signal einen Haltepunkt im Anstieg. Ein mehrfaches Wiederholen dieses Vorgangs erhöht die Zuverlässigkeit der jeweiligen Schmelzpunktbestimmung. Der vom Pyrometer am Schmelzpunkt der verschiedenen Eichsubstanzen angezeigte Strom wurde gegen die Temperatur aufgetragen und durch ein Polynom angeglichen. Durch die Kalibrierung konnte der konstante Temperaturmeßfehler auf ± 4 K reduziert werden. Für den differentiellen Temperaturmeßfehler ergab sich für den zu erwartenden Temperaturbereich von ca. 200 K ein Wert von ± 2 K. Nach jeder Meßreihe wurde die Temperaturkalibrierung überprüft, wobei keine Abweichung festgestellt werden konnte.

Die im System Massenspektrometer/Knudsenzelle verwendete Elektronenstoßionenquelle wurde vom vorhergehenden Anwender in Zusammenarbeit mit der Fa. AMD-Intectra, Beckelen, entwickelt⁴¹⁾. Im Rahmen dieser Entwicklung wurde die Ionenquelle mit einer rechnergesteuerten Versorgungseinheit ausgestattet. Diese erwies sich jedoch als äußerst störungsanfällig. Daher wurde in Zusammenarbeit mit der Fa. E. Seelbach, Erkelenz, eine neue Ionenquellenversorgung angefertigt. Die Regelung von Blendenpotentialen, Elektronenenergie, Ionenquellenheizung sowie Kathoden- und Emissionsstrom erfolgt manuell und wird mit Hilfe eines umschaltbaren Digitalvoltmeters sowie Amperemetern angezeigt. Die Ionenbeschleunigungsspannung kann zwischen 1 und 6 kV variiert werden. Technologisch stellt diese Entwicklung zwar einen Rückschritt dar, erweist sich aber in der Praxis als zuverlässiger.

Der Ionennachweis erfolgt mit einem 17stufigen Cu-Be Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) oder einem Faradayauffänger. Sehr geringe Ionenströme lassen sich mit einer an den SEV angeschlossenen Ionenzähleinrichtung messen. Die Meßwertausgabe bei der Strommessung erfolgt über einen Schreiber (BD 40, Kipp + Zonen, Kronberg) in Volt, die Ausgabe von Impulsraten digital in Impulsen pro Meßzeit.

Um die Abbildungseigenschaften des Massenspektrometers überprüfen und gegebenenfalls verändern zu können, wurde zusätzlich ein Peaksichtgerät mit der Hochspannungsversorgung für die Ionenquelle gekoppelt. Durch zyklische Variation der Hochspannung kann ein Bereich des Massenspektrums auf einem mit dem SEV-Ausgang gekoppelten Oszilloskop (Typ 2205, Fa. Tektronix, Amstelveen, Niederlande) wiedergegeben werden. Daneben bietet das Peaksichtgerät die Möglichkeit, einen Bereich von mehreren Peakbreiten zu betrachten. Dies erfolgt durch Anlegen einer Dreiecksspannung an einen Plattenkondensator, der vor dem Austrittsspalt des Massenspektrometers angebracht ist. Dadurch wird der zwischen den Kondensatorplatten verlaufende Ionenstrahl periodisch abgelenkt.

Um eine möglichst hohe Empfindlichkeit zu erreichen, wurde zunächst mit vollständig geöffneten Eintritts- und Austrittsspalten gearbeitet ($S_{\text{ein}} = 0.4 \text{ mm}$, $S_{\text{aus}} = 1.2 \text{ mm}$). Das Auflösungsvermögen bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV betrug hierbei ca. 115. Während der Durchführung der Dampfdruckmessungen im System Al-Hf-Ni (vgl. Kap. 7) konnte über einen Zeitraum von ca. 5 Tagen eine starke Zunahme des Untergrundsignals der Masse 27 u festgestellt werden. Dieses wurde durch das Kohlenwasserstofffragment C_2H_3^+ , das vermutlich aus rückdiffundierenden Pumpenöldämpfen resultierte, hervorgerufen. Durch Ausheizen der gesamten Apparatur über 48 Stunden ließ sich jedoch dessen Intensität auf ein Maß reduzieren, das eine zuverlässige Bestimmung des Aluminiumdampfdruckes erlaubte. Da dieses Vorgehen aber sehr zeitaufwendig ist, wurde versucht, die zu C_2H_3^+ und Al^+ gehörenden Signale durch eine Erhöhung des Auflösungsvermögens zu trennen. Eine Trennung ist bei einer Auflösung von $m/\Delta m = 650$ zu erwarten. Dies konnte durch Verringern der Eintritts- sowie der Austrittsspaltweiten erreicht werden (Abb. 4.3).

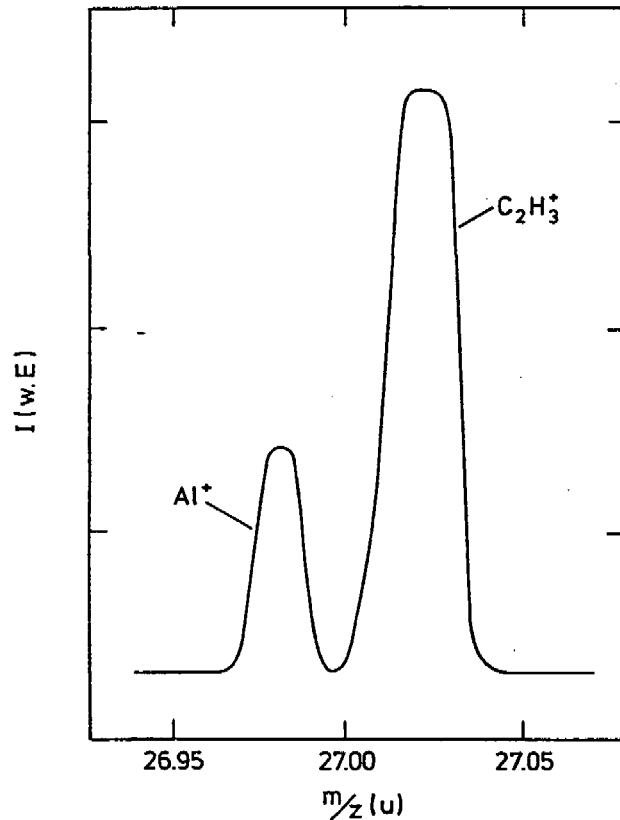


Abb. 4.3: Ionenintensitätssignale von Al^+ und $C_2H_3^+$ bei geöffnetem Abschatter

Der durch die höhere Auflösung resultierende Empfindlichkeitsverlust konnte durch eine Ionenquellenparameteroptimierung kompensiert werden.

Die Möglichkeiten der Apparatur bei erhöhter Auflösung wurden durch die Messung der aus der Literatur³⁹⁾ bekannten Temperaturabhängigkeit des Nickel-Partialdrucks überprüft. Aus der Auftragung von $\ln(I/T)$ gegen $1/T$ erhält man die in Abb. 4.4 gezeigte Abhängigkeit. Durch Auswertung dieser erhält man für die Sublimationsenthalpie von Nickel 421.5 kJ/mol bei einer mittleren Temperatur von 1394 K. Mit den in der Literatur³⁹⁾ angegebenen Enthalpieinkrementen läßt sich diese bei Standardbedingungen zu $\Delta_{\text{sub}}H(298.15 \text{ K}) = 429.7 \pm 1.9 \text{ kJ/mol}$ berechnen. Der angegebene Fehler bezieht sich auf die Standardabweichung. Ein Vergleich mit dem Literaturwert von $430.1 \pm 8.4 \text{ kJ/mol}$ zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Der niedrigste Meßpunkt wurde bei einer Temperatur von 1210 K erhalten und entspricht einem Partialdruck in

der Knudsenzelle von $1.58 \cdot 10^{-6}$ Pa. Hierbei wurden 35 Impulse/s des Ions $^{60}\text{Ni}^+$ gezählt.

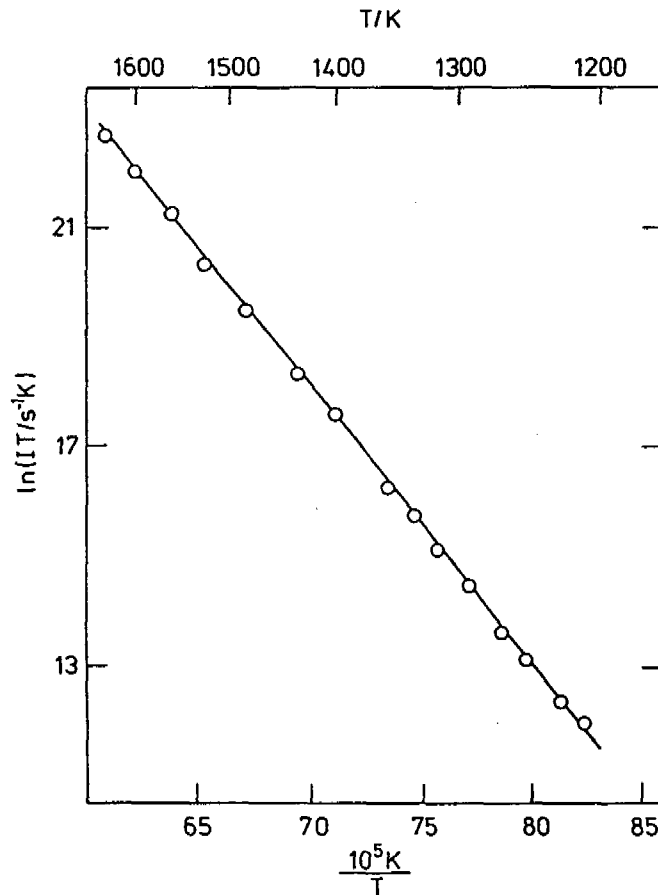
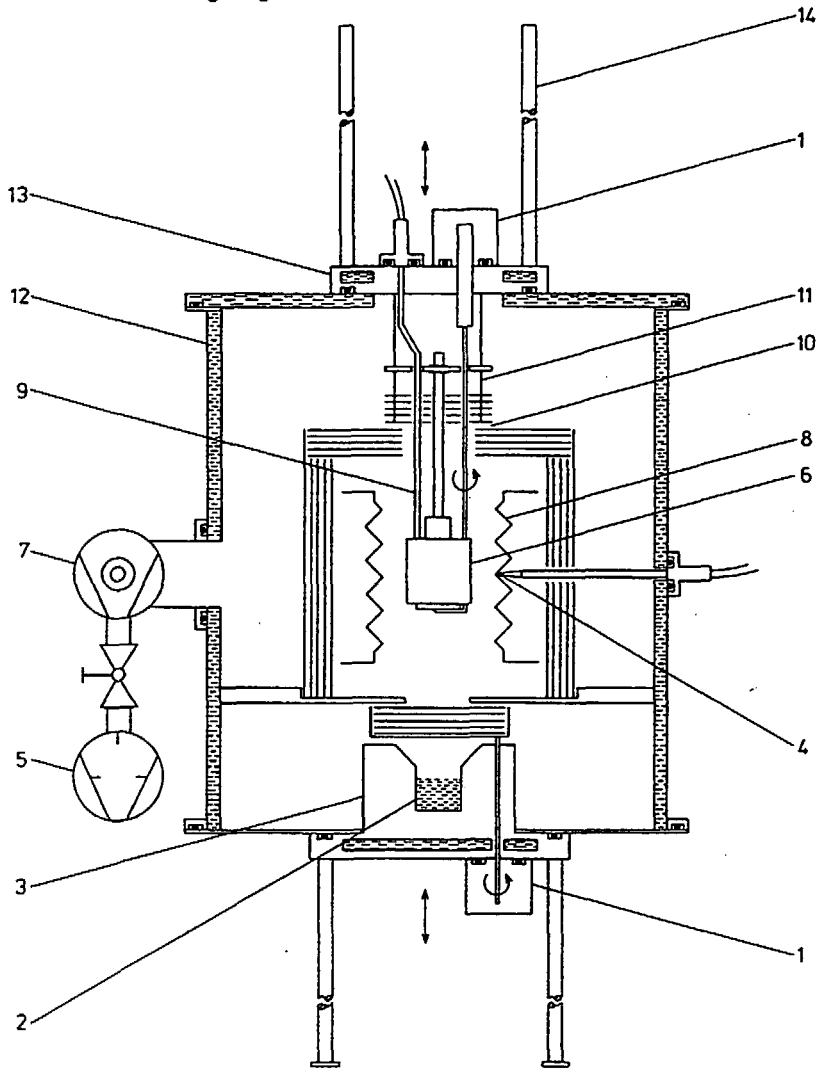


Abb. 4.4: Temperaturabhängigkeit der Nickelverdampfung

4.2. Hochtemperatur-Abschreckuntersuchungen

Um bei hohen Temperaturen Kenntnisse über die in einer Legierung vorliegenden Phasengleichgewichte zu erhalten, muß man versuchen, diese bei einer bestimmten Temperatur "einzufrieren". So kann man Hochtemperatur-Phasengleichgewichte bei Zimmertemperatur durch optische Gefügeuntersuchungen und durch Ermittlung der Elementkonzentrationen in den vorliegenden Phasen bestimmen. Das "Einfrieren" des Gleichgewichtszustandes in festen Legierungen erfolgt durch Glühen bei der gewünschten Temperatur und anschließendem schnellen Abschrecken der Probe in einem Kühlbad.

Zum Glühen und Abschrecken von Legierungsproben stand im Rahmen dieser Arbeit ein Vakuumglühhofen (Typ GLA 2/Q, Fa. Bühler, Bodelshausen) zur Verfügung (Abb. 4.5).



- | | |
|---|-------------------------------------|
| 1. Pneumatik | 9. Thermoelement
(Proben­träger) |
| 2. Kühlmedium (Ga/In) | 10. Abschirmbleche |
| 3. Kupfertiegel | 11. Befestigungsstange |
| 4. Thermoelement für die
Ofensteuerung | 12. Wassergekühlter
Rezipient |
| 5. Vorvakuum­pumpe | 13. Verschlussflansch |
| 6. Proben­träger | 14. Führungsstange |
| 7. Turbomolekularpumpe | |
| 8. Heizelement | |

Abb. 4.5: Schematische Darstellung des Abschreckofens

Er besteht aus einem doppelwandigem wassergekühlten Hochvakuum-rezipienten aus Edelstahl. Die Vorvakuumherzeugung erfolgt mit einer Drehschieberpumpe (D 16 A, Fa. Leybold, Hanau). Diese wird zur Erzeugung des Arbeitsbereichs der seitlich angeflanschten Turbomolekularpumpe (TPH 110, Fa. Pfeiffer, Wiesbaden) verwendet. Der Rezipient ist mit einem Flansch versehen, an dem ein Probenhalter montiert ist. Zentrisch im Kammerboden unter dem Probenhalter befindet sich ein Kupfertiegel zur Aufnahme des Kühlmediums. Der Kupfertiegel kann mit Hilfe von zwei Führungsstangen nach unten abgesenkt werden, um die abgeschreckte Probe zu entnehmen. Als Kühlmedium dient eine eutektische Mischung aus Gallium und Indium ($x(\text{Ga}) = 0.835$), die bei 289 K bereits flüssig ist⁴²⁾. Oberhalb des Tiegels sind 5 Abschirmbleche angebracht, die pneumatisch zur Seite geschwenkt werden können. Die Probenheizung erfolgt über ein Wolfram-Widerstandsheizelement. Um das Heizelement sind 5 Abschirmbleche aus Tantal konzentrisch angeordnet. Zur Temperaturüberwachung ist ein W/Re3, W/Re25 Thermoelement in unmittelbarer Nähe des Heizelements angebracht. Die Temperaturregelung erfolgt mit einem Eurotherm-Steuergerät (818, Fa. Eurotherm, Limburg).

Da der vom Hersteller gelieferte offene Probenträger für die geplanten Untersuchungen nicht geeignet war, wurde ein neuer Probenhalter konstruiert. Um Abdampfverluste zu vermeiden, sollte die Probe in einem möglichst geschlossenen Tiegel gegläut werden. Der aufgrund dieser Anforderungen konstruierte Probenhalter ist in Abb. 4.6 dargestellt. In einem oben geschlossenen Tantalzylinder ist ein Tiegel aus Al_2O_3 verstemmt. Der Zylinder ist mit einer Stange, ebenfalls aus Tantal, am Verschlussdeckel befestigt. Dieser ist durch 5 Hitzeschilde gegen Wärmeabstrahlung geschützt. In den Abschirmblechen sind Bohrungen zur Durchführung der Haltestange, eines Thermoelements und eines Molybdänstabs angebracht. Von unten wird der Tantalzylinder durch eine runde Al_2O_3 -Platte verschlossen. Diese ist durch einen Wolframdraht lose am Zylinder befestigt. Ein längs durch die Zylinderwand geführter rechtwinklig gebogener Molybdänstab fixiert die Keramikplatte an der Unterseite. Mit Hilfe einer am Verschlussdeckel montierten Pneumatik kann der Molybdänstab um ca. 90° gedreht werden. Die Pneumatik wird erst dann ausgelöst, wenn die axialen Abschirmbleche

über dem Kupfertiegel zur Seite geschwenkt sind. Wird der Molybdänstab gedreht, so klappt der Zellenboden auf, und die Probe fällt in das Kühlbad. Ein in den Tantalzylinder eingeführtes Thermoelementpaar (W/Re3, W/Re25, Durchmesser: 0.5 mm, Fa. Engelhard, Langen) dient zur Temperaturmessung im Probenhalter.

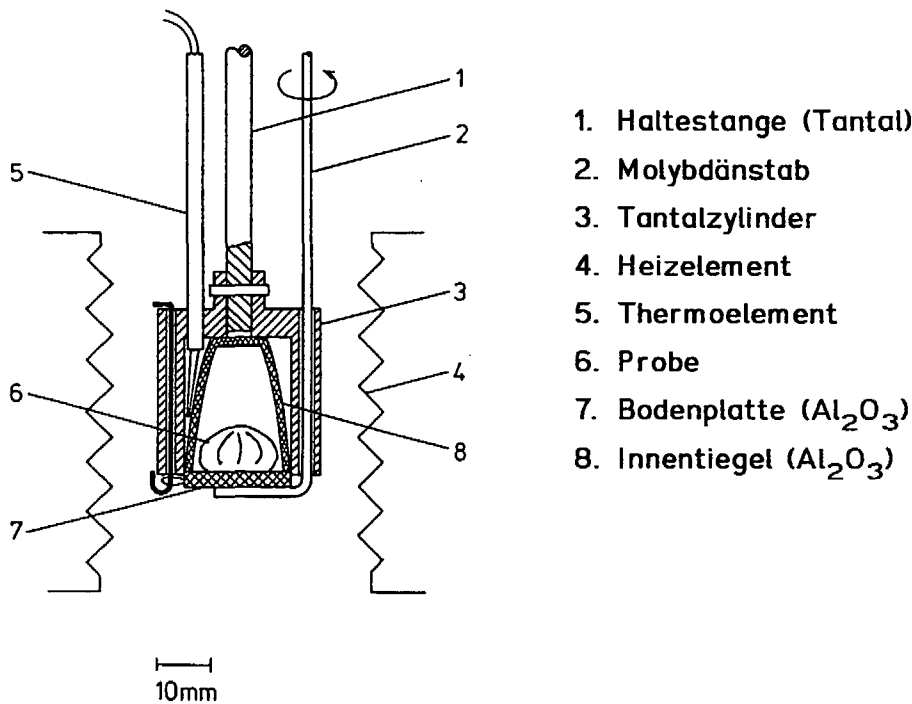


Abb. 4.6: Schematische Darstellung des Probenträgers

Das Thermoelement wird über eine Durchführung im Verschlußdeckel nach außen geführt und mit einem Digitalanzeigegerät verbunden. Dieses wandelt die durch die Temperaturdifferenz im Element entstandene EMK über eine programmierte Linearisierung in eine Temperaturanzeige um. Kalibriert wurde über die Schmelzpunkte von Silber (1234 K), Gold (1336 K) und Nickel (1728 K)^{39,40}. Dazu wurden über eine Durchführung im Deckel zwei mit Al_2O_3 -Keramiken isolierte Wolframdrähte in den Innentiegel geführt. Die Enden der beiden Wolframdrähte wurden mit einem Draht von ca. 10 mm Länge und einem Durchmesser von 1 mm des jeweiligen Elements verbunden. Verwendet wurden hierzu Drähte in der höchsten erhältlichen Reinheitsstufe. Die nach außen

geführten Enden der Wolframdrähte wurden mit einem Widerstandsmeßgerät verbunden. Beim anschließenden langsamen Heizen steigt der Widerstand beim Erreichen der jeweiligen Schmelztemperatur sprunghaft von ca. $0\ \Omega$ auf ∞ an. Hierbei wurde festgestellt, daß eine Korrektur des vom Digitalanzeigegeräts angezeigten Wertes nicht erforderlich war. Der Temperaturmeßfehler wurde aufgrund der Reproduzierbarkeit der Schmelzpunktbestimmungen auf $\pm 5\ \text{K}$ abgeschätzt.

4.3. Hochtemperatur-Differenzthermoanalyse

Zur Ermittlung von Phasenumwandlungstemperaturen in den Legierungen erfolgten in der Abteilung Thermochemie des IWE begleitende Untersuchungen mit der Methode der Hochtemperatur-Differenzthermoanalyse. Hierfür stand eine Anlage (STA 429, Fa. Netzsch, Selb) zur Verfügung. Die Messungen der Legierungsproben erfolgten unter strömendem Schutzgas in Tieglern aus hochreinem Al_2O_3 . Als Schutzgas wurde Helium (99.9999 vol. %) verwendet, das zuvor über auf 500 K erhitzte Kalziumspäne geleitet wurde. Zusätzlich wurden Zirkon- und Tantalbleche als in situ Getter in die heiße Zone des Probenraums eingebracht. Die Probenheizung erfolgte mit einem Tantal-Widerstandsheizelement. Als Bezugssubstanz für die Messungen wurde Platin verwendet. Die Temperatur von Probe und Bezugssubstanz wurde jeweils mit einem Thermoelement (Typ B:Pt/Rh6, Pt/Rh30) gemessen. Die Meßstellen befinden sich in den Böden der Tiegel von Probe und Referenz. Ein Thermoelement (Typ S: Pt, Pt/Rh10) diente zur Temperaturmessung im Probenraum. Die Steuerung der Apparatur sowie die Datenregistrierung erfolgten über eine IEEE-Schnittstelle mit einem Computer (Hewlett-Packard 300/9000). Zur Auswertung der erhaltenen Meßwerte wurde ein Programm der Fa. Netzsch verwendet. Kalibriert wurden die Thermoelemente durch Messen der Schmelzpunkte von Silber (1234 K) und Nickel (1728 K)^{39,40}.

5. Probenherstellung

Die Herstellung der Legierungsproben Al-Ni-X ($X = \text{Co, Fe, Hf}$) erfolgte durch induktives Schmelzen im "kalten Schwebetiegel". Als Ausgangsmaterial wurde im Vakuum entgastest Reinst Nickel (99.997 Gew. %, Société Metallurgique le Nickel-SLN, Paris), Reinst Aluminium (99.999 Gew. %, Vereinigte Aluminiumwerke VAW-Bonn) sowie Hafnium (99.97 Gew. %, 2-3 Gew. % Zr), Eisen (99.9985 Gew. %) und Kobalt (99.9975 Gew. %, jeweils Fa. Johnson Matthey, Royston, Großbritannien) verwendet. Die Einwaage der Proben erfolgte mit einer Genauigkeit von 0.1 mg zu Chargen von je ca. 10 g. Die Legierungsbildung fand im "kalten Schwebetiegel" statt, in dem die Proben induktiv über eine Hochfrequenzspule (300 kHz) erhitzt wurden. Zuvor wurde der Rezipient der Schmelzanlage mehrfach evakuiert und mit Argon (99.9997 Vol. %) gespült. Um eine möglichst große Homogenität der Proben zu gewährleisten, wurden diese 2 - 3 mal gewendet und erneut aufgeschmolzen. Durch Überhitzen der Schmelze entstehende Verwirbelungen tragen hierbei zur Durchmischung bei. Der nach dem Aufschmelzen bestimmte Gewichtsverlust betrug bei allen Proben nicht mehr als jeweils 0.01 Gew. %. Zur Beseitigung von Korninhomogenitäten erfolgte im Anschluß eine Glühung der Legierungen über einen Zeitraum von 5 Tagen bei 1473 K. Hierbei wurde der in Kap. 4.2 beschriebene Vakuumofen verwendet. Die Abkühlung der Proben auf Zimmertemperatur erfolgte im Ofen unter Vakuum durch Unterbrechen des Heizstroms. Der Gewichtsverlust während des Glühprozesses war kleiner als ca. 0.1 Gew. %. Anschließend wurden die Schmelzkugeln mit einer Korundtrennscheibe halbiert. Eine Hälfte wurde mit Hilfe einer Hydraulikpresse zu möglichst kleinen Stücken zerpreßt. Diese wurden für die Untersuchungen mit der Knudsen-effusions-Massenspektrometrie und der Hochtemperatur-Differenzthermoanalyse verwendet. Die zweite Hälfte der Legierungsproben diente zur Durchführung von Abschreckexperimenten.

6. Modellierung der thermodynamischen Eigenschaften von intermetallischen Verbindungen

In intermetallischen Verbindungen ist die Gitterplatzbesetzung der unterschiedlichen Atome alternierend. So besetzen beispielsweise im kubisch flächenzentrierten AuCu_3 die Goldatome die Ecken der Elementarzelle, die Kupferatome die Flächenmitten. Dies gilt strenggenommen nur bei 0 K. Wird die Temperatur erhöht, werden Antistrukturatome erzeugt, d. h., man findet nun auch Goldatome auf den Flächenmitten und Kupferatome auf den Ecken der Elementarzelle. Wird die Temperatur weiter erhöht, so bricht beim Erreichen einer bestimmten Temperatur, der kritischen Temperatur, die Ordnung zusammen. Die Atome sind dann ungeordnet auf allen Gitterplätzen verteilt.

Vor mehr als fünfzig Jahren wurde von Bragg und Williams¹³⁾ ein Modell zur Deutung dieses Phänomens vorgeschlagen. Annahme hierfür ist, daß sich die Gitterenergie einer Verbindung nur aus der Summe von paarweisen Wechselwirkungen benachbarter Atome im Gitter zusammensetzt. Weiterhin wird angenommen, daß die Verteilung der Atome und Antistrukturatome auf den unterschiedlichen Teilgittern statistisch erfolgt.

Eine geordnete Verteilung der Atome im Gitter ist immer dann zu erwarten, wenn die anziehenden Kräfte zwischen den unterschiedlichen Atomen größer sind als die zwischen gleichen Atomen (vgl. Kap. 1, S. 5). Mit diesem Modell konnte gezeigt werden, daß bei tiefen Temperaturen eine geordnete Verteilung der Atome gegenüber der ungeordneten energetisch bevorzugt wird, da hier eine größere Anzahl an Nächstnachbarpaaren aus unterschiedlichen Atomen vorliegt. Bei hohen Temperaturen begünstigt dagegen eine Zunahme der Entropie die ungeordnete Verteilung.

Obwohl die Annahmen des Bragg-Williamsschen Modells in sich einen Widerspruch darstellen, denn beim Auftreten von unterschiedlich starken Wechselwirkungen kann keine statistische Verteilung angenommen werden, findet diese Näherung in einer Vielzahl thermodynamischer Modelle

Verwendung. So bildet sie beispielsweise die Grundlage des "Compound Energy"-Modells^{43,44)}, mit dem Phasendiagramme von Systemen berechnet werden können, in denen geordnete Mischphasen auftreten.

Ein Modell zur Beschreibung von Ordnungsphänomenen in geordneten festen Lösungen, das ebenfalls die Bragg-Williamsschen Näherung beinhaltet, wurde 1992 von Oates und Wenzl^{45,46)} vorgestellt. Hiermit können auch Lösungen beschrieben werden, bei denen die verschiedenen Atome im Gitter unterschiedliche Koordinationszahlen besitzen. Anwendbar ist dieses Modell auf geordnete Verbindungen, deren Gitter durch zwei Teilgitter beschrieben werden können. So kann beispielsweise die kubisch raumzentrierte Struktur durch zwei sich durchdringende kubisch primitive Teilgitter beschrieben werden, die um die Hälfte der Raumdiagonalen ineinander versetzt sind.

Der Anteil f^i eines Teilgitters i am Gesamtgitter beträgt allgemein:

$$f^i = N^i / N \quad (32)$$

N^i = Anzahl der Gitterplätze im Teilgitter i

N = Anzahl der Gitterplätze in allen Teilgittern

Die unterschiedlichen Atome in den Teilgittern werden als Teilgitterspezies bezeichnet. Die Teilgitterkonzentration p^i einer Atomsorte P in dem Teilgitter i beträgt nach Gleichung (33):

$$p^i = N_{Pi} / N^i \quad (33)$$

N_{Pi} = Anzahl der Atome P im Teilgitter i

Zur Berechnung des Gleichgewichtszustands im betrachteten System werden für die unterschiedlichen Atome in den Teilgittern chemische Potentiale definiert. So ist das chemische Potential μ_{Pi} eines Atoms P im Teilgitter i durch die folgende Gleichung definiert:

$$\mu_{Pi} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_{Pi}} \right)_{T, p, N_j} \quad (34)$$

N_j = Anzahl der Teilgitterspezies $\neq P^i$

Wendet man das Modell auf ein System mit zwei Teilgittern (α , β) und zwei unterschiedlichen Atomen (A, B) an, so sind die Teilgitterspezies A^α , A^β , B^α und B^β .

In einem geschlossenen System sind die Stoffmengen der Teilgitterspezies auf den Teilgittern durch die Beziehungen (35) - (37) miteinander verknüpft.

$$N_{A^\alpha} + N_{B^\alpha} - (N_{A^\beta} + N_{B^\beta}) = 0 \quad (35)$$

$$N_A - N_{A^\alpha} - N_{A^\beta} = 0 \quad (36)$$

$$N_B - N_{B^\alpha} - N_{B^\beta} = 0 \quad (37)$$

Die freie Enthalpie des Systems ist gleich der Summe aus den Produkten der Teilgitterpotentiale und den jeweiligen Stoffmengen der Teilgitterspezies:

$$G = \sum_{P,i} N_{Pi} \mu_{Pi} \quad (38)$$

Das Minimum der freien Enthalpie erhält man durch Gleichsetzen der Ableitung von G mit Null. Da die Variablen, d. h. die Teilgitterspezies, wegen der Gleichungen (35) - (37) nicht unabhängig voneinander variiert werden können, muß zur Ableitung von G die Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren angewendet werden. Durch Eliminieren der Lagrangeschen Multiplikatoren resultiert Gleichung (39) als Bedingung für das Minimum der freien Enthalpie im System.

$$\mu_{A^\alpha} + \mu_{B^\beta} = \mu_{A^\beta} + \mu_{B^\alpha} \quad (39)$$

Die obengenannten Beziehungen sind unabhängig von der Methode, die chemischen Potentiale der Teilgitterspezies zu berechnen, gültig.

Wählt man die Bragg-Williamssche Näherung, kann die Mischungsenergie $\Delta_{\text{mix}} U$ aus der Summe aller paarweisen Nächstnachbarwechselwirkungen im System berechnet werden. Da das Gitter in dem verwendeten Modell starr ist, gilt:

$$\Delta_{\text{mix}} V = 0, \quad \Delta_{\text{mix}} U = \Delta_{\text{mix}} H \quad (40)$$

Die Mischungsentropie wird durch eine ideale Mischung der Atome und Antistrukturatome auf den unterschiedlichen Teilgittern beschrieben.

Die Mischungsenergie $\Delta_{\text{mix}}U$ wird nach Oates und Wenzl^(45,46) mit der Gleichung (41) berechnet und hat die reinen Komponenten A und B als Bezugszustand, wobei diese in der gleichen Struktur wie die Verbindung AB vorliegen.

$$\Delta_{\text{mix}}U = f^{\alpha} f^{\beta} (a^{\alpha} b^{\beta} + a^{\beta} b^{\alpha}) \Omega_{AB} \quad (41)$$

a^{α} = Konzentration von A auf dem Teilgitter α

a^{β} = Konzentration von A auf dem Teilgitter β

b^{α} = Konzentration von B auf dem Teilgitter α

b^{β} = Konzentration von B auf dem Teilgitter β

Ω_{AB} = Wechselwirkungsparameter von A und B

Der Wechselwirkungsparameter Ω_{AB} ist durch Gleichung (42) definiert.

$$\Omega_{AB} = 2 N z V_{AB} \quad (42)$$

z = Anzahl der nächsten Nachbarn im Teilgitter β von einem Atom im Teilgitter α und umgekehrt

V_{AB} = Paarwechselwirkungsenergie der Atome A und B

Die Paarwechselwirkungsenergie ist definiert als die Abweichung der Paarbindungsenergie ε_{AB} vom arithmetischen Mittel der Paarbindungsenergien ε_{AA} und ε_{BB} .

$$V_{AB} = \varepsilon_{AB} - 1/2 (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \quad (43)$$

Explizite Ausdrücke für die chemischen Potentiale der Teilgitterspezies werden erhalten, indem man $\Delta_{\text{mix}}U$ (Gl. 41) nach P^i ableitet und mit der partiellen Mischungsentropie der Teilgitterspezies P^i kombiniert. Damit folgt für die chemischen Potentiale μ_{Pi} der Teilgitterspezies in der Verbindung AB:

$$\mu_{A\alpha} = \mu_{A\alpha}^O + f^\beta b^\beta \Omega_{AB} - \Delta_{\text{mix}} U + RT \ln a^\alpha \quad (44)$$

$$\mu_{A\beta} = \mu_{A\beta}^O + f^\alpha b^\alpha \Omega_{AB} - \Delta_{\text{mix}} U + RT \ln a^\beta \quad (45)$$

$$\mu_{B\alpha} = \mu_{B\alpha}^O + f^\beta a^\beta \Omega_{AB} - \Delta_{\text{mix}} U + RT \ln b^\alpha \quad (46)$$

$$\mu_{B\beta} = \mu_{B\beta}^O + f^\alpha a^\alpha \Omega_{AB} - \Delta_{\text{mix}} U + RT \ln b^\beta \quad (47)$$

$$\text{mit: } \mu_{A\alpha}^O = \mu_{A\beta}^O = \mu_A^O \text{ und } \mu_{B\alpha}^O = \mu_{B\beta}^O = \mu_B^O$$

Die chemischen Potentiale μ_A^O und μ_B^O beziehen sich auf die reinen Komponenten A und B mit der gleichen Struktur, die auch in der Verbindung vorliegt.

Das chemische Potential der Komponente P in der Verbindung AB ist dann:

$$\mu_P = \sum_i f^i \mu_{Pi} \quad (48)$$

Dieses Modell wurde bisher nur zur Berechnung der thermodynamischen Mischungsgrößen von Legierungen verwendet, die durch zwei Teilgitter beschrieben werden können⁴⁶⁾.

Bei der Erweiterung des Modells auf Systeme, die mit mehr als zwei Teilgittern beschrieben werden müssen, setzt sich die Mischungsenergie des Systems $\Delta_{\text{mix}} U$ aus der Summe der Mischungsenergien aller möglichen Teilgitterkombinationen zusammen. So ist beispielsweise die Mischungsenergie $\Delta_{\text{mix}} U$ eines Systems, das durch drei Teilgitter (α , β , γ) beschrieben wird, nach Gleichung (49):

$$\Delta_{\text{mix}} U = \Delta_{\text{mix}} U^{\alpha,\beta} + \Delta_{\text{mix}} U^{\alpha,\gamma} + \Delta_{\text{mix}} U^{\beta,\gamma} \quad (49)$$

Um die Mischungsenergie $\Delta_{\text{mix}} U$ eines Systems, das durch mehr als zwei Teilgitter beschrieben wird, mit der von Oates und Wenzl⁴⁵⁾ hergeleiteten Gleichung (41) zu berechnen, muß die Anzahl der möglichen Teilgitterkombinationen berücksichtigt werden. Dies gelingt, indem man die einzelnen Terme zur Berechnung der Mischungsenergie mit dem Faktor $1/(f^i + f^j)$ korrigiert.

Die Mischungsenergie $\Delta_{\text{mix}}U$ kann dann allgemein für beliebig viele Teilgitter und Komponenten durch die Gleichung (50) berechnet werden.

$$\Delta U_{\text{mix}} = \sum_{\substack{i \neq j \\ P \neq Q}} \frac{f^i f^j}{f^i + f^j} (P^i Q^j + P^j Q^i) \Omega_{PQ} \quad (50)$$

Betrachtet man ein System, das durch nur zwei Teilgitter beschrieben wird, so ist die Summe der Teilgitteranteile f^i und f^j im Nenner gleich Eins, und die Gleichung (50) entspricht Gleichung (41).

7. Thermodynamische Untersuchungen an Legierungen des Systems Aluminium-Hafnium-Nickel

7.1. Einführende Betrachtung des Systems Aluminium-Hafnium-Nickel

Im nickelreichen Teil des Dreistoffsystems Al-Hf-Ni treten neben der γ -, der γ' - und der β -Phase aus dem binären Randsystem Al-Ni die intermetallischen Verbindungen Ni_5Hf (γ_1 -Phase, C15_b -Struktur) und Ni_7Hf_2 (η_1 -Phase, Ni_7Zr_2 -Typ) aus dem Zweistoffsystem Hf-Ni auf. Darüber hinaus existieren in diesem Bereich die Schmelze (L) und die ternäre Verbindung Ni_2HfAl (H-Phase, L2_1 -Struktur). Der in Abb. 7.1 dargestellte isotherme Schnitt bei 1473 K wurde von Nash und West^{47,48)} ermittelt. Die von den Autoren verwendete Bezeichnung der unterschiedlichen Phasen wurde in dieser Arbeit beibehalten. Zusätzlich sind in dieser Abbildung die Zusammensetzungen der untersuchten Legierungen eingetragen.

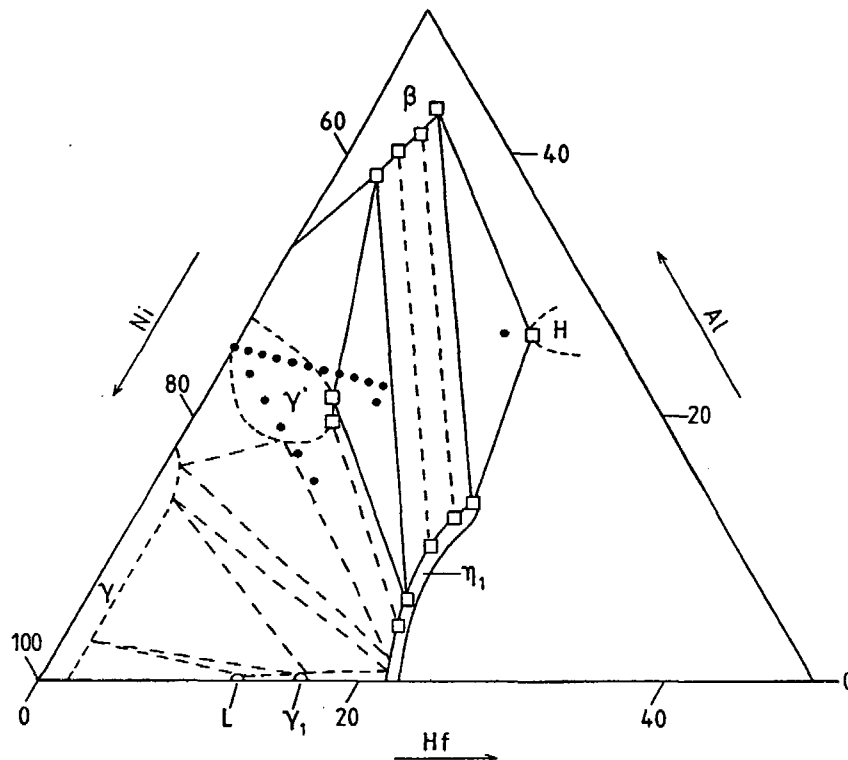


Abb. 7.1: Isothermer Schnitt im nickelreichen Teil des Systems Aluminium-Hafnium-Nickel bei 1473 K ^{47,48)} und die Zusammensetzungen der untersuchten Legierungen

Die Lage der Dreiphasengleichgewichte von γ' -, β -, und η_1 -Phase sowie β -, η_1 - und H-Phase wurde von Nash und West durch Analyse der in ausgelagerten und abgeschreckten Legierungen auftretenden Phasen bestimmt. Ebenso wurde die Lage von zwei Konoden im Zweiphasengebiet von η_1 - und β -Phase und einer Konode im Zweiphasengebiet von γ' - und η_1 -Phase erhalten. Die verbleibenden Phasengleichgewichte wurden von den Autoren mit Hilfe des von ihnen ebenfalls bestimmten isothermen Schnitts bei 1273 K extrapoliert. Die maximale Löslichkeit von Hafnium in AlNi_3 beträgt demnach ca. 8 at % .

Dieser Befund stimmt mit den Resultaten von Ochiai et al.⁴⁹⁾ überein, die für die maximale Ausdehnung der γ' -Phase entlang des Konzentrations-schnitts $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ einen Hafniumgehalt von ca. 7 at % ermittelten.

7.2. Vorbemerkung zu den thermodynamischen Untersuchungen an Legierungen des Systems Aluminium-Hafnium-Nickel

Die Reinheit des zur Probenpräparation verwendeten Hafniums ist in Kap. 5 beschrieben. Es enthielt nach Angaben der Herstellerfirma ca. 3 Gew. % Zirkonium. Hafnium mit einem geringeren Zirkoniumgehalt ist im Handel nicht zu erhalten. Bei der Einwaage der Proben wurde der Zirkoniumgehalt jedoch nicht berücksichtigt. Die korrekte Stöchiometrie der Legierungen beträgt demnach nicht $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$ und $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$, sondern

$$\begin{aligned} & [(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x]_y \text{Zr}_{0.03xyz} \quad \text{und} \\ & (\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75})_y \text{Zr}_{0.03xyz} \quad , \text{ wobei} \\ & z = M_{\text{Hf}}/M_{\text{Zr}} \quad \text{und} \quad y = [1 + 0.03x(z - 1)]^{-1} \quad \text{ist.} \end{aligned}$$

Dies hat zur Folge, daß z. B. die genaue Zusammensetzung einer Probe der nominellen Formel $\text{Al}_{0.15}\text{Hf}_{0.10}\text{Ni}_{0.75}$ den folgenden Elementgehalten entspricht:

$$x_{\text{Al}} = 0.1496, \quad x_{\text{Hf}} = 0.0997, \quad x_{\text{Ni}} = 0.7478, \quad x_{\text{Zr}} = 0.0029 .$$

Wie man an den Molenbrüchen erkennt, ist die Abweichung von den angegebenen Zusammensetzungen sehr gering.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in Kapitel 7 die Zusammensetzungen ohne Korrektur weiterverwendet. Bei der Diskussion der erhaltenen thermodynamischen Daten werden jedoch die Abweichungen von der Stöchiometrie und die Anwesenheit des Zirkoniums im System berücksichtigt.

Es sei angemerkt, daß auch Nash und West ⁴⁷⁾ Hafnium mit einem Zirkoniumgehalt von ca. 3 Gew. % für ihre Untersuchungen verwendet haben.

7.3. Durchführung der Messungen

7.3.1. Phasenuntersuchungen an abgeschreckten Legierungsproben

Zur Bestätigung und Ergänzung der in der Literatur^{47,48)} beschriebenen Phasengrenzen bei 1473 K wurden Legierungsproben in ganzen Stücken von ca. 2.5 g der Zusammensetzung $\text{Al}_{0.21} \text{Hf}_{0.10} \text{Ni}_{0.69}$, $\text{Al}_{0.25-x} \text{Hf}_x \text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0.06, 0.08, 0.10$) und $\text{Al}_{0.26} \text{Hf}_{0.16} \text{Ni}_{0.58}$ in dem in Kap. 4. 2 beschriebenen Ofen für 5 Tage bei 1473 K geglüht und anschließend in dem unter der Heizzone des Ofens befindlichen Gallium/Indium-Bad abgeschreckt (vgl. Abb. 4.5). Für die nachfolgende Phasenanalyse mit der Elektronenstrahlmikrosonde und dem Rasterelektronenmikroskop (REM/EDS) wurden von diesen Proben Schliffe präpariert.

7.3.2. Hochtemperatur-Differenzthermoanalyse

Mit der in Kap. 4.3 beschriebenen Hochtemperatur-Differenzthermoanalyseapparatur wurden 10 Legierungen der Zusammensetzung $(\text{AlNi}_3)_{1-x} \text{Hf}_x$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.052, 0.06, 0.07, 0.08,$

0.089, 0.10) und 5 Legierungen der Zusammensetzung $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$) in einem Temperaturbereich von 1323 bis 1723 K untersucht. Die Einwaage der zuvor zerkleinerten Proben betrug bei allen Messungen ca. 0.8 g. Als Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten wurden für die Legierungen der Zusammensetzung $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$ 10, 5 und 2 K/min gewählt, für die Legierungen der Zusammensetzung $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ 5, 2 und 1 K/min. Im Anschluß an den letzten Abkühlzyklus wurden die Proben in der Apparatur durch Abschalten des Heizstroms auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$ ($x = 0.01, 0.03, 0.08$) und $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0.04, 0.10$) wurden metallographisch untersucht.

7.3.3. Dampfdruckmessungen über Legierungen des Systems Aluminium-Hafnium-Nickel

Über den Legierungen der Zusammensetzung $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.052, 0.07, 0.089, 0.10$) und $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$) wurden die Dampfdrücke von Aluminium und Nickel in einem Temperaturbereich von ca. 1370 bis 1650 K bestimmt. Dazu wurden die Intensitäten der Ionen $^{27}\text{Al}^+$ und $^{58}\text{Ni}^+$ bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Der Ionennachweis erfolgte mit Hilfe des Sekundärelektronenvervielfachers und der Ionenzählkette, so daß der Umrechnungsfaktor (s. Kap. 3.2) für Aluminium und Nickel bei jeder Messung bestimmt werden konnte.

Die für diese Untersuchungen verwendete Knudsenzelle und die Knudsenzellenauskleidung sind in Kap. 4.1 beschrieben. Bei allen Messungen wurden die folgenden Geräteparameter (vgl. Kap. 3.1) verwendet:

$$\begin{aligned} I_{e-} &= 0.5 \text{ mA} & , & \quad U_{e-} = 70 \text{ V} \\ m/\Delta m &= 115 & , & \quad U_B = 5 \text{ kV} \end{aligned}$$

Die Einwaage der fein zerkleinerten Proben in die Knudsenzelle betrug ca. 0.8 g.

Vor und nach jeder Messung erfolgte eine Druckkalibrierung mit Nickel. Hierbei wurde das gleiche Material benutzt, das auch zur Probenpräparation (vgl. Kap. 5) verwendet wurde.

7.4. Ergebnisse

7.4.1. Beiträge zum Zustandsdiagramm des Systems Aluminium-Hafnium-Nickel

Die Gefügebilder der über 5 Tage bei 1473 K ausgelagerten und danach abgeschreckten Legierungsproben sind in den Abbildungen 7.2 – 7.6 gezeigt. Die Kontrastierung der vorliegenden Phasen erfolgte durch Gasionen-ätzen⁵⁰⁾ (Fe-Kathode, O₂-Druck: 30 Pa, 240 s).

In den Legierungen der Zusammensetzung $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$, $x = 0.06$ (Abb. 7.2), $x = 0.08$ (Abb. 7.3) und $x = 0.10$ (Abb. 7.4) treten zwei verschiedene Phasen auf. Die Gefüge der Legierungen der Zusammensetzung $\text{Al}_{0.21}\text{Hf}_{0.10}\text{Ni}_{0.69}$ (Abb. 7.5) und $\text{Al}_{0.26}\text{Hf}_{0.16}\text{Ni}_{0.58}$ (Abb. 7.6) zeigen drei Phasen. Die Identifizierung der einzelnen Phasen und die quantitative Analyse der Phasenkomponenten Aluminium, Hafnium, Nickel und Zirkonium erfolgte in allen Legierungen außer der Legierung $\text{Al}_{0.19}\text{Hf}_{0.06}\text{Ni}_{0.75}$ mit Hilfe einer Elektronenstrahlmikrosonde. In der letztgenannten Probe wurden die Phasengehalte durch eine EDS-Analyse ermittelt. Bei den Analysen erfolgten mehrere Messungen an willkürlich ausgewählten Bereichen in der Matrix und den Ausscheidungen.

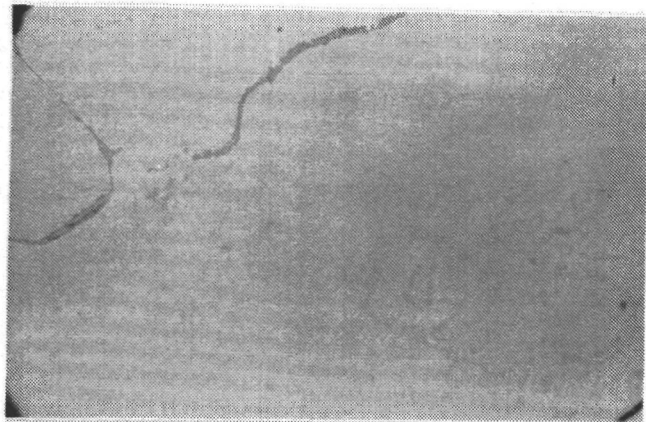
Abb. 7.2:

Gefüge der Legierung



hell: γ' -Phase

dunkel: η_1 -Phase

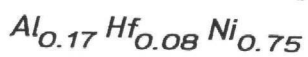


100 μm

Die dunklen fadenförmigen "Ausscheidungen" zeigen Risse in der Probe an, die durch den Abschreckvorgang verursacht wurden und mit dem Kühlmedium Gallium/Indium gefüllt sind.

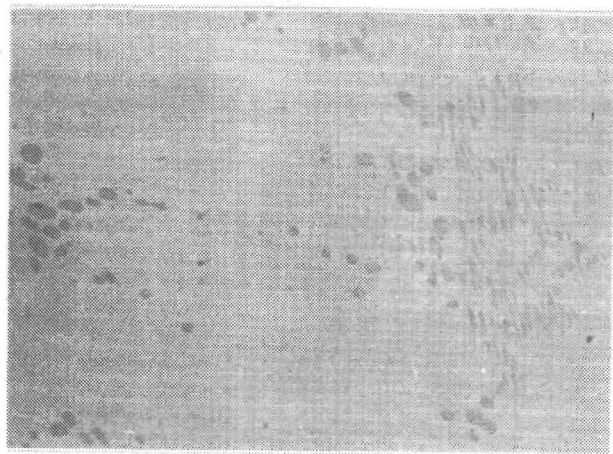
Abb. 7.3:

Gefüge der Legierung



hell: γ' -Phase

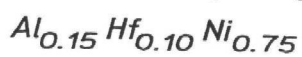
dunkel: η_1 -Phase



50 μm

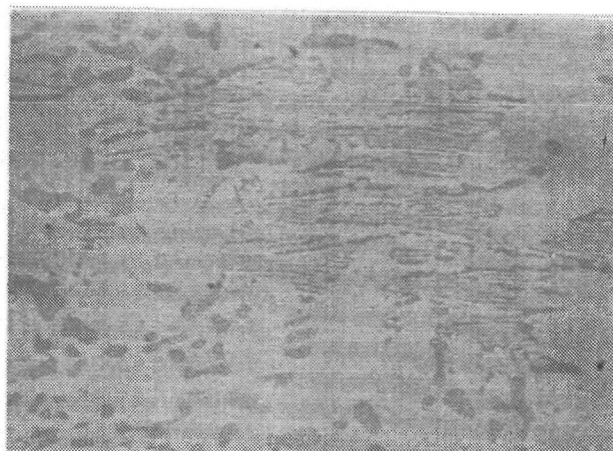
Abb. 7.4:

Gefüge der Legierung



hell: γ' -Phase

dunkel: η_1 -Phase



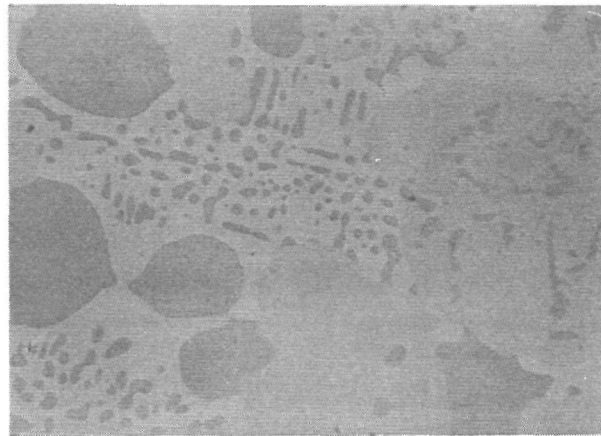
50 μm

Abb. 7.5:
Gefüge der Legierung
 $\text{Al}_{0.21}\text{Ni}_{0.69}\text{Hf}_{0.10}$
hell: β -Phase
grau: γ' -Phase
dunkel: η_1 -Phase



25 μm

Abb. 7.6:
Gefüge der Legierung
 $\text{Al}_{0.26}\text{Hf}_{0.16}\text{Ni}_{0.58}$
hell: β -Phase
grau: η -Phase
dunkel: η_1 -Phase



50 μm

In Tabelle 7.1 sind die in den Legierungen auftretenden Phasen sowie deren Zusammensetzung angegeben.

Tab. 7.1: Zusammensetzungen der in den Legierungen bei 1473 K im Gleichgewicht vorliegenden Phasen

Legierung	Zusammensetzung (at. %)				
	Phase	Al	Hf	Ni	Zr
Al _{0.17} Hf _{0.08} Ni _{0.75}					
	γ'	16.7 ± 0.5	7.0 ± 0.1	75.9 ± 0.6	0.4
	η ₁	1.4 ± 0.2	18.7 ± 0.1	77.3 ± 0.4	2.6 ± 0.2

Legierung	Zusammensetzung (at. %)				
	Phase	Al	Hf	Ni	Zr
Al _{0.15} Hf _{0.10} Ni _{0.75}					
	γ'	17.0 ± 0.9	7.6 ± 0.1	75.1 ± 1.1	0.3
	η ₁	2.0 ± 0.2	19.2 ± 0.5	76.8 ± 0.6	2.0 ± 0.2
Al _{0.21} Ni _{0.69} Hf _{0.10}					
	γ'	19.7 ± 0.2	7.6 ± 0.1	72.5 ± 0.2	0.2
	η ₁	5.1 ± 0.1	20.2 ± 0.3	73.2 ± 0.4	1.5 ± 0.1
	β	37.3 ± 0.4	1.7 ± 0.1	60.9 ± 0.4	0.1
Al _{0.26} Hf _{0.16} Ni _{0.58}					
	η ₁	12.4 ± 0.1	19.8 ± 0.3	66.1 ± 0.2	1.7 ± 0.2
	β	42.2 ± 0.2	3.6 ± 0.1	54.1 ± 0.2	0.1 ± 0.1
	H	25.8 ± 0.2	17.5 ± 0.2	55.6 ± 0.1	1.1 ± 0.1

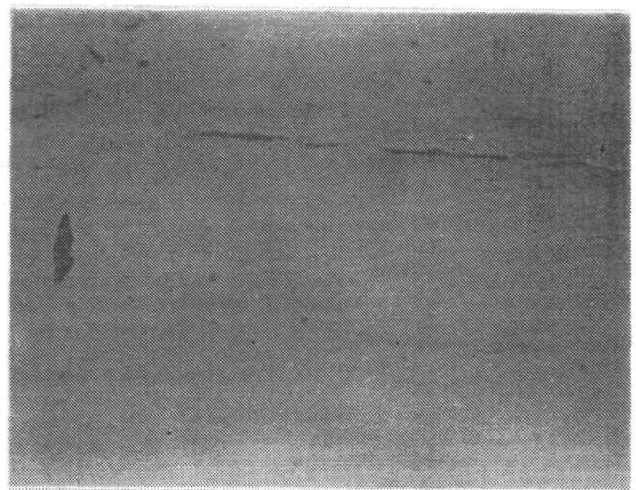
In Tab. 7.1 sind die aus den unterschiedlichen Analysen resultierenden Mittelwerte mit den zugehörigen Standardabweichungen angegeben. Sie zeigen, daß die geglühten und abgeschreckten Proben homogen vorlagen.

Die für die Dreiphasengleichgewichte von γ' -, β - und η_1 - sowie η_1 -, β - und H-Phase bestimmten Zusammensetzungen stimmen mit den von Nash und West^{47,48)} bei 1473 K experimentell ermittelten Werten im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Ebenso wird die maximale Löslichkeit des Hafniums von ca. 8 at. % in der γ' -Phase bestätigt. Im Widerspruch hierzu steht der Befund, daß in der abgeschreckten Legierung mit einem Hafniumgehalt von $x = 0.06$ bereits zwei Phasen vorliegen. Die Analyse der Matrix im Bereich von ca. 50 μm um die Ausscheidungen zeigte einen Konzentrationsgradienten für die Elemente Hafnium und Zirkonium. Offensichtlich ist in dieser Legierung der Gleichgewichtszustand noch nicht vollständig eingestellt. Wäre dieser erreicht, so sollte die Legierung in Übereinstimmung mit den ermittelten Phasengrenzen der γ' -Phase (s. Tab. 7.1) einphasig vorliegen.

Vor der Interpretation der erhaltenen DTA-Diagramme erfolgt eine Gefügeanalyse der in der DTA-Apparatur erstarrten Legierungsproben, um Hinweise über den Kristallisationsprozeß während des Abkühlens zu erhalten. Dies ermöglicht zusammen mit dem isothermen Schnitt bei 1473 K eine Zuordnung der beobachteten Umwandlungsreaktionen. Die Abbildungen 7.7 - 7.10 zeigen Schliffbilder von Legierungen der Zusammensetzung $(\text{AlNi}_3)_{1-x} \text{Hf}_x$ $x = 0.01$ (Abb. 7.7), $x = 0.03$ (Abb. 7.8) und $x = 0.08$ (Abb. 7.9 und 7.10).

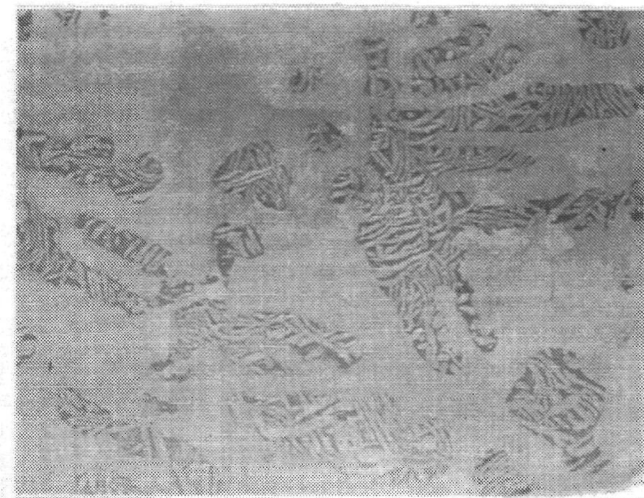
Die Kontrastierung der vorliegenden Phasen und deren Analyse erfolgte wie bei der Untersuchung der abgeschreckten Legierungsproben.

Abb. 7.7:
Gefüge der Legierung
 $(\text{AlNi}_3)_{0.99} \text{Hf}_{0.01}$
hell: γ' -Phase
dunkel: β -Phase



200 μm

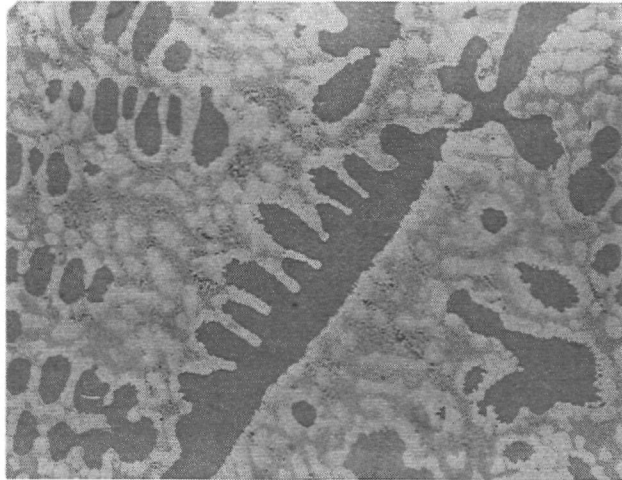
Abb. 7.8:
Gefüge der Legierung
 $(\text{AlNi}_3)_{0.97} \text{Hf}_{0.03}$
hell: γ' -Phase
dunkel: β -Phase



200 μm

Die dendritische Form der β -Ausscheidungen in Abb. 7.8 weist auf eine primäre Kristallisation dieser Phase aus der Schmelze hin. Sie wandelt sich bei abnehmender Temperatur in die γ' -Phase um, da die Dendriten zum Teil zerfallen sind.

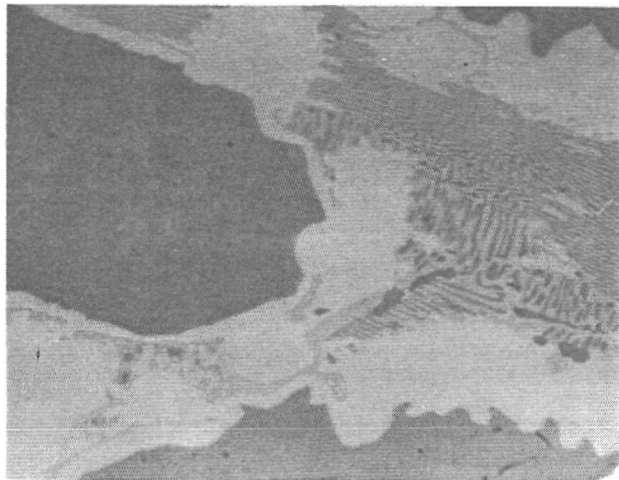
Abb. 7.9:
Gefüge der Legierung
 $(\text{AlNi}_3)_{0.92} \text{Hf}_{0.08}$
hell: γ' -Phase
grau: η_1 -Phase
dunkel: β -Phase



200 μm

Zwischen den Ausscheidungen von γ' - und β -Phase in Abb. 7.9 liegt ein feines ternäres Eutektikum vor. Abb. 7.10 zeigt einen solchen Bereich vergrößert.

Abb. 7.10:
Gefüge der Legierung
 $(\text{AlNi}_3)_{0.92} \text{Hf}_{0.08}$
hell: γ' -Phase
grau: η_1 -Phase
dunkel: β -Phase



20 μm

Anhand der Schliffbilder können wir auf den Erstarrungsprozeß der Legierungen im untersuchten Konzentrationsbereich schließen. Aus allen Legierungen scheidet sich beim Abkühlen der Schmelze primär die β -Phase aus. Mit abnehmender Temperatur erreicht die Schmelze eine eutektische

Rinne. Hier kristallisieren β - und γ' -Phase. Ist der Hafniumgehalt in den Legierungen kleiner als $x = 0.06$, so wird die gesamte Schmelze verbraucht. Mit abnehmender Temperatur vollzieht sich eine Umwandlung der β - in die γ' -Phase. In Legierungen mit einer Hafniumkonzentration von $x = 0.06 - 0.10$ erreicht der Zustandspunkt der Restschmelze, bevor diese verbraucht ist, den ternären eutektischen Punkt E und erstarrt zu γ' , β und η_1 . Zur Verdeutlichung des Erstarrungsvorgangs ist in Abb.7.11 ein Bereich der Liquidusprojektion des Systems Aluminium-Hafnium-Nickel gezeigt. Dieser enthält neben dem eutektischen Punkt e und dem peritektischen Punkt p des Systems Aluminium-Nickel die Eutektikalen zwischen den Liquidusflächen von β - und η_1 -Phase sowie γ' - und η_1 -Phase und den ternären eutektischen Punkt E. Zusätzlich sind in Abb.7.11 die Zustandspunkte der untersuchten Legierungen eingetragen.

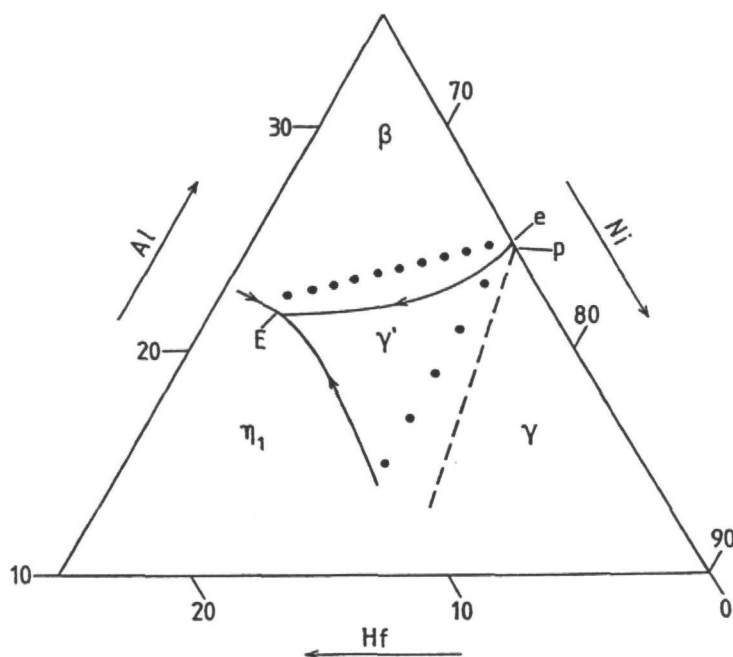
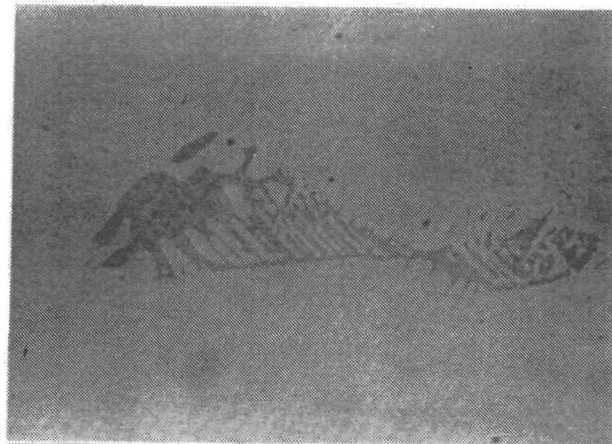


Abb. 7.11: Liquidusprojektion des Systems Aluminium-Hafnium-Nickel im Bereich der γ' -Phase und die Zustandspunkte der untersuchten Legierungen

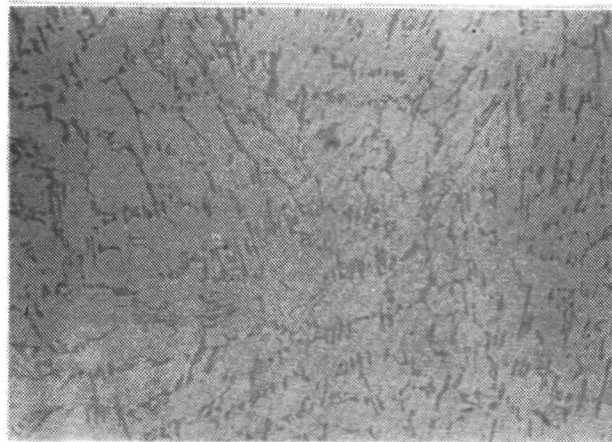
Die Schlifffbilder der in der DTA-Apparatur abgekühlten Legierungen $\text{Al}_{0.21}\text{Hf}_{0.04}\text{Ni}_{0.75}$ (Abb. 7.12) und $\text{Al}_{0.15}\text{Hf}_{0.10}\text{Ni}_{0.75}$ (Abb. 7.13) zeigen eutektische Bereiche von γ' - und η_1 -Phase in einer Matrix der γ' -Phase.

Abb. 7.12:
Gefüge der Legierung
 $\text{Al}_{0.21}\text{Hf}_{0.04}\text{Ni}_{0.75}$
hell: γ' -Phase
dunkel: η_1 -Phase



20 μm

Abb. 7.13:
Gefüge der Legierung
 $\text{Al}_{0.15}\text{Hf}_{0.10}\text{Ni}_{0.75}$
hell: γ' -Phase
dunkel: η_1 -Phase



100 μm

Die Analyse der Schlifffbilder zeigt, daß beim Abkühlen der Legierungen aus der Schmelze primär die γ' -Phase kristallisiert. Die fortschreitende Abkühlung führt zu einer eutektischen Reaktion, bei der die Restschmelze zu γ' - und η_1 erstarrt (vgl. Abb. 7.11).

Die zu den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.089$) gehörenden DTA-Diagramme Abb. 7.14 wurden beim Aufheizen der Proben mit einer Heizrate von 2 K/min erhalten. Alle Diagramme zeigen, daß mehrere endotherme Reaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen stattfinden. Legierungen mit einem Hafniumgehalt bis $x = 0.04$ weisen ein mit steigender Temperatur zunächst leicht ansteigendes ΔT -Signal auf. Dieses überlagert ein bei höherer Temperatur auftretendes zweites endothermes Signal. Die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$ ($x = 0.06, 0.08, 0.089$) ergeben beim Aufheizen ein drittes ΔT -Signal, das in allen Legierungen bei der gleichen Temperatur auftritt und dessen Intensität mit zunehmendem Hafniumgehalt ebenfalls zunimmt.

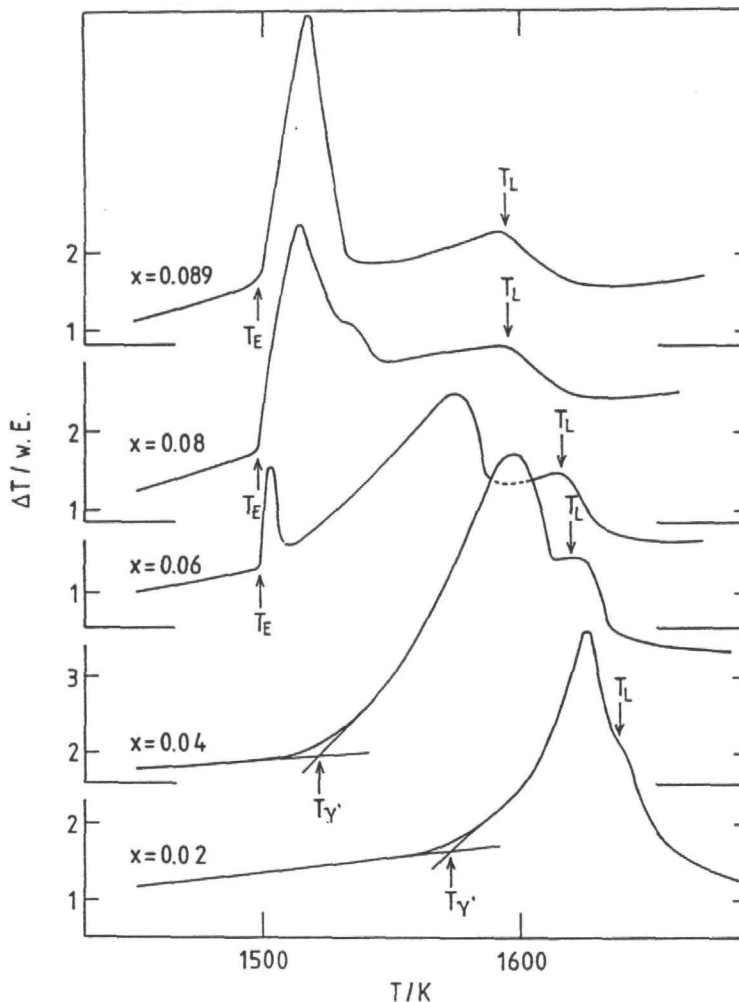


Abb. 7.14: Schematische Darstellung der Aufheizsignale bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 2 K/min für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.089$)

Nach Nash und West^{47,48)} sollten die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x} \text{Hf}_x$ ($x = 0 - 0.052$) bei 1473 K einphasig als feste Lösungen von Hafnium in AlNi_3 vorliegen. Das flache Ansteigen des ΔT -Signals beim Aufheizen dieser Legierungen deutet auf die Umwandlung dieser Phase in die β -Phase hin. Die zugehörige Temperatur $T_{\gamma'}$ erhalten wir durch Extrapolieren von Grundlinie und Anstieg des ΔT -Signals (vgl. Abb. 7.14). Der Abszissenwert am Schnittpunkt der beiden Geraden ergibt die Umwandlungstemperatur. Die Auswertung der Umwandlungstemperatur T_E beim Aufheizen der Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x} \text{Hf}_x$ ($x = 0.06 - 0.10$) erfolgte analog. Der Liquidustemperatur T_L wurde die Temperatur am Maximum des letzten Aufheizsignals zugeordnet. Die erhaltenen Werte für die unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten wurden auf eine Aufheizgeschwindigkeit von 0 K/min linear extrapoliert und sind in Tabelle 7.2 angegeben.

Tab. 7.2: Phasenumwandlungstemperaturen in Legierungen der Zusammensetzung $(\text{AlNi}_3)_{1-x} \text{Hf}_x$ ($x = 0.01 - 0.10$)

Zusammensetzung $(\text{AlNi}_3)_{1-x} \text{Hf}_x$	$T_{\gamma'}$ / K	T_E / K	T_L / K
$x = 0.01$	1593	-	1639
$x = 0.02$	1574	-	1637
$x = 0.03$	1543	-	1627
$x = 0.04$	1523	-	1626
$x = 0.052$	1497	-	1623
$x = 0.06$	-	1498	1611
$x = 0.07$	-	1495	1605
$x = 0.08$	-	1498	1599
$x = 0.089$	-	1499	1592
$x = 0.10$	-	1504	1580

Die geschätzten Unsicherheiten der in Tabelle 7.2 angegebenen Temperaturen betragen ± 7 K für die Liquidus- und die eutektische Temperatur sowie ± 12 K für die Solidustemperatur.

Die beim Abkühlen erhaltenen DTA-Diagramme zeigten Unterkühlungseffekte und wurden daher nicht ausgewertet.

In Abb. 7.15 sind die erhaltenen Umwandlungstemperaturen (Tab. 7.2) in einem Gehaltsschnitt für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$ ($x = 0 - 0.10$) eingetragen. Die unterbrochenen Linien weisen auf Phasenumwandlungen hin, die beim Aufheizen oder Abkühlen der Legierungen zu erwarten sind.

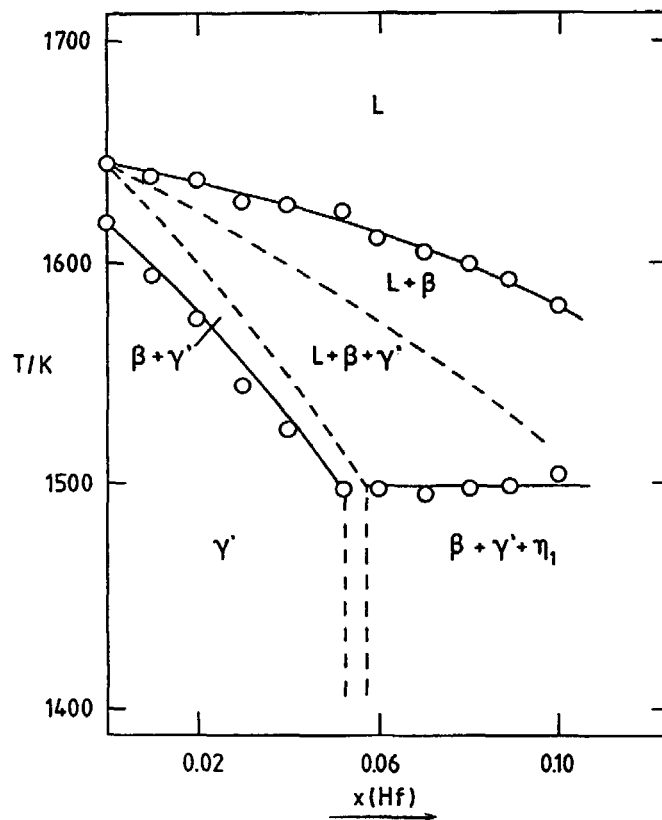


Abb. 7.15: Gehaltsschnitt für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$ ($x = 0 - 0.10$) von 1400 bis 1700 K

Die zu den Legierungen $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$) gehörenden DTA-Diagramme sind in Abb. 7.16 schematisch dargestellt. Sie wurden beim Aufheizen der Proben mit einer Heizrate von 1 K/min erhalten.

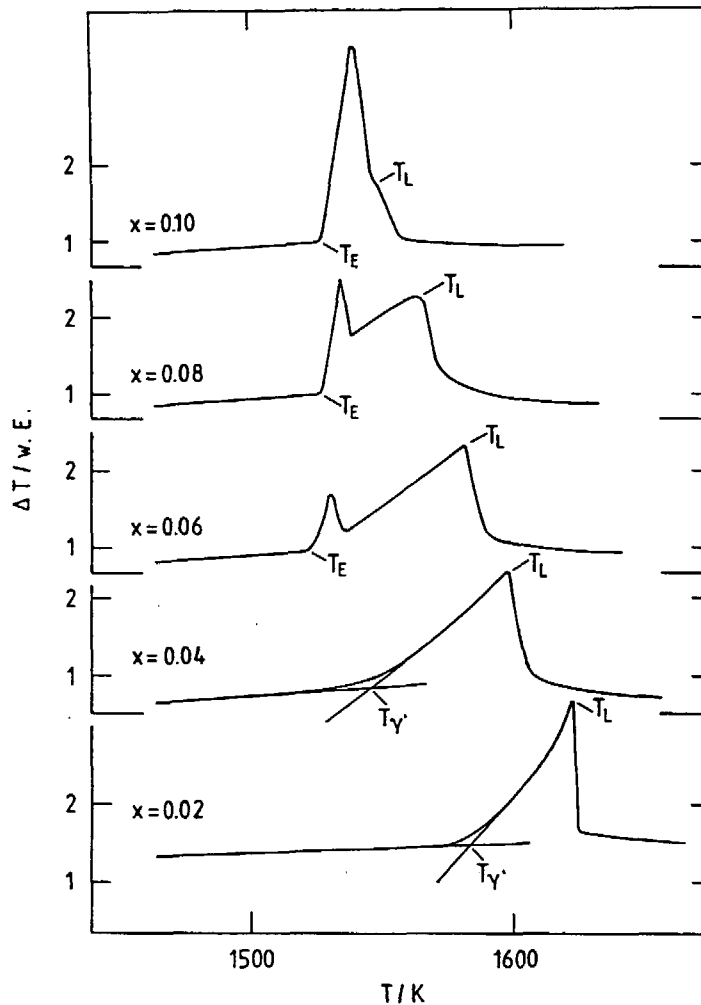
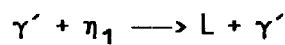


Abb. 7.16: Schematische Darstellung der Aufheizsignale bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 K/min für die Legierungen $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$)

Die Legierungen mit einem Hafniumgehalt von $x = 0.02$ und 0.04 ergeben beim Aufheizen ein flach ansteigendes ΔT -Signal. Im Gegensatz dazu zeigen die Legierungen $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0.06, 0.08, 0.10$) zwei endotherme Signale.

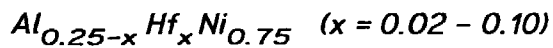
Die in Abb. 7.16 gezeigten DTA-Diagramme können wir auf der Basis des isothermen Schnitts bei 1473 K wie folgt interpretieren. Das ΔT -Signal für die Legierungen $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0.02, 0.04$) deutet auf ein Schmelzen der γ' -Phase bei $T_{\gamma'}$ hin. Legierungen mit einem Hafniumgehalt von $x = 0.06 - 0.10$ zeigen eine Phasenumwandlung bei der Temperatur T_E , die der folgenden Reaktion zugeordnet werden kann:



Das Auftreten der η_1 -Phase in der Legierung mit einem Hafniumgehalt von $x = 0.04$ (vgl. Abb. 7.12) ist vermutlich auf eine Seigerung der Restschmelze bis zur eutektischen Rinne (s. Abb. 7.11) zurückzuführen.

Die Auswertung der DTA-Diagramme der Legierungen $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ erfolgte in der gleichen Weise wie die der Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$. Die erhaltenen Umwandlungstemperaturen können Tabelle 7.3 entnommen werden.

Tab. 7.3: Phasenumwandlungstemperaturen in den Legierungen



Zusammensetzung $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$	$T_{\gamma'} / \text{K}$	T_E / K	T_L / K
$x = 0.02$	1584	-	1620
$x = 0.04$	1542	-	1596
$x = 0.06$	-	1522	1579
$x = 0.08$	-	1525	1555
$x = 0.10$	-	1525	1536

Die Unsicherheiten der in Tab. 7.3 aufgeführten Temperaturen entsprechen den für Tab. 7.2 angegebenen Werten.

Der für die Legierungen $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0 - 0.10$) vorgeschlagene Gehaltsschnitt ist in Abb. 7.17 gezeigt.

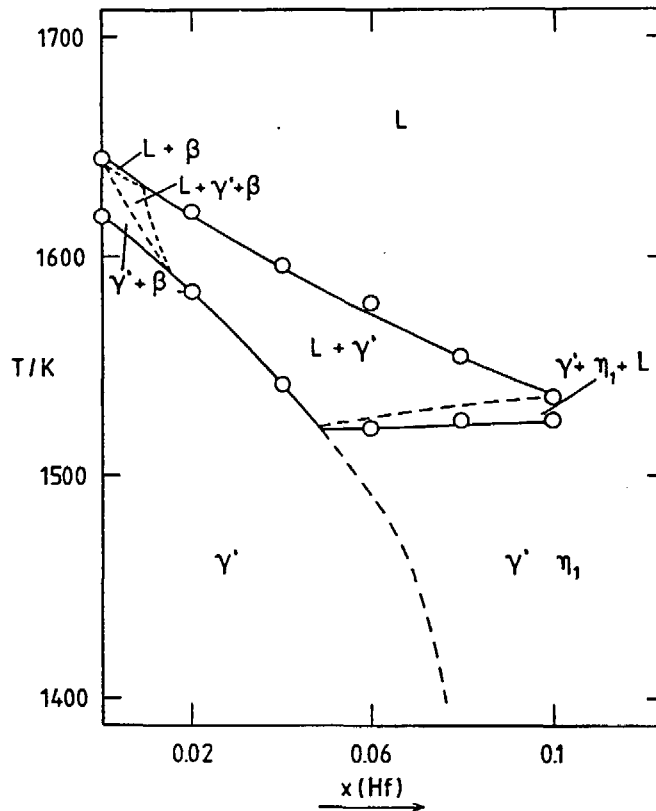


Abb. 7.17: Gehaltsschnitt für die Legierungen $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0 - 0.10$) von 1400 bis 1700 K

Aus allen untersuchten Legierungen scheidet sich demnach beim Abkühlen aus der Schmelze primär die γ' -Phase aus (vgl. Abb. 7.11). In Legierungen mit einem Hafniumgehalt von $x = 0.06 - 0.10$ erstarrt die Restschmelze eutektisch zu γ' und η_1 . Die gestrichelt dargestellten Phasengrenzen im Bereich von Hafniumgehalten $x < 0.02$ wurden mit Hilfe des Zustandsdiagramms von $\text{Al-Ni}^{10)}$ abgeschätzt. Die Lage des Dreiphasengleichgewichts von Schmelze, γ' - und η_1 -Phase ist ebenfalls abgeschätzt.

7.4.2. Dampfdruckmessungen

7.4.2.1. Bestimmung der Partialdrücke von Aluminium und Nickel über den Legierungen

Zur Bestimmung der Partialdrücke von Aluminium und Nickel über den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$ ($x = 0 - 0.10$) und $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0 - 0.10$) erfolgten 24 Messungen. Hierbei wurden die Ionenintensitäten von $^{27}\text{Al}^+$ und $^{58}\text{Ni}^+$ bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Hafnium konnte im Dampf über den Legierungen nicht nachgewiesen werden, da dessen Partialdruck unterhalb der Nachweisempfindlichkeit des Massenspektrometers liegt. Die Partialdrücke von Aluminium und Nickel wurden mit der Gleichung (51) aus den Ionenintensitäten (Anhang I.a und I.b) berechnet.

$$p_i = E (\sigma_{\text{Ni}} / \sigma_i) I_{i+} T \quad (51)$$

p_i = Partialdruck der Komponente i

$E =$ = Eichfaktor aus der Druckkalibrierung

$\sigma_{\text{Ni}} / \sigma_i$ = Verhältnis der Ionisierungsquerschnitte von Eichsubstanz und der gemessenen Spezies i

I_{i+} = Ionenintensität der Komponente i korrigiert bzgl. der Isotopenhäufigkeit

Für das Verhältnis der Ionisierungsquerschnitte $\sigma_{\text{Ni}} / \sigma_{\text{Al}}$ wurde der von Gorokhov⁵¹⁾ experimentell bestimmte Wert von 0.4 verwendet.

In Abb. 7.18 ist der Logarithmus der Partialdrücke von Aluminium und Nickel über der Legierung $\text{Al}_{0.19}\text{Hf}_{0.06}\text{Ni}_{0.75}$ gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Zusätzlich sind in dieser Abbildung noch die dem Gehaltschnitt (s. Abb. 7.17) entnommenen Phasengrenzen eingetragen, die während der Messung überschritten wurden. Das Steigungsmaß der

Dampfdruckgeraden von Aluminium und Nickel ist hierbei proportional zu den Sublimationsenthalpien in den unterschiedlichen Phasengebieten. Wird mit zunehmender Temperatur eine Phasengrenze überschritten, ändern sich die Sublimationsenthalpien aufgrund der beim Phasenübergang auftretenden Umwandlungsenthalpie.

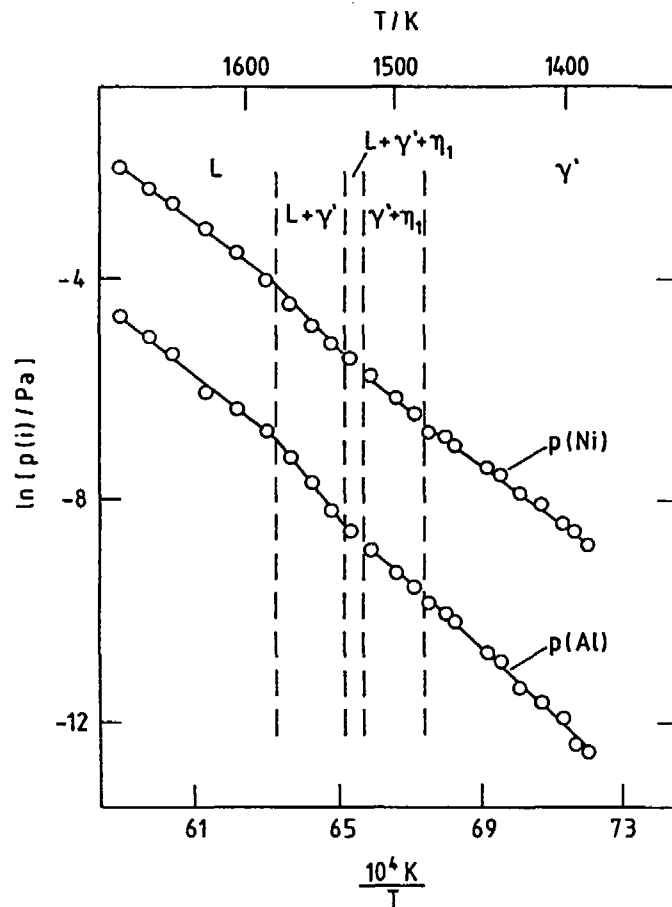


Abb. 7.18: Auftragung von $\ln p_i$ ($i = \text{Al}, \text{Ni}$) über der Legierung $\text{Al}_{0.19}\text{Hf}_{0.06}\text{Ni}_{0.75}$ gegen die reziproke Temperatur

In dieser Abbildung ist die Änderung der Steigungsmaße beim Übergang von einem Phasenraum in den folgenden nur schwer zu bestimmen. Deutlicher wird dies, wenn man den Logarithmus des Quotienten der Partialdrücke von Aluminium und Nickel gegen die reziproke Temperatur aufträgt. In Abb. 7.19 ist dies für die Legierung $\text{Al}_{0.19}\text{Hf}_{0.06}\text{Ni}_{0.75}$ dargestellt. Die Steigungsmaße der Geraden sind hierbei proportional zur Differenz der

Sublimationsenthalpien von Nickel und Aluminium. Zusätzlich sind die Phasenumwandlungstemperaturen aus Tab. 7.3 eingezeichnet. In dieser Abbildung erkennt man einen weiteren Knickpunkt, der auf eine Phasenumwandlung hinweist. Die dazugehörige Temperatur ist mit $T_{\gamma'}$ bezeichnet und strichpunktiert in der Abbildung eingetragen. Hier wird die Phasengrenze zwischen der γ' -Phase und dem Zweiphasengebiet von γ' - und η_1 -Phase überschritten (s. Abb. 7.17).

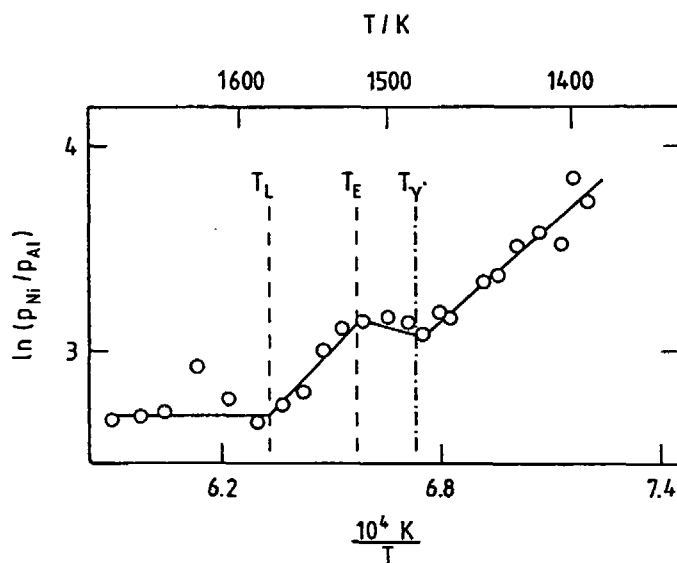


Abb.7.19: Auftragung von $\ln(p_{Ni}/p_{Al})$ über der Legierung $Al_{0.19}Hf_{0.06}Ni_{0.75}$ gegen die reziproke Temperatur mit den Phasenumwandlungstemperaturen aus Tab. 7.3

Die erhaltenen Knickpunkte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Phasenumwandlungstemperaturen, die mit Hilfe der Differenz-Thermoanalyse bestimmt wurden.

Zusätzlich ergibt sich die Umwandlungstemperatur der γ' -Phase aus dem Knickpunkt bei $T_{\gamma'}$.

Abb. 7.20 zeigt die logarithmische Auftragung der Partialdrücke von Aluminium und Nickel über der Legierung der Zusammensetzung $\text{Al}_{0.23}\text{Hf}_{0.02}\text{Ni}_{0.75}$ gegen die reziproke Temperatur. In diesem Temperaturbereich lag die Probe einphasig vor. Die Dauer der gesamten Messung betrug ca. 10 Stunden. Die zeitliche Reihenfolge ist durch die Zahlen an den jeweiligen Messpunkten wiedergegeben.

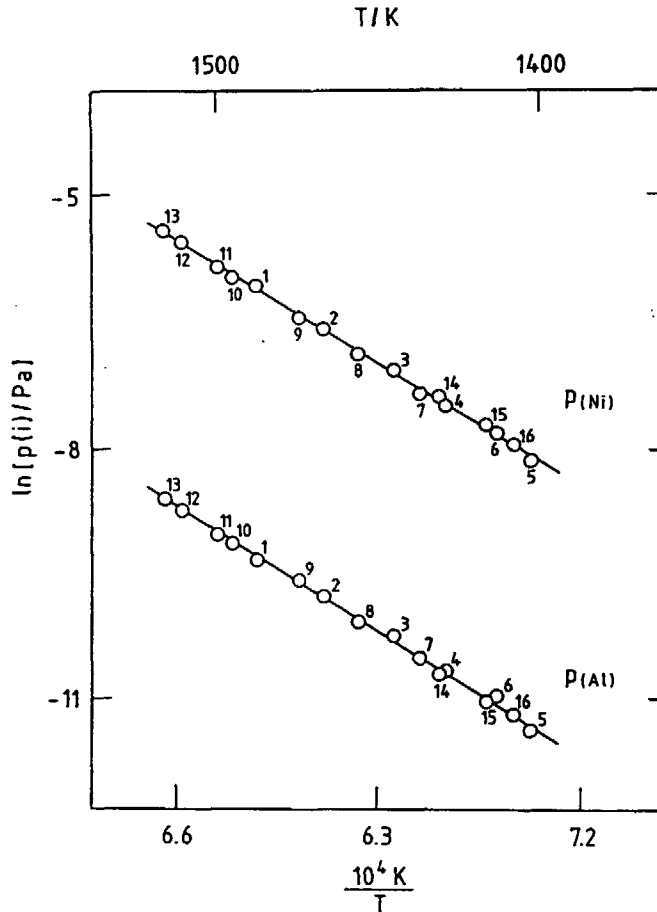


Abb. 7.20: Auftragung von $\ln p_i$ ($i = \text{Al}, \text{Ni}$) gegen $1/T$ über der Legierung $\text{Al}_{0.23}\text{Hf}_{0.02}\text{Ni}_{0.75}$ mit der zeitlichen Reihenfolge der Meßpunkte

Wie man eindeutig erkennt, weisen die erhaltenen Partialdrücke keine Abhängigkeit von der Meßzeit auf und können unabhängig von der Temperaturänderung reproduziert werden. Dies erhärtet die in Kap. 3.1 gemachte Annahme, daß in der Knudenzelle praktisch Gleichgewicht zwischen Gasphase und kondensierter Phase herrscht.

Die Dampfdrücke über den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$ konnten für die unterschiedlichen Zusammensetzungen im Bereich der γ' -Phase und im Dreiphasenraum $\gamma' + \beta + \eta_1$ durch die Beziehung $\ln(p_i/\text{Pa}) = A(K/T) + B$ dargestellt werden. In der gleichen Weise erfolgte die Auswertung der Dampfdrücke über den Legierungen $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ im Bereich der γ' -Phase ($x = 0 - 0.06$) und des Zweiphasenraums $\gamma' + \eta_1$ ($x = 0.08, 0.10$). Hierbei wurden die in 7.4.1 bestimmten Phasengrenzen verwendet. Um einen Vergleich der unterschiedlichen Messungen zu ermöglichen, sind die Dampfdrücke von Aluminium und Nickel über den Legierungen bei 1473 K in Tab 7.4 angegeben. Zusätzlich enthält die Tabelle die zu den verschiedenen Zusammensetzungen gehörenden Phasengleichgewichte.

Tab.7.4: Dampfdrücke von Aluminium und Nickel über den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$ ($x = 0 - 0.10$) und $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0.02 - 0.10$) bei 1473 K

Messung	Legierung $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$	Phasen	$p_{\text{Ni}} / \text{Pa}$	$p_{\text{Al}} / \text{Pa}$
7	$x = 0$	γ'	$1.55 \cdot 10^{-3}$	$8.11 \cdot 10^{-5}$
8			$1.60 \cdot 10^{-3}$	$6.73 \cdot 10^{-5}$
9			$1.46 \cdot 10^{-3}$	$6.26 \cdot 10^{-5}$
6	$x = 0.01$	γ'	$1.34 \cdot 10^{-3}$	$9.03 \cdot 10^{-5}$
13	$x = 0.03$	γ'	$9.08 \cdot 10^{-4}$	$1.16 \cdot 10^{-4}$
5	$x = 0.052$	γ'	$8.61 \cdot 10^{-4}$	$1.71 \cdot 10^{-4}$
10	$x = 0.07$	$\gamma' + \beta + \eta_1$	$7.58 \cdot 10^{-4}$	$2.55 \cdot 10^{-4}$
11			$7.95 \cdot 10^{-4}$	$2.60 \cdot 10^{-4}$
12			$7.77 \cdot 10^{-4}$	$2.70 \cdot 10^{-4}$
14	$x = 0.089$	$\gamma' + \beta + \eta_1$	$8.56 \cdot 10^{-4}$	$1.93 \cdot 10^{-4}$
1	$x = 0.10$	$\gamma' + \beta + \eta_1$	$7.58 \cdot 10^{-4}$	$2.35 \cdot 10^{-4}$
2			$7.97 \cdot 10^{-4}$	$2.15 \cdot 10^{-4}$
3			$7.78 \cdot 10^{-4}$	$1.84 \cdot 10^{-4}$
4			$8.00 \cdot 10^{-4}$	$1.97 \cdot 10^{-4}$

Messung	Legierung $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$	Phasen	$p_{\text{Ni}} / \text{Pa}$	$p_{\text{Al}} / \text{Pa}$
16	$x = 0.02$	γ'	$1.32 \cdot 10^{-3}$	$5.13 \cdot 10^{-5}$
19			$1.61 \cdot 10^{-3}$	$6.48 \cdot 10^{-5}$
17	$x = 0.04$	γ'	$1.38 \cdot 10^{-3}$	$5.09 \cdot 10^{-5}$
18			$1.52 \cdot 10^{-3}$	$4.41 \cdot 10^{-5}$
15	$x = 0.06$	γ'	$1.11 \cdot 10^{-3}$	$4.64 \cdot 10^{-5}$
22			$1.40 \cdot 10^{-3}$	$4.11 \cdot 10^{-5}$
24			$1.30 \cdot 10^{-3}$	$3.65 \cdot 10^{-5}$
21	$x = 0.08$	$\gamma' + \eta_1$	$1.27 \cdot 10^{-3}$	$4.95 \cdot 10^{-5}$
23			$1.18 \cdot 10^{-3}$	$5.05 \cdot 10^{-5}$
20	$x = 0.10$	$\gamma' + \eta_1$	$1.10 \cdot 10^{-3}$	$5.19 \cdot 10^{-5}$

Die Dampfdruckgleichungen von Aluminium und Nickel in den Phasenräumen γ' , $\gamma' + \eta_1$ und $\gamma' + \beta + \eta_1$ sind in Tabelle 7.5 aufgeführt. Lagen für eine Zusammensetzung mehrere Messungen vor, so wurde der Mittelwert aus den Koeffizienten A und B der unterschiedlichen Messungen gebildet.

Die angegebenen Fehler beziehen sich auf die maximale Abweichung der Koeffizienten A und B vom berechneten Mittelwert. Wurde nur eine Messung ausgewertet, so entsprechen die Fehler den Standardabweichungen aus der linearen Regression. Weiterhin ist in Tabelle 7.5 der Temperaturbereich und die Anzahl der zu jeder Messung gehörenden Meßpunkte angegeben.

Für die gemessenen Partialdrücke schätzen wir die folgenden Fehler ab: Die relativen Fehler der Dampfdrücke betragen für Nickel $\pm 9\%$, für Aluminium $\pm 11\%$. Diese ergeben sich aus der Reproduzierbarkeit der Eichungen von $\pm 6\%$ und der durchschnittlichen Streuung der Meßwerte (Aluminium $\pm 9\%$, Nickel $\pm 7\%$).

Tab. 7.5: Dampfdruckgleichungen für Aluminium und Nickel über den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$ und $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$

Legierung	Phasen	Messung/Punkte	Temperaturbereich	$\ln(p_i/\text{Pa}) = A/(T/K) + B$ i = Al		$\ln(p_i/\text{Pa}) = A/(T/K) + B$ i = Ni	
				A	B	A	B
(AlNi ₃) _{1-x} Hf _x							
x = 0	γ'	7/13, 8/11, 9/6	1431 - 1612	-54388 ± 2928	27.357 ± 1.88	-52296 ± 1751	29.026 ± 1.144
x = 0.01	γ'	6/14	1381 - 1586	-50623 ± 522	25.055 ± 0.353	-51051 ± 493	28.044 ± 0.333
x = 0.03	γ'	13/11	1451 - 1547	-54715 ± 1765	28.085 ± 1.176	-51154 ± 507	27.724 ± 0.338
x = 0.052	γ'	5/7	1394 - 1491	-49512 ± 1080	24.941 ± 0.784	-53532 ± 888	29.285 ± 0.615
x = 0.07	γ' + β + η ₁	10/10, 11/6, 12/6	1385 - 1498	-47980 ± 475	24.324 ± 0.748	-52463 ± 789	28.456 ± 0.530
x = 0.089	γ' + β + η ₁	14/8	1437 - 1497	-49351 ± 1810	24.951 ± 1.234	-52266 ± 681	28.419 ± 0.465
x = 0.10	γ' + β + η ₁	1/11, 2/8, 3/13, 4/10	1370 - 1498	-51253 ± 1529	26.309 ± 1051	-54777 ± 282	30.035 ± 0.178
Al _{0.25-x} Hf _x Ni _{0.75}							
x = 0.02	γ'	16/14, 19/16	1376 - 1535	-52340 ± 2980	25.772 ± 1.906	-48863 ± 110	26.666 ± 0.007
x = 0.04	γ'	17/11, 18/18	1410 - 1561	-56928 ± 194	28.734 ± 0.103	-51150 ± 1998	28.168 ± 1.285
x = 0.06	γ'	15/11, 22/7, 24/4	1388 - 1493	-59026 ± 1137	29.973 ± 0.888	-49494 ± 2146	26.927 ± 1.574
x = 0.08	γ' + η ₁	21/13, 23/8	1396 - 1520	-57701 ± 4052	29.270 ± 2.741	-51292 ± 823	28.117 ± 0.593
x = 0.10	γ' + η ₁	20/8	1419 - 1517	-58492 ± 1883	29.844 ± 1.280	-52983 ± 736	29.153 ± 0.501

Die wahrscheinlichen Gesamtfehler der Dampfdrücke betragen $\pm 17 \%$ für Nickel und $\pm 35 \%$ für Aluminium. Letzterer resultiert hauptsächlich aus der Unsicherheit des Verhältnisses der Ionisierungsquerschnitte $\sigma_{\text{Ni}}/\sigma_{\text{Al}}$ von $\pm 30 \%$. Der Dampfdruck von Nickel, der zur Berechnung der Eichkonstante E verwendet wurde, ist mit einer Unsicherheit von $\pm 15 \%$ berücksichtigt.

7.4.2.2. Berechnung der Aktivitäten und der Exzeßpotentiale von Aluminium und Nickel bei 1473 K

In Abb.7.21 sind die Aktivitäten von Aluminium und Nickel in den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$ ($x = 0 - 0.10$) bei 1473 K in Abhängigkeit von der Hafniumkonzentration dargestellt. Die Abbildung zeigt weiterhin die Phasengrenzen für diesen Konzentrationsschnitt. Die Berechnung der Aktivitäten erfolgte aus den gemessenen Partialdrücken von Aluminium und Nickel (Tab. 7.5) und den der Literatur³⁹⁾ entnommenen Dampfdrücken der reinen Komponenten. Letztere wurden ebenfalls durch ein Polynom der Form $\ln (p/\text{Pa}) = A (K/T) + B$ dargestellt. In einem Temperaturbereich von 1300 bis 1600 K erhält man für die Dampfdrücke über flüssigem Aluminium und festem Nickel die Beziehungen:

$$\ln (p_{\text{Al}}^{\text{O}} / \text{Pa}) = -37138 (K/T) + 25.05 \quad (52)$$

und

$$\ln (p_{\text{Ni}}^{\text{O}} / \text{Pa}) = -50689 (K/T) + 28.536 \quad (53)$$

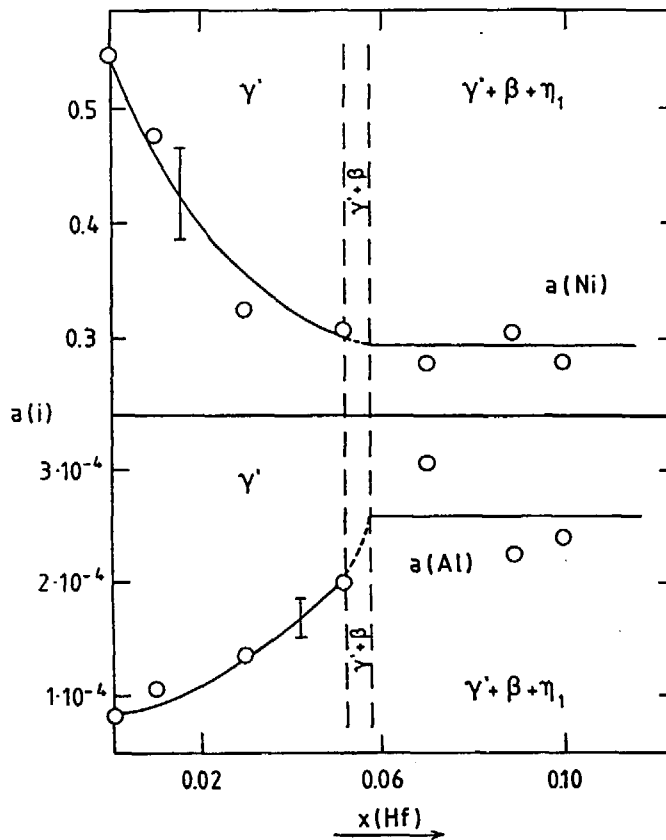


Abb. 7.21: Aktivitäten von Aluminium und Nickel in den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$ ($x = 0 - 0.10$) bei 1473 K und die zugehörigen Phasengleichgewichte aus Abb. 7.15

Die Aktivitäten von Aluminium und Nickel in den Legierungen $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0 - 0.10$) bei 1473 K sind in Abb. 7.22 in Abhängigkeit von der Hafniumkonzentration dargestellt. In der Abbildung ist darüber hinaus die Phasengrenze der γ' -Phase (s. Abb. 7.17) bei 1473 K angegeben.

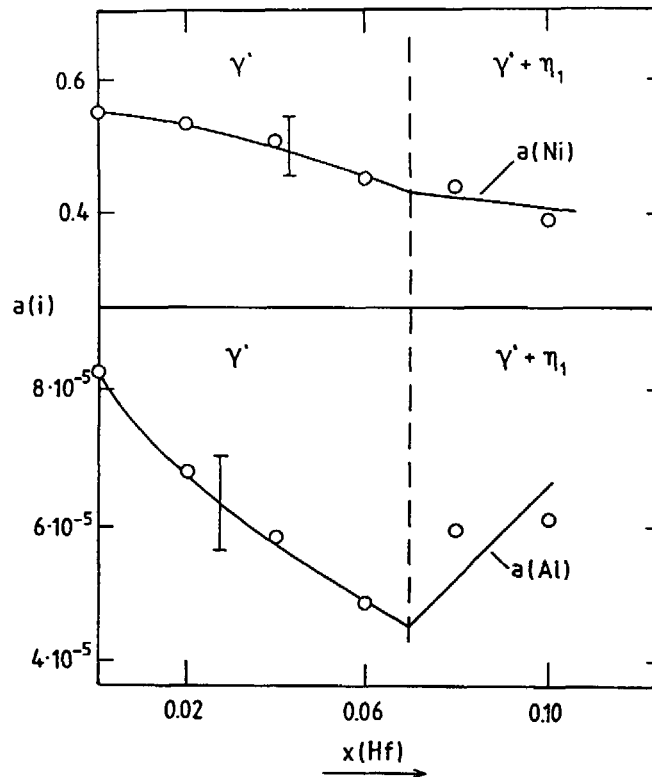


Abb. 7.22: Aktivitäten von Aluminium und Nickel in den Legierungen $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0-0.10$) und die Phasengrenze der γ' -Phase bei 1473 K aus Abb. 7.17

Die in Abb. 7.22 und 7.23 eingetragenen Fehlerbalken beziehen sich auf die relativen Fehler der Aktivitäten von Aluminium und Nickel für die mittleren Aktivitäten im untersuchten Konzentrationsbereich. Sie ergeben sich aus den relativen Fehlern der gemessenen Dampfdrücke.

In Abb. 7.23 und 7.24 sind die Exzeßpotentiale von Aluminium und Nickel im Homogenitätsbereich der γ' -Phase für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x} \text{Hf}_x$ ($x = 0 - 0.052$) und $\text{Al}_{0.25-x} \text{Hf}_x \text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0 - 0.06$) bei einer Temperatur von 1473 K gezeigt. Die Berechnung der Exzeßpotentiale aus den Aktivitäten von Aluminium und Nickel erfolgte mit der Gleichung (54):

$$\mu_i^E = R T \ln (a_i/x_i) \quad (54)$$

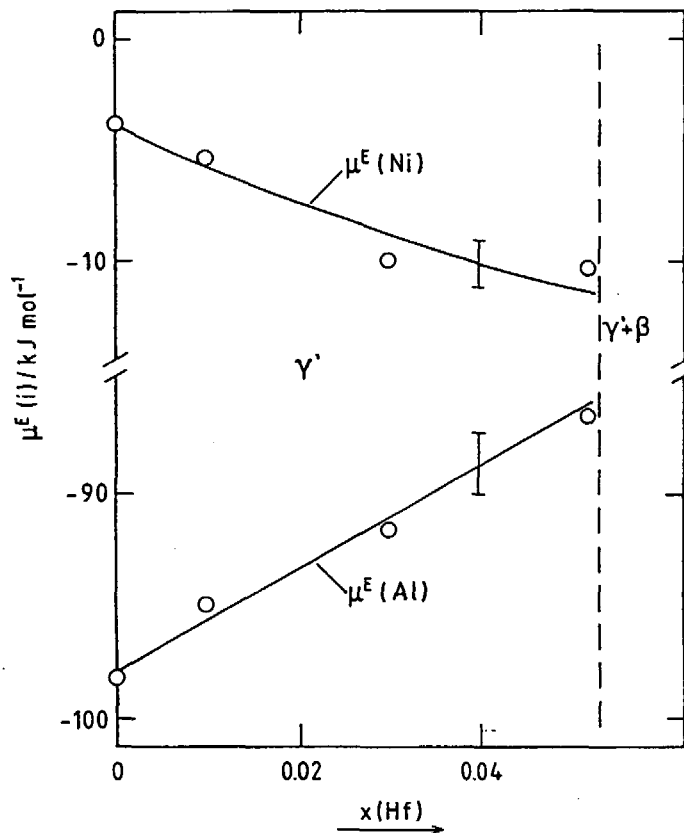


Abb. 7.23: Exzeßpotentiale von Aluminium und Nickel im Homogenitätsbereich der γ' -Phase für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x} \text{Hf}_x$ ($x = 0 - 0.052$) bei einer Temperatur von 1473 K

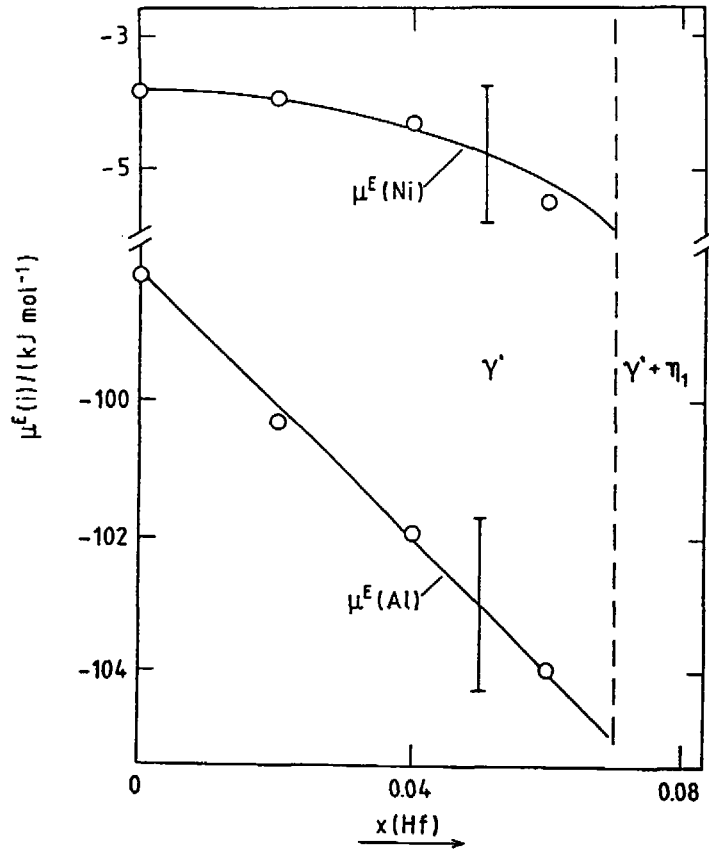


Abb. 7.24: Exzeßpotentiale von Aluminium und Nickel im Homogenitätsbereich der γ' -Phase für die Legierungen $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0 - 0.06$) bei einer Temperatur von 1473 K

Die in Abb. 7.23 und 7.24 eingetragenen Fehlerbalken stellen die relativen Fehler der Exzeßpotentiale von Aluminium und Nickel dar. Sie gelten über die gezeigten Konzentrationsbereiche und betragen ± 1.3 kJ/mol für das Exzeßpotential von Aluminium sowie ± 1.0 kJ/mol für das Exzeßpotential von Nickel. Die wahrscheinlichen Gesamtfehler sind ± 1.9 kJ/mol für Nickel und ± 3.7 kJ/mol für Aluminium.

7.4.3. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Im vorangegangenen Kapitel wurde das System Aluminium-Hafnium-Nickel im Bereich der γ' -Phase untersucht. Dies erfolgte durch Abschreckexperimente, Untersuchungen mit der Differenzthermoanalyse und Schlifffbildanalysen von unter DTA-Bedingungen abgekühlten Legierungsproben.

Die in den ausgelagerten und abgeschreckten Legierungen bestimmten Phasenzusammensetzungen sind in den in Abb. 7.25 gezeigten isothermen Schnitt im nickelreichen Teil des Dreistoffsystems Aluminium-Hafnium-Nickel eingetragen und durch Konoden verbunden. Hierbei wurde der Zirkoniumgehalt in den unterschiedlichen Phasen nicht berücksichtigt und die Gehalte von Aluminium, Hafnium und Nickel auf 100 % hochgerechnet. Zusätzlich sind die von Nash und West ^{47,48)} ermittelten Phasengrenzen mit Pfeilen markiert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der verbleibenden Phasengleichgewichte verzichtet.

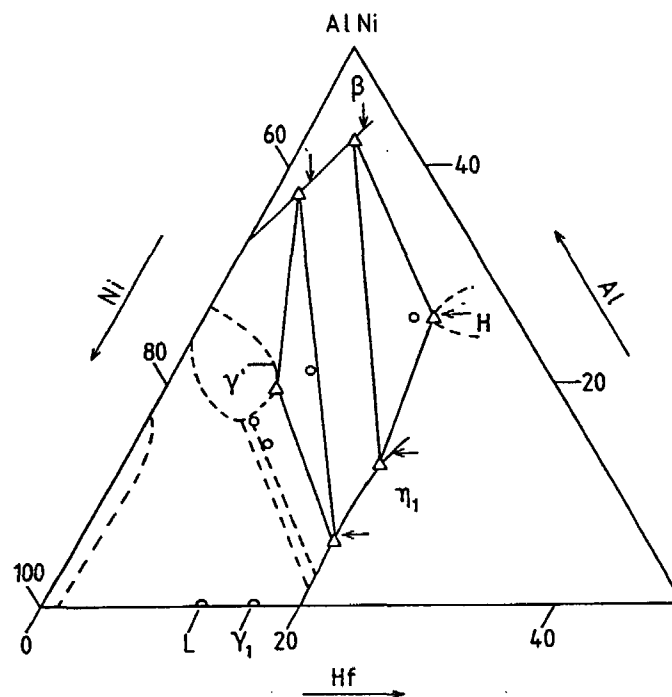


Abb. 7.25: Isothermer Schnitt im nickelreichen Teil des Systems Aluminium-Hafnium-Nickel bei 1473 K

Die Konoden der Legierungen $\text{Al}_{0.17}\text{Hf}_{0.08}\text{Ni}_{0.75}$ und $\text{Al}_{0.15}\text{Hf}_{0.10}\text{Ni}_{0.75}$ im Zweiphasengebiet von γ' - und η_1 -Phase wurden erstmalig bestimmt. Sie sind um ca. 0.5 at. % in Richtung höherer Nickelkonzentrationen von den dazugehörenden Zustandspunkten verschoben. Grund hierfür könnte ein Abdampfverlust von Aluminium sein. Da das Aluminium aber einen geringeren Partialdruck als das Nickel über den Legierungen hat, scheint dies unwahrscheinlich. Daher ist eher ein systematischer Fehler in der Nickelbestimmung anzunehmen, der für das verwendete Analyseverfahren ca. 2 % beträgt.

Die Analyse der über einen Zeitraum von 5 Tagen bei 1473 K geglühten und abgeschreckten Legierung $\text{Al}_{0.19}\text{Hf}_{0.06}\text{Ni}_{0.75}$ zeigte, daß der erwartete Gleichgewichtszustand noch nicht vollständig eingestellt war. Dies steht im Widerspruch zu den Befunden von Ochiai et al.⁴⁹⁾, die in einer Probe der gleichen Zusammensetzung trotz ähnlicher Temperaturbehandlung nur die γ' -Phase vorfanden.

Das in dem Hafnium als Verunreinigung enthaltene Zirkonium zeigt eine bevorzugte Löslichkeit in der η_1 - und der H-Phase.

Die Gefügeanalysen von unter DTA-Bedingungen abgekühlten Proben trugen zur Klärung des Erstarrungsverlaufs der untersuchten Legierungen bei. Dieser stimmt mit den durch die Differenzthermoanalyse festgestellten Phasenumwandlungen überein und ermöglichte die Konstruktion von zwei Gehaltsschnitten für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$ ($x = 0-0.10$) und $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0-0.10$). Darüber hinaus wurde für diesen Bereich des Systems Aluminium-Hafnium-Nickel eine Liquidusprojektion vorgeschlagen. Die ermittelten Phasengrenzen konnten zum Teil durch die Verdampfungsuntersuchungen an den Legierungen bestätigt werden.

Im Rahmen der Dampfdruckmessungen wurde festgestellt, daß im Fall der untersuchten Legierungen die in der Knudsenzelle vorliegende kondensierte Phase und die mit ihr im Gleichgewicht stehende Gasphase praktisch ein geschlossenes System darstellen. Die durch die Effusionsöffnung

entweichenden Atome haben zwar eine Konzentrationsänderung der kondensierten Phase zur Folge, die jedoch aufgrund der niedrigen Partialdrücke der Komponenten (ca. 10^{-6} – 10^{-2} Pa) so gering ist, daß sie experimentell nicht feststellbar ist. Dies erlaubt die Bestimmung der Aktivitäten von Legierungskomponenten auch dann, wenn nach der Gibbschen Phasenregel nicht alle Freiheitsgrade des Systems festgelegt sind.

Aus den gemessenen Partialdrücken von Aluminium und Nickel in den zuvor genannten Konzentrationsbereichen wurden die Aktivitäten und die Exzeßpotentiale der beiden Komponenten bei 1473 K berechnet.

Dabei wurde festgestellt, daß die Aktivität von Aluminium im Bereich der γ' -Phase bei der Zugabe von Hafnium zu stöchiometrischem AlNi_3 zunimmt. Die Aktivität von Nickel nimmt dagegen ab. Dies setzt sich beim Durchlaufen des Zweiphasengebietes von γ' - und β -Phase fort, bis das Dreiphasengleichgewicht zwischen γ' -, β - und η_1 -Phase erreicht ist. In dem Konodendreieck bleiben die Aktivitäten unabhängig von der Zusammensetzung konstant, was nach der Gibbschen Phasenregel bei konstanter Temperatur in einem Dreistoffsystem für die Koexistenz von vier Phasen, die Gasphase wird mitgerechnet, zu erwarten ist.

Wird in der γ' -Phase das Aluminium durch Hafnium ersetzt, d. h., bewegt man sich auf einem Konzentrationsschnitt der Zusammensetzung $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$, nehmen die Aktivitäten beider Komponenten bis zum Erreichen der Phasengrenze ab. Wird die Phasengrenze überschritten, befinden sich die Zustandspunkte der Legierungen in dem Zweiphasengebiet von γ' - und η_1 -Phase. Hierbei schneidet der Konzentrationsschnitt die Konoden zwischen diesen beiden Phasen (vgl. Abb. 7.25). Für einen Konzentrationsverlauf, der die Konoden von γ' - und η_1 -Phase senkrecht in Richtung des Dreiphasengebietes von γ' -, β -, und η_1 -Phase schneidet, ist zu erwarten, daß die Aktivität von Aluminium mit abnehmendem Nickelgehalt zunimmt, die von Nickel abnimmt. In der Tat deutet sich diese Änderung im Verlauf der Aktivitäten von Aluminium und Nickel in den Legierungen der Zusammensetzung $\text{Al}_{0.17}\text{Hf}_{0.08}\text{Ni}_{0.75}$ und $\text{Al}_{0.15}\text{Hf}_{0.10}\text{Ni}_{0.75}$ an (vgl. Abb. 7.22).

Um den Einfluß des Hafniums auf Aluminium und Nickel in der γ' -Phase zu studieren, wurden die Exzeßpotentiale der beiden Komponenten im Bereich der festen Lösung bei 1473 K berechnet. Wird in stöchiometrischem AlNi_3 Hafnium gelöst, nimmt das Exzeßpotential von Aluminium mit zunehmendem Hafniumgehalt zu, das Exzeßpotential von Nickel nimmt ab.

Ersetzt man in der γ' -Phase das Aluminium durch Hafnium, so nehmen beide Exzeßpotentiale ab. Gemessen an dem zugegebenen Hafniumanteil ist dessen Einfluß auf die Exzeßpotentiale von Aluminium und Nickel deutlich geringer als im ersten Fall.

Das im Hafnium als Verunreinigung enthaltene Zirkonium dürfte auf die Änderung der thermodynamischen Eigenschaften von Aluminium und Nickel einen nur sehr geringen Einfluß haben. Nimmt man an, daß die Wechselwirkungen des Zirkoniums mit Aluminium und Nickel in der Größenordnung des Hafniums liegen, ist die in den Legierungen enthaltene Menge zu klein, um eine meßbare Veränderung der Aktivitäten zu bewirken.

8. Thermodynamische Untersuchungen an Legierungen des Systems Aluminium-Eisen-Nickel

8.1. Einführende Betrachtung des Systems Aluminium-Eisen-Nickel

Der nickelreiche Teil des isothermen Schnitts bei 1423 K im Dreistoffsystem Aluminium-Eisen-Nickel ist in Abb. 8.1 gezeigt^{52,53}). Bei 1423 K existieren in diesem Bereich drei feste Phasen, die γ , die β und die γ' -Phase. Eisen und Nickel (γ -Phase) sind vollständig mischbar, ebenso zeigen die beiden intermetallischen Verbindungen AlNi (β -Phase) und AlFe (B2-Stuktur) aus dem binären System Aluminium-Eisen eine durchgehende Mischbarkeit. Die maximale Löslichkeit von Eisen in der γ' -Phase beträgt bei 1423 K ca. 10 at. %. Die Ausdehnungsrichtung erstreckt sich entlang eines Konzentrationschnittes AlNi₃-Fe. Zusätzlich sind in dieser Abbildung die Zusammensetzungen der untersuchten Legierungen eingetragen.

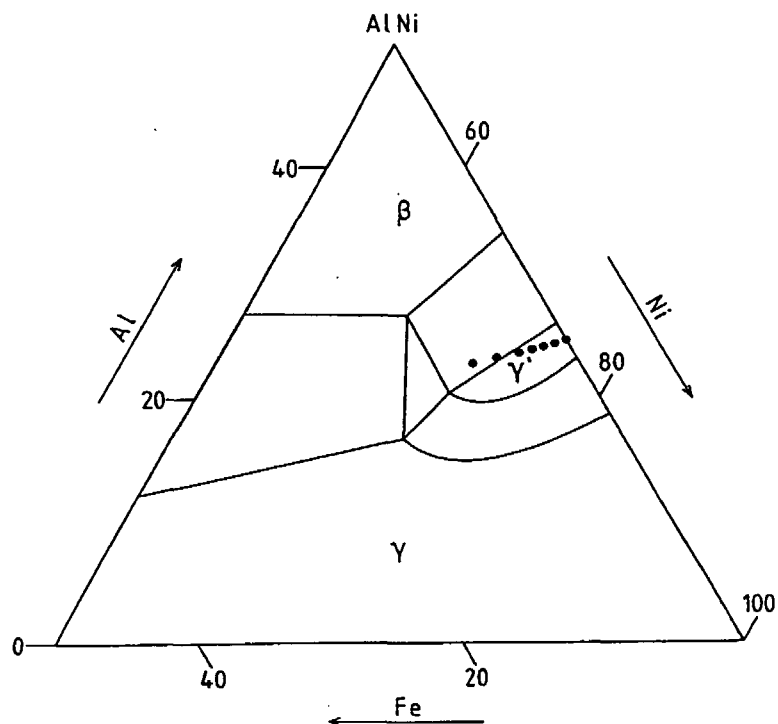


Abb. 8.1: Isothermer Schnitt im nickelreichen Teil des Systems Aluminium-Eisen-Nickel bei 1423 K⁵²⁾

8.2. Durchführung der Messungen

8.2.1. Phasenuntersuchungen an abgeschreckten Legierungsproben

Zur Bestimmung der maximalen Ausdehnung der γ' -Phase für den Konzentrationsschnitt $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ bei 1473 K erfolgten Abschreckexperimente. Hierzu wurden Proben in ganzen Stücken von ca. 2.5 g der Zusammensetzung $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) in dem in Kap. 4.2 beschriebenen Ofen für 5 Tage bei einer Temperatur von 1473 K geglüht und anschließend in dem unter der Heizzone des Ofens befindlichen Gallium/Indiumbad abgeschreckt (vgl. Abb. 4.5). Zur Analyse der in den Legierungen vorliegenden Phasen wurden von diesen Proben Schlitze angefertigt.

8.2.2. Dampfdruckmessungen über Legierungen des Systems Aluminium–Eisen–Nickel

Über den Legierungen der Zusammensetzung $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08$) wurden die Dampfdrücke von Aluminium, Eisen und Nickel in einem Temperaturbereich von ca. 1320 bis 1600 K bestimmt. Hierzu wurden die Intensitäten von $^{27}\text{Al}^+$, $^{56}\text{Fe}^+$ und $^{60}\text{Ni}^+$ bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Der Ionennachweis erfolgte mit Hilfe des Sekundärelektronenvervielfachers und mit der Ionenzählkette. Bei allen Messungen wurden die folgenden Geräteparameter (vgl. Kap. 3.1) verwendet:

$$\begin{aligned} I_e - &= 0.6 \text{ mA} , U_e - = 70 \text{ V} \\ m / \Delta m &= 650 , U_B = 5 \text{ kV} \end{aligned}$$

Vor Beginn der Meßreihe wurde das Verhältnis der Ionisationsquerschnitte von Nickel und Eisen bei einer Elektronenstoßenergie von 70 eV durch aufeinanderfolgende Verdampfungsexperimente bestimmt. Die Druckkalibrierung während der Messungen erfolgte wie bei der Bestimmung der Dampfdrücke über Legierungen des Systems Aluminium–Hafnium–Nickel (Kap. 7.3.3).

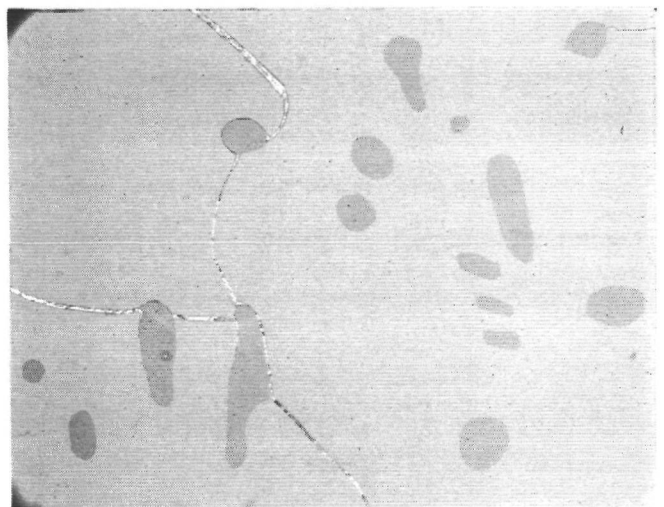
Im Anschluß an die Dampfdruckmessungen erfolgte eine weitere Meßreihe zur Bestimmung der Ionenintensitätsverhältnisse von Aluminium, Eisen und Nickel bei Temperaturen von 1423 und 1473 K. Hierbei wurden die Ionenintensitäten der Legierungskomponenten für die unterschiedlichen Zusammensetzungen bei beiden Temperaturen gemessen.

8.3. Ergebnisse

8.3.1. Beiträge zum Zustandsdiagramm des Systems Aluminium-Eisen-Nickel

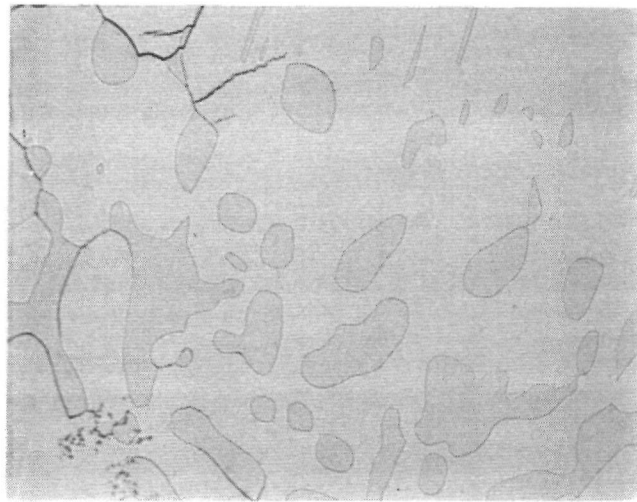
In den Abb. 8.2 und 8.3 sind die Gefügebilder der über einen Zeitraum von fünf Tagen bei 1473 K ausgelagerten und danach abgeschreckten Legierungsproben der Zusammensetzung $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0.06, 0.08$) gezeigt. Die Kontrastierung der unterschiedlichen Phasen erfolgte durch Elektropolieren in Oxalsäure (4 V, 10%ige Oxalsäure, 40 s). Die Elementkonzentrationen von Aluminium, Eisen und Nickel der in den Legierungen vorliegenden Phasen wurden durch energiedispersive Röntgenanalyse (EDS) bestimmt. Die Legierungen mit Eisengehalten von $x = 0.02$ und 0.04 lagen einphasig vor und sind nicht abgebildet. Die Zuordnung der Phasen erfolgte durch deren chemische Zusammensetzung.

Abb. 8.2:
Gefüge der Legierung
 $(\text{AlNi}_3)_{0.94}\text{Fe}_{0.06}$
hell : γ' -Phase
dunkel: β -Phase



100 μm

Abb. 8.3:
Gefüge der Legierung
 $(\text{AlNi}_3)_{0.92}\text{Fe}_{0.08}$
hell : γ' -Phase
dunkel: β -Phase



100 μm

Die Zusammensetzungen der in den Legierungen auftretenden Phasen sind in der Tabelle 8.1 aufgeführt.

Tab. 8.1: Zusammensetzungen der in den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0.06, 0.08$) bei 1473 K im Gleichgewicht vorliegenden Phasen

Legierung $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$	Phase	Zusammensetzung (at. %)		
		Al	Fe	Ni
$x = 0.06$	γ'	23.2 ± 0.3	6.4 ± 0.2	70.4 ± 0.3
	β	29.4 ± 0.4	6.3 ± 0.1	64.3 ± 0.3
$x = 0.08$	γ'	22.0 ± 0.5	8.8 ± 0.3	69.2 ± 0.6
	β	29.0 ± 0.6	7.8 ± 0.2	63.2 ± 0.7

In Tab. 8.1 sind die aus den unterschiedlichen Analysen resultierenden Mittelwerte mit den zugehörigen Standardabweichungen angegeben.

Die Elementzusammensetzungen der in den beiden Legierungen vorliegenden zwei Phasen sind in den in Abb. 8.4 gezeigten isothermen Schnitt des Systems Aluminium-Eisen-Nickel eingetragen und mit Konoden verbunden. Die Lage des Konodendreiecks zwischen γ' -, β - und γ -Phase wurde mit Hilfe der isothermen Schnitte bei 1423 und 1523 K, die der Literatur⁵²⁾ entnommen wurden, extrapoliert. Die Phasengrenzen im Randsystem Aluminium-Nickel sind ebenfalls der Literatur¹⁰⁾ entnommen.

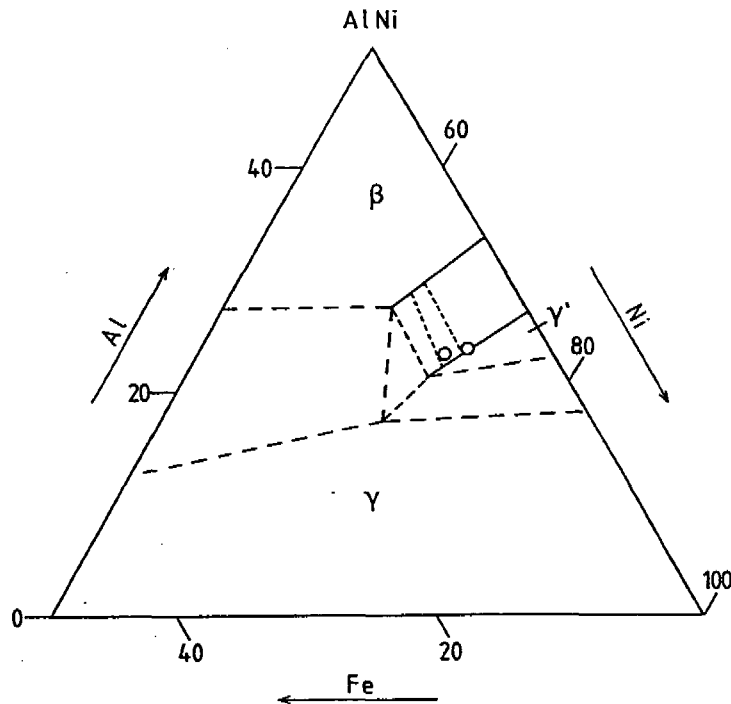


Abb. 8.4: Isothermer Schnitt im nickelreichen Teil des Dreistoffsystems Aluminium-Eisen-Nickel bei 1473 K mit den Zusammensetzungen der Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0.06, 0.08$) und den zu $x = 0.06$ und 0.08 gehörenden Konoden

8.3.2. Dampfdruckmessungen

8.3.2.1. Bestimmung der Partialdrücke von Aluminium, Eisen und Nickel über den Legierungen

Zur Bestimmung des Verhältnisses der Ionisierungsquerschnitte von Nickel und Eisen bei einer Elektronenstoßenergie von 70 eV wurden die Ionenintensitäten von Eisen und Nickel in einem Temperaturbereich von ca. 1330 bis 1690 K gemessen und durch die Beziehung $\ln(I_i + T) = A(T/K) + B$ dargestellt. Für die mittlere Temperatur T_m einer Meßreihe wurde das Verhältnis der Ionisierungsquerschnitte von Nickel und Eisen aus den für diese Temperatur berechneten Ionenintensitäten und den Dampfdrücken von Eisen und Nickel aus der Literatur³⁹⁾ mit Gleichung (55) erhalten.

$$\sigma_{\text{Ni}} / \sigma_{\text{Fe}} = \frac{I_{\text{Ni}}^+ p_{\text{Fe}}^{\text{O}}}{I_{\text{Fe}}^+ p_{\text{Ni}}^{\text{O}}} \quad (55)$$

I_i^+ = Ionenintensität der Komponente i korrigiert bzgl. der Isotopenhäufigkeit

p_i^{O} = Dampfdruck der reinen Komponente i

Aus den drei Meßreihen erhält man das Verhältnis der Ionisierungsquerschnitte zu: $\sigma_{\text{Ni}} / \sigma_{\text{Fe}} = 0.76 \pm 0.16$. Im Vergleich hierzu resultiert aus den von Mann³¹⁾ berechneten Ionisierungsquerschnitten ein Wert von 0.89. Der angegebene Fehler resultiert aus der geschätzten Unsicherheit der Eisen- und Nickeldampfdrücke von jeweils $\pm 15 \%$ sowie der Reproduzierbarkeit der Ionenintensitätsmessungen.

Die Mittelwerte der Sublimationsenthalpien von Eisen und Nickel aus den Verdampfungsexperimenten betrugen:

$\Delta_{\text{sub}} H_{\text{Ni}} (1498 \text{ K}) = 421.5 \pm 3.8 \text{ kJ/mol}$ (Literaturwert³⁹⁾: 420.5 kJ/mol)

$\Delta_{\text{sub}} H_{\text{Fe}} (1474 \text{ K}) = 402.5 \pm 3.5 \text{ kJ/mol}$ (Literaturwert³⁹⁾: 398.2 kJ/mol)

Die angegebenen Fehler sind Standardabweichungen.

In Tabelle 8.2 sind die zur Berechnung des Verhältnisses der Ionisierungsquerschnitte von Nickel und Eisen verwendeten Meßgrößen angegeben.

Tab. 8.2: Ionenintensitäten von Eisen und Nickel bei der mittleren Meßtemperatur und die erhaltenen Werte für das Verhältnis des Ionisierungsquerschnitts von Nickel und Eisen

Meßreihe	T_m/K	Messung	I_{Ni^+}	I_{Fe^+}	$\sigma_{Ni} / \sigma_{Fe}$
1	1507	1	63437	-	<u>0.75</u>
		2	-	251878	
		3	67618	-	
2	1480	3	37523	-	<u>0.74</u>
		4	-	138135	
		5	37417	-	
3	1470	5	29825	-	<u>0.78</u>
		6	-	115129	

Die Umwandlungstemperaturen der in den unterschiedlichen Legierungen vorliegenden Phasen wurden mit Hilfe der Änderung der Ionenintensitätsverhältnisse in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt (vgl. hierzu 7.4.2.1). In Abb. 8.5 sind die Ionenintensitätsverhältnisse von Nickel und Aluminium über den Legierungen der Zusammensetzung $(AlNi_3)_{1-x}Fe_x$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08$) logarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Weichen die Ionenintensitätsverhältnisse für die unterschiedlichen Legierungen mit zunehmender Temperatur von der Geraden ab, so ist dies ein Hinweis auf eine Phasenumwandlung.

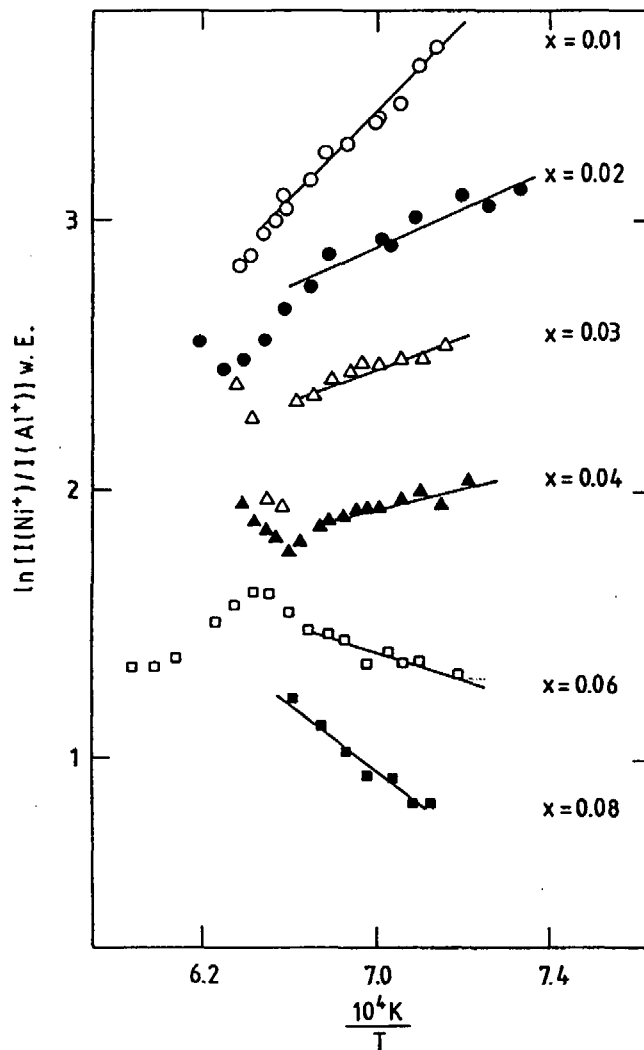


Abb. 8.5: Temperaturabhängigkeit der Ionenintensitätsverhältnisse von Aluminium und Nickel für Legierungen der Zusammensetzung $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0.01 - 0.08$)

In Abb. 8.6 sind die Quotienten der Ionenintensitätsverhältnisse von Eisen und Nickel für die Messungen 3 und 10 der Legierung $(\text{AlNi}_3)_{0.98}\text{Fe}_{0.02}$ gegen $1/T$ aufgetragen. Beide Geraden zeigen übereinstimmend bei der gleichen Temperatur einen Knickpunkt. Diese Temperatur gibt die Phasengrenze der γ' -Phase für $x = 0.02$ im ternären System an.

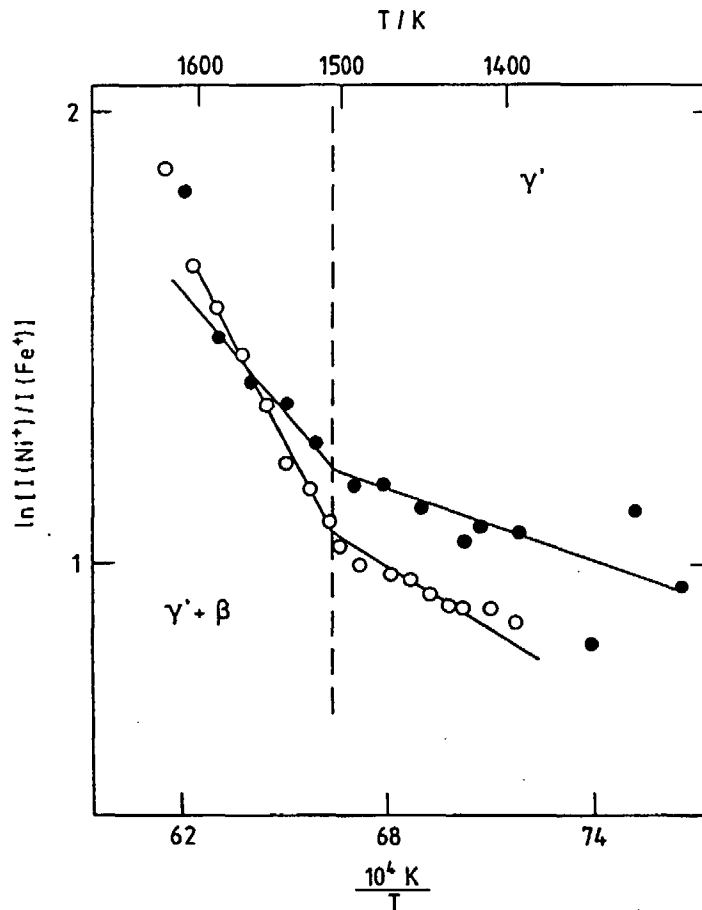


Abb 8.6: Temperaturabhängigkeit der Ionenintensitätsverhältnisse von Eisen und Nickel für die Legierung $(\text{AlNi}_3)_{0.98}\text{Fe}_{0.02}$ in unterschiedlichen Messungen

Zur Bestimmung der Partialdrücke von Aluminium, Eisen und Nickel über den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.08$) erfolgten 13 Messungen in einem Temperaturbereich von ca. 1300 bis 1600 K. Die aus den Ionenintensitäten (Anhang II.a) mit Gleichung (51) erhaltenen Partialdrücke von Aluminium, Eisen und Nickel über der γ' -Phase und dem Zweiphasenraum von γ' - und β -Phase wurden durch die Beziehung $\ln(I_i + T) = A(K/T) + B$ dargestellt. Die Existenzbereiche dieser Phasenräume wurden mit Hilfe des isothermen Schnitts (Abb. 8.4) und den Phasenumwandlungstemperaturen (Abb. 8.5) ermittelt.

Die für die unterschiedlichen Zusammensetzungen erhaltenen Partialdrücke von Aluminium, Eisen und Nickel bei 1473 K sind in Tab. 8.3 angegeben.

Zusätzlich enthält die Tabelle noch die bei dieser Temperatur vorliegenden Phasengleichgewichte.

Tab. 8.3: Partialdrücke von Aluminium, Eisen und Nickel über den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.08$) bei 1473 K und die bei dieser Temperatur im Gleichgewicht vorliegenden Phasen

Messung	Legierung	Phasen	p_{Al}/Pa	p_{Fe}/Pa	p_{Ni}/Pa
1	$x = 0$	γ'	$7.10 \cdot 10^{-5}$	-	$1.28 \cdot 10^{-3}$
11	$x = 0$	γ'	$7.01 \cdot 10^{-5}$	-	$1.22 \cdot 10^{-3}$
8	$x = 0.01$	γ'	$1.01 \cdot 10^{-4}$	$1.39 \cdot 10^{-4}$	$1.09 \cdot 10^{-3}$
3	$x = 0.02$	γ'	$5.61 \cdot 10^{-5}$	$2.72 \cdot 10^{-4}$	$1.13 \cdot 10^{-3}$
10	$x = 0.02$	γ'	$1.31 \cdot 10^{-4}$	$2.49 \cdot 10^{-4}$	$8.89 \cdot 10^{-4}$
9	$x = 0.03$	γ'	$1.36 \cdot 10^{-4}$	$3.88 \cdot 10^{-4}$	$9.30 \cdot 10^{-4}$
13	$x = 0.03$	γ'	$1.09 \cdot 10^{-4}$	$4.81 \cdot 10^{-4}$	$1.20 \cdot 10^{-3}$
4	$x = 0.04$	γ'	$7.54 \cdot 10^{-5}$	$5.24 \cdot 10^{-4}$	$9.17 \cdot 10^{-4}$
12	$x = 0.04$	γ'	$1.12 \cdot 10^{-4}$	$6.53 \cdot 10^{-4}$	$1.17 \cdot 10^{-3}$
2	$x = 0.06$	$\gamma' + \beta$	$1.07 \cdot 10^{-4}$	$1.09 \cdot 10^{-3}$	$1.32 \cdot 10^{-3}$
5	$x = 0.06$	$\gamma' + \beta$	$7.05 \cdot 10^{-5}$	$7.19 \cdot 10^{-4}$	$9.53 \cdot 10^{-4}$
7	$x = 0.06$	$\gamma' + \beta$	$7.45 \cdot 10^{-5}$	$7.42 \cdot 10^{-4}$	$9.72 \cdot 10^{-4}$
6	$x = 0.08$	$\gamma' + \beta$	$7.49 \cdot 10^{-5}$	$9.06 \cdot 10^{-4}$	$9.41 \cdot 10^{-4}$

Die Dampfdruckgleichungen von Aluminium, Eisen und Nickel über Legierungen der Zusammensetzung $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.08$) und die im angegebenen Temperaturbereich vorliegenden Phasengleichgewichte sind in Tab. 8.4 aufgeführt. Die Berechnung der Dampfdruckgleichungen erfolgte wie in Kap. 7.4.2.1.

Tab. B.4: Dampfdruckgleichungen von Aluminium, Eisen und Nickel über den
Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$

Legierung	Phasen	Messung/Punkte	Temperaturbereich	$\ln(p_i/Pa) = A/(T/K) + B$ i = Al		$\ln(p_i/Pa) = A/(T/K) + B$ i = Fe		$\ln(p_i/Pa) = A/(T/K) + B$ i = Ni	
				A	B	A	B	A	B
$(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$									
x = 0	γ'	1/11, 11/9	1343-1579	-56461 ± 1634	28.772 ± 1.101	-	-	-50861 ± 578	27.844 ± 0.359
x = 0.01	γ'	8/12	1373-1542	-56885 ± 500	29.398 ± 0.343	-48388 ± 440	23.972 ± 0.310	-50963 ± 394	27.776 ± 0.270
x = 0.02	γ'	3/8, 10/10	1304-1508	-52995 ± 102	26.612 ± 0.667	-47500 ± 650	23.960 ± 0.503	-50550 ± 209	27.412 ± 0.028
x = 0.03	γ'	9/9, 13/12	1365-1505	-53333 ± 1046	27.195 ± 0.550	-45613 ± 287	23.219 ± 0.042	-50583 ± 224	27.485 ± 0.330
x = 0.04	γ'	4/7, 12/10	1321-1473	-50470 ± 1546	24.970 ± 1.331	-44680 ± 2382	22.889 ± 1.460	-50251 ± 342	27.242 ± 0.061
x = 0.06	$\gamma' + \beta$	2/8, 5/9, 7/6	1353-1493	-49284 ± 1419	24.032 ± 0.973	-43850 ± 843	22.678 ± 0.347	-51717 ± 1005	28.269 ± 0.512
x = 0.08	$\gamma' + \beta$	6/6	1376-1479	-48803 ± 944	23.632 ± 0.663	-41985 ± 1027	21.496 ± 0.721	-52940 ± 1045	28.971 ± 0.734

Die relativen Fehler der Partialdruckbestimmung betragen $\pm 21 \%$ bei Aluminium und jeweils $\pm 12 \%$ bei Eisen und Nickel. Sie ergeben sich aus der durchschnittlichen Reproduzierbarkeit der Dampfdruckbestimmungen für die unterschiedlichen Zusammensetzungen und der Reproduzierbarkeit der Druckeichungen. Die wahrscheinlichen Gesamtfehler der Partialdruckbestimmungen betragen für die Drücke von Aluminium $\pm 39 \%$, für Eisen $\pm 28 \%$ und für Nickel $\pm 19 \%$. Hierbei wurden zusätzlich die Unsicherheiten der Ionisierungsquerschnittsverhältnisse und die Unsicherheit des Partialdrucks von reinem Nickel, das zur Eichung verwendet wurde, berücksichtigt.

8.3.2.2. Berechnung der Aktivitäten von Aluminium, Eisen und Nickel bei 1473 K

Die Aktivitäten von Aluminium und Nickel bei 1473 K in den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.08$) sind in Abb. 8.7 in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration gezeigt. Zusätzlich ist die Phasengrenze aus dem isothermen Schnitt bei 1473 K (Abb. 8.4) eingezeichnet. Abbildung 8.8 zeigt die Aktivität von Eisen bei 1473 K in den Legierungen.

Die Berechnung der Aktivitäten erfolgte aus den Partialdrücken der einzelnen Komponenten (Tab. 8.4) und den Sättigungsdampfdrücken der reinen Metalle mit Gleichung (14). Zur Berechnung der Dampfdrücke von reinem Aluminium und reinem Nickel wurden die Gleichungen (52) und (53) verwendet. Der Dampfdruck von Eisen wurde in dem Temperaturbereich von 1300–1600 K mit der Beziehung (56) erhalten³⁹⁾.

$$\ln (p_{\text{Fe}}/\text{Pa}) = -47949 (K/T) + 27.78 \quad (56)$$

Abb. 8.7:
Aktivitäten von Aluminium und Nickel
in den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$
($x = 0 - 0.08$) bei 1473 K in Ab-
hängigkeit von der Eisenkonzentra-
tion und die zugehörigen Phasen-
gleichgewichte

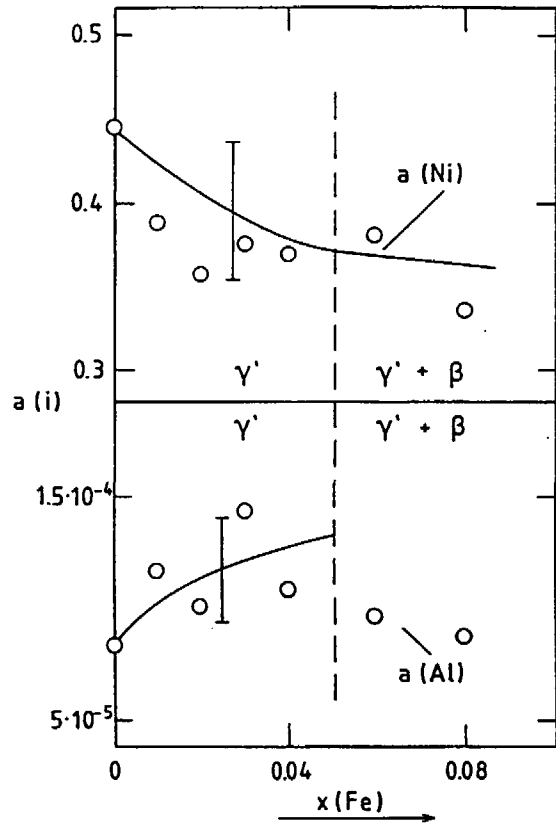
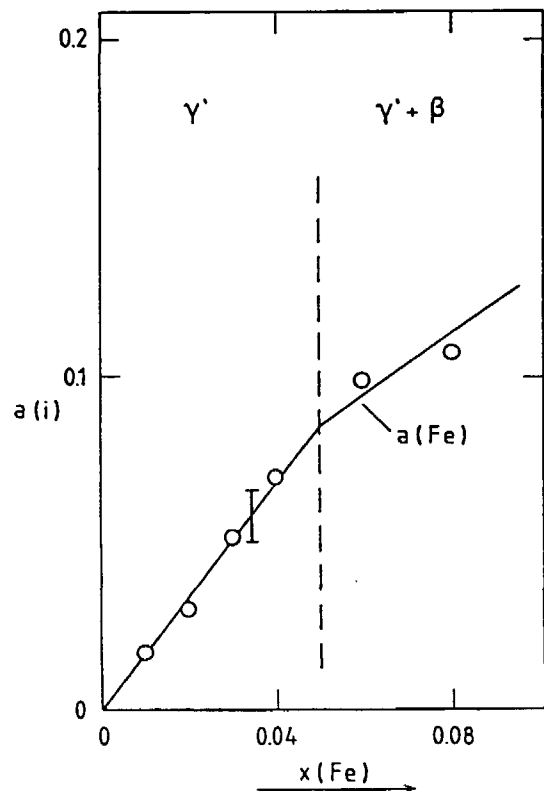


Abb. 8.8:
Aktivität von Eisen in den Legierungen
 $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.08$) bei
1473 K in Abhängigkeit von der
Eisenkonzentration und die zu-
gehörigen Phasengleichgewichte



Die in Abb. 8.7 und 8.8 eingezeichneten Fehlerbalken stellen die relativen Fehler der Aktivitäten von Aluminium, Eisen und Nickel dar. Sie beziehen sich auf die Fehler der jeweiligen mittleren Aktivität im untersuchten Konzentrationsbereich.

8.3.2.3. Berechnung der partiellen Mischungsenthalpien von Aluminium, Eisen und Nickel

Die partiellen Mischungsenthalpien von Aluminium, Eisen und Nickel wurden im Bereich der γ' -Phase mit Gleichung (17) aus der Temperaturabhängigkeit der Aktivität ermittelt. Dazu wurden die Aktivitäten von Aluminium, Eisen und Nickel aus den gemessenen Partialdrücken und den Dampfdrücken der reinen Komponenten, die durch die Gleichungen (52), (53) und (57) erhalten wurden, berechnet. Tabelle 8.5 zeigt die partiellen Mischungsenthalpien für die mittlere Temperatur der jeweiligen Messung. Zusätzlich ist der Temperaturbereich und die Anzahl der Meßpunkte der einzelnen Messungen angegeben.

Die in Tab. 8.5 für die einzelnen partiellen Mischungsenthalpien angegebenen Fehler sind Standardabweichungen. Die für die Mittelwerte der partiellen Mischungsenthalpien angegebenen Fehler setzen sich aus den Standardabweichungen der einzelnen Messungen und den Abweichungen der Mittelwerte von den für die einzelnen Messungen erhaltenen Mischungsenthalpien zusammen.

Die partiellen Mischungsenthalpien von Aluminium und Nickel für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.04$) sind in Abb. 8.9 in Abhängigkeit vom Eisengehalt dargestellt. Hierbei wird angenommen, daß die Temperaturabhängigkeit der partiellen Mischungsenthalpien in dem untersuchten Temperaturbereich vernachlässigbar ist.

Tab. 8.5: Partielle Mischungsenthalpien von Aluminium, Eisen und Nickel
für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.04$)

x_{Fe}	Messung/ Punkte	$\Delta T^{\text{a)}$	$T_{\text{m}}^{\text{b)}$	$\frac{\Delta_{\text{mix}} h_{\text{Al}}}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{\Delta_{\text{mix}} h_{\text{Fe}}}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{\Delta_{\text{mix}} h_{\text{Ni}}}{\text{kJ/mol}}$
0	1/11	226	1456	-151.05 ± 7.13	-	1.97 ± 3.58
0	11/9	129	1515	-170.26 ± 8.27	-	-4.83 ± 5.20
Σ/n			1486	-160.66 ± 11.05	-	-1.43 ± 4.64
0.01	8/12	169	1458	-164.18 ± 4.16	-3.65 ± 3.66	-2.28 ± 3.28
0.02	3/9	187	1398	-131.24 ± 3.12	0.33 ± 9.61	2.38 ± 3.17
0.02	10/10	114	1451	-132.43 ± 2.48	7.97 ± 4.42	-0.07 ± 2.91
Σ/n			1425	-131.84 ± 2.09	4.15 ± 6.53	1.16 ± 2.48
0.03	9/9	140	1435	-128.49 ± 4.76	17.74 ± 7.03	2.19 ± 5.61
0.03	13/12	134	1428	-140.79 ± 3.36	21.11 ± 3.73	-0.43 ± 3.74
Σ/n			1432	-134.64 ± 6.80	19.43 ± 4.32	0.88 ± 3.62
0.04	4/7	136	1389	-101.75 ± 18.12	13.18 ± 7.50	1.63 ± 11.04
0.04	12/10	128	1409	-119.93 ± 3.23	45.98 ± 6.83	5.65 ± 4.71
Σ/n			1399	-110.84 ± 12.93	29.58 ± 17.17	3.64 ± 6.33

a) ΔT = Temperaturintervall der Messung

b) T_{m} = mittlere Temperatur der Messung

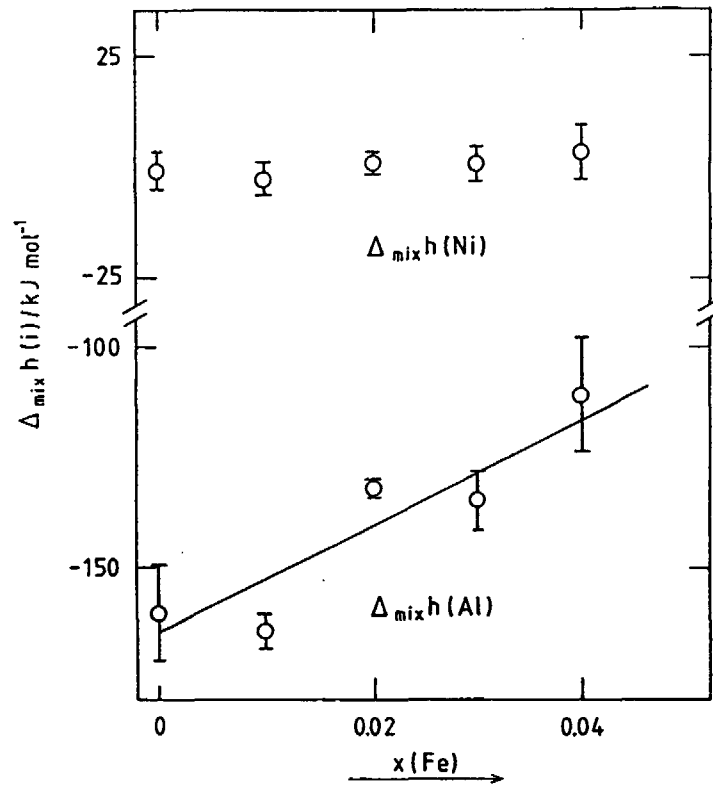


Abb. 8.9: Partielle Mischungsenthalpien von Aluminium und Nickel in Abhängigkeit vom Eisengehalt für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.04$)

Die partielle Mischungsenthalpie von Eisen für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.04$) in Abhängigkeit vom Eisengehalt ist in Abb. 8.10 dargestellt.

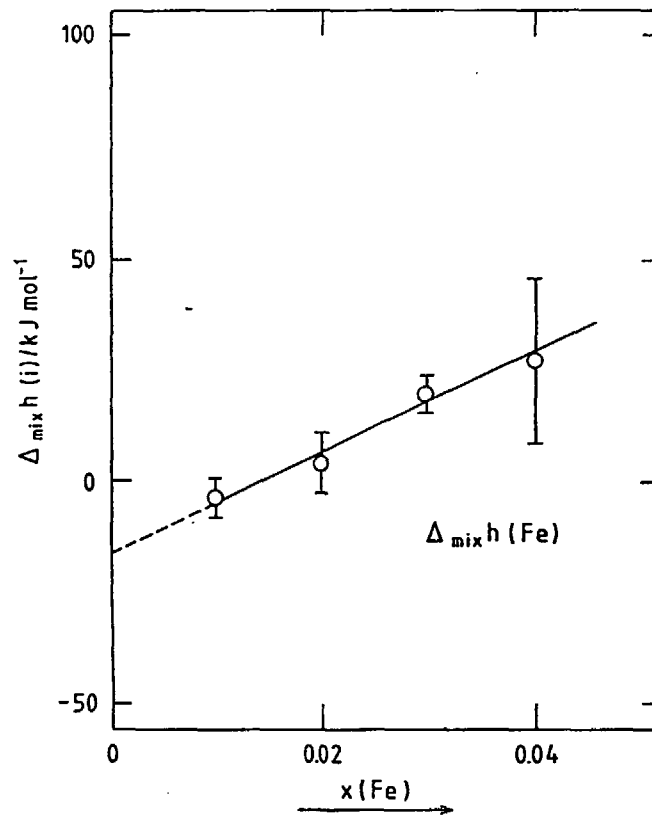


Abb. 8.10: Partielle Mischungsenthalpie von Eisen in Abhängigkeit vom Eisengehalt für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.04$)

8.3.2.4. Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von Aluminium und Nickel durch Integration der Ionenintensitätsverhältnisse bei 1423 und 1473 K

Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von Aluminium und Nickel durch Integration der Ionenintensitätsverhältnisse wurde Gleichung (31) verwendet. Die Integration geht von der Zusammensetzung AlNi_3 aus. Da die relative Änderung der Aktivitätskoeffizienten von Aluminium und Nickel in Abhängigkeit vom Eisengehalt bestimmt werden sollte, wurden die in der vorhergehenden Meßreihe ermittelten Aktivitätskoeffizienten von

Aluminium und Nickel als Integrationsgrenze eingesetzt. Die Aktivitätskoeffizienten von Aluminium und Nickel werden über die Gleichungen (57) und (58) erhalten.

$$\begin{aligned} \ln f_{\text{Al}} = \ln f_{\text{Al}}(\text{AlNi}_3) &+ \int_{x_{\text{Fe}}=0}^{x_{\text{Fe}}} x_{\text{Ni}} d \ln \left(\frac{I_{\text{Al}} + x_{\text{Ni}}}{I_{\text{Ni}} + x_{\text{Al}}} \right) \\ &+ \int_{x_{\text{Fe}}=0}^{x_{\text{Fe}}} x_{\text{Fe}} d \ln \left(\frac{I_{\text{Al}} + x_{\text{Fe}}}{I_{\text{Fe}} + x_{\text{Al}}} \right) \end{aligned} \quad (57)$$

$$\begin{aligned} \ln f_{\text{Ni}} = \ln f_{\text{Ni}}(\text{AlNi}_3) &+ \int_{x_{\text{Fe}}=0}^{x_{\text{Fe}}} x_{\text{Al}} d \ln \left(\frac{I_{\text{Ni}} + x_{\text{Al}}}{I_{\text{Al}} + x_{\text{Ni}}} \right) \\ &+ \int_{x_{\text{Fe}}=0}^{x_{\text{Fe}}} x_{\text{Fe}} d \ln \left(\frac{I_{\text{Ni}} + x_{\text{Fe}}}{I_{\text{Fe}} + x_{\text{Ni}}} \right) \end{aligned} \quad (58)$$

Aus den in Anhang II.b und II.c angegebenen Ionenintensitäten von Aluminium, Eisen und Nickel wurden die Mittelwerte der Ionenintensitätsverhältnisse bei 1423 K und bei 1473 K für die unterschiedlichen Konzentrationen berechnet.

In Abb. 8.11 ist der Molenbruch von Nickel gegen den Logarithmus von $[(I_{\text{Al}} + x_{\text{Ni}})/(I_{\text{Ni}} + x_{\text{Al}})]$ bei 1473 K aufgetragen. Die Fläche unter den durch Geraden verbundenen Punkten entspricht dem ersten Integral in Gleichung (57). An die Punkte, die im Konzentrationsbereich der γ' -Phase liegen, wurde eine Gerade angepaßt, wobei die einzelnen Punkte entsprechend dem Quadrat ihrer Standardabweichung gewichtet wurden. Die Punkte, die zu dem Zweiphasengebiet von β - und γ' -Phase gehören, wurden von Punkt zu Punkt durch Geraden verbunden.

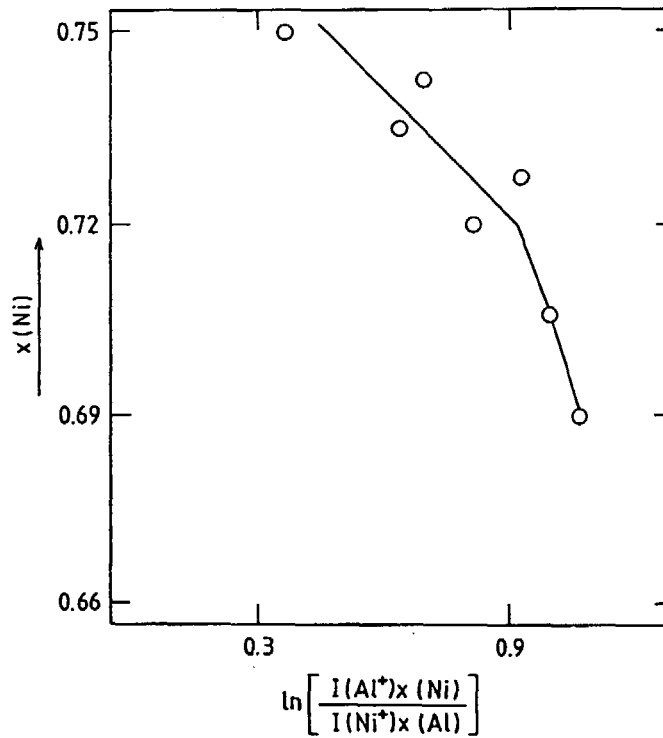


Abb. 8.11: Auftragung von x_{Ni} gegen $\ln [(I_{\text{Al}} + x_{\text{Ni}})/(I_{\text{Ni}} + x_{\text{Al}})]$ für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.08$) bei 1473 K

Abbildung 8.12 zeigt die Auftragung des Molenbruchs von Eisen gegen $\ln [(I_{\text{Al}} + x_{\text{Fe}})/(I_{\text{Fe}} + x_{\text{Al}})]$ bei 1473 K. Die Fläche unter den durch Geraden verbundenen Punkten entspricht dem zweiten Integral in Gleichung (57). Die Geradenanpassung erfolgte in der gleichen Weise, wie zuvor beschrieben.

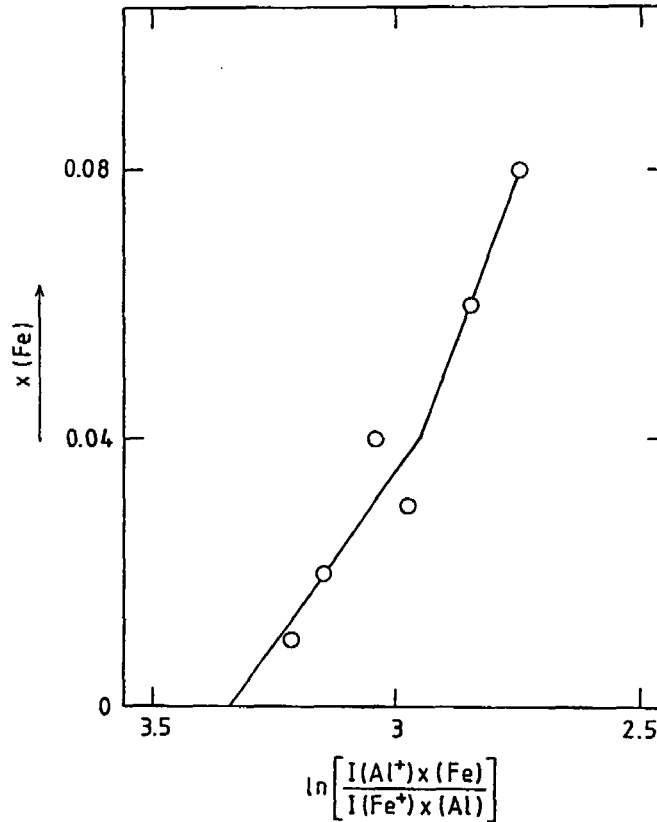


Abb. 8.12: Auftragung von x_{Fe} gegen $\ln [(I_{\text{Al}^+} x_{\text{Fe}})/(I_{\text{Fe}^+} x_{\text{Al}})]$ für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.08$) bei 1473 K

Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von Aluminium und Nickel für die unterschiedlichen Zusammensetzungen erfolgte aus den jeweiligen Geradengleichungen, die auf die zuvor beschriebene Weise erhalten wurden, den dazugehörenden Konzentrationen und den Aktivitätskoeffizienten von Aluminium und Nickel in AlNi_3 .

Die aus den Aktivitätskoeffizienten mit der Gleichung (15) berechneten Aktivitäten von Aluminium und Nickel sind in Tab. 8.6 für 1423 K und in Tab. 8.7 für 1473 K aufgeführt. Zusätzlich sind die Aktivitäten angegeben, die aus den gemessenen Dampfdrücken erhalten wurden.

Tab. 8.6: Aktivitäten von Aluminium und Nickel in den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.08$) bei 1423 K durch Integration der Ionenintensitätsverhältnisse und durch Berechnung aus den Partialdrücken

x (Fe)	a_{Al}	a_{Al}	a_{Ni}	a_{Ni}
	Integrations- methode	Partialdruck- messung	Integrations- methode	Partialdruck- messung
0	$(5.23 \cdot 10^{-5})$	$5.23 \cdot 10^{-5}$	(0.444)	0.444
0.01	$5.44 \cdot 10^{-5}$	$7.26 \cdot 10^{-5}$	0.432	0.386
0.02	$5.66 \cdot 10^{-5}$	$6.89 \cdot 10^{-5}$	0.421	0.358
0.03	$5.88 \cdot 10^{-5}$	$9.73 \cdot 10^{-5}$	0.410	0.377
0.04	$6.11 \cdot 10^{-5}$	$7.87 \cdot 10^{-5}$	0.398	0.373
0.06	$6.83 \cdot 10^{-5}$	$7.27 \cdot 10^{-5}$	0.373	0.372
0.08	$7.36 \cdot 10^{-5}$	$6.66 \cdot 10^{-5}$	0.357	0.318

Für die Abschätzung der wahrscheinlichen Gesamtfehler müssen die Unsicherheiten der als Integrationsgrenzen verwendeten Aktivitäten von Aluminium und Nickel in AlNi_3 berücksichtigt werden. Diese betragen $\pm 15 \%$ für die Aktivität von Nickel und $\pm 34 \%$ für die Aktivität von Aluminium.

Tab. 8.7: Aktivitäten von Aluminium und Nickel in den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.08$) bei 1473 K durch Integration der Ionenintensitätsverhältnisse und durch Berechnung aus den Partialdrücken

$x(\text{Fe})$	a_{Al}	a_{Al}	a_{Ni}	a_{Ni}
	Integrations- methode	Partialdruck- messung	Integrations- methode	Partialdruck- messung
0	$(8.30 \cdot 10^{-5})$	$8.30 \cdot 10^{-5}$	(0.445)	0.445
0.01	$8.98 \cdot 10^{-5}$	$1.16 \cdot 10^{-4}$	0.428	0.388
0.02	$9.72 \cdot 10^{-5}$	$1.01 \cdot 10^{-4}$	0.411	0.357
0.03	$1.05 \cdot 10^{-4}$	$1.43 \cdot 10^{-4}$	0.395	0.376
0.04	$1.14 \cdot 10^{-4}$	$1.08 \cdot 10^{-4}$	0.380	0.369
0.06	$1.19 \cdot 10^{-4}$	$9.71 \cdot 10^{-5}$	0.366	0.381
0.08	$1.22 \cdot 10^{-4}$	$8.81 \cdot 10^{-5}$	0.354	0.335

8.3.2.5. Berechnung der Exzeßpotentiale von Aluminium, Eisen und Nickel

In Abb. 8.13 sind die Exzeßpotentiale von Aluminium, Eisen und Nickel in den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.04$) bei 1473 K gezeigt. Die Berechnung der Exzeßpotentiale erfolgte mit Gleichung (54). Hierzu wurden die Aktivitäten von Aluminium und Nickel, die durch Integration der Ionenintensitätsverhältnisse bestimmt wurden, verwendet. Das Exzeßpotential von Eisen wurde mit der Aktivität berechnet, die aus den Partialdruckmessungen erhalten wurde.

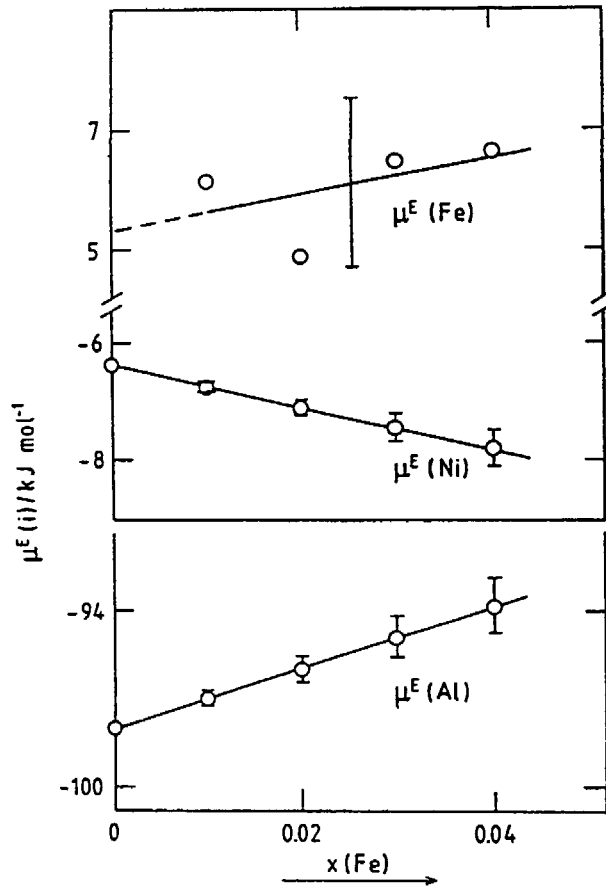


Abb. 8.13: Exzeßpotentiale von Aluminium, Eisen und Nickel in den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.04$) bei 1473 K in Abhängigkeit vom Eisengehalt

Die in Abb. 8.13 gezeigten Fehlerbalken beziehen sich auf die relativen Fehler der Exzeßpotentiale. Sie resultieren für Aluminium und Nickel aus den Standardabweichungen der Geradenanpassungen (vgl. S. 91). Der relative Fehler des Exzeßpotentials von Eisen wurde mit Hilfe der Reproduzierbarkeit der Partialdruckmessungen abgeschätzt und beträgt $\pm 1.4 \text{ kJ/mol}$.

8.3.2.6. Berechnung der partiellen Mischungsentropien von Aluminium, Eisen und Nickel

Die in Tab. 8.8 angegebenen partiellen Mischungsentropien von Aluminium, Eisen und Nickel wurden mit Gleichung (18) aus der Temperaturabhängigkeit der partiellen freien Mischungsenthalpien berechnet. Letztere wurden aus den Dampfdrücken von Aluminium, Eisen und Nickel über den Legierungen (Tab. 8.4) und den Dampfdrücken der reinen Komponenten aus Gleichung (52), (53) und (56) über die Beziehung (16) erhalten. Die Temperaturabhängigkeit der partiellen Mischungsentropien im untersuchten Temperaturbereich wird vernachlässigt.

Tab. 8.8: Partielle Mischungsentropien von Aluminium, Eisen und Nickel für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.04$)

Legierung	$\frac{\Delta_{\text{mix}} S_{\text{Al}}}{\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{mix}} S_{\text{Fe}}}{\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{mix}} S_{\text{Ni}}}{\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}}$
$x = 0$	-30.9 ± 11.7		5.7 ± 3.7
$x = 0.01$	-36.1 ± 2.9	31.7 ± 2.6	6.2 ± 2.2
$x = 0.02$	-13.0 ± 6.2	31.8 ± 5.6	9.3 ± 1.7
$x = 0.03$	-17.8 ± 6.1	37.9 ± 2.8	8.7 ± 3.6
$x = 0.04$	0.7 ± 17.3	40.7 ± 12.7	10.8 ± 4.4

Die in Tab. 8.8 angegebenen Fehler sind relative Fehler. Sie resultieren aus den Standardabweichungen und der Reproduzierbarkeit der für die unterschiedlichen Zusammensetzungen erhaltenen Koeffizienten B der Dampfdruckgleichungen.

Die partielle Mischungsentropie von Aluminium in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration ist in Abb. 8.14 gezeigt.

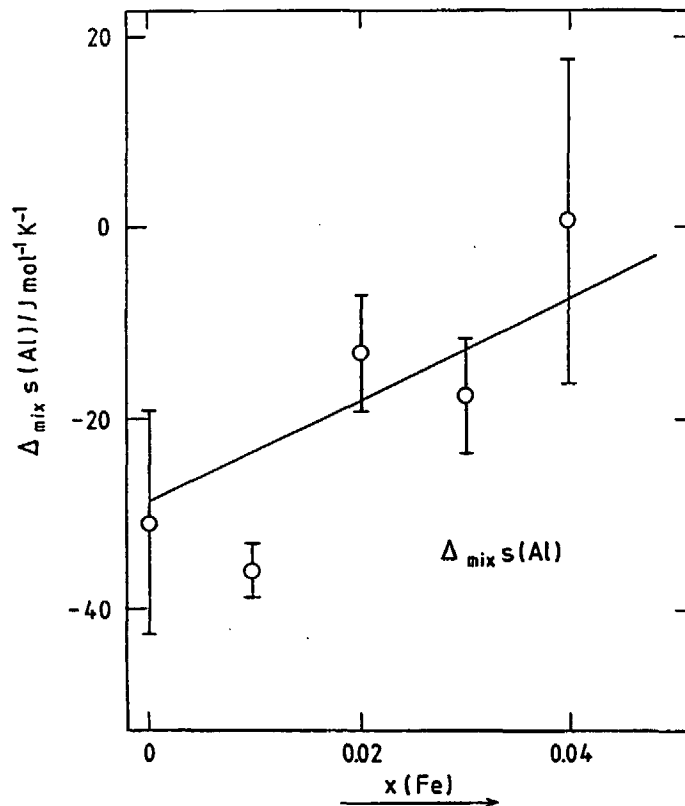


Abb. 8.14: Partielle Mischungsentropie von Aluminium für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.04$)

8.4. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Die Ausdehnung der γ' -Phase beträgt bei 1473 K für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ zwischen 4 und 6 at. % Eisen. Dieser Wert resultierte aus Abschreckuntersuchungen an den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.08$). Die Elementkonzentrationen der in den abgeschreckten Legierungen vorliegenden Phasen wurden durch EDS-Analysen bestimmt. Die Einordnung der unterschiedlichen Phasen in das Zustandsdiagramm erfolgte über deren chemische Zusammensetzung.

Legiert man zu stöchiometrischem AlNi_3 bis zu 8 at. % Eisen, nimmt bei 1473 K die Aktivität von Aluminium zu, die von Nickel nimmt ab. Die Aktivität von Eisen nimmt in diesem Konzentrationsbereich ebenfalls zu. Hierbei durchlaufen die Zustandspunkte der Legierungen mit zunehmender Eisenkonzentration die γ' -Phase und das Zweiphasengebiet von γ' - und β -Phase.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitäten von Aluminium und Nickel ist in dem untersuchten Konzentrationsbereich so gering, daß sie aus den gemessenen Partialdrücken nicht zweifelsfrei ermittelt werden kann. Daher wurde eine zweite von Druckkalibrierungen unabhängige Methode angewendet, um die relativen Änderungen der Aktivitäten von Aluminium und Nickel beim Zulegieren von Eisen zu AlNi_3 zu bestimmen. Durch die Integrationsmethode der Ionenintensitätsverhältnisse nach Neckel und Wagner^{35,36)} sowie Belton und Fruehan^{37,38)} konnte eine Zunahme der Aktivität von Aluminium und eine Abnahme der Aktivität von Nickel bei 1423 und 1473 K im untersuchten Konzentrationsbereich ermittelt werden.

Die Phasengrenzen der γ' -Phase in Abhängigkeit vom Eisengehalt und der Temperatur wurden durch die Auftragung der gemessenen Ionenintensitätsverhältnisse gegen die reziproke Temperatur ermittelt. Dies ermöglichte die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten von Aluminium, Eisen und Nickel im Bereich der γ' -Phase. Die hieraus resultierenden partiellen Mischungsenthalpien zeigen, daß die partiellen Mischungsenthalpien von Aluminium und Eisen mit steigendem Eisengehalt zunehmen. Eine Änderung der partiellen Mischungsenthalpie von Nickel kann im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht beobachtet werden.

Die Zugabe von Eisen zu AlNi_3 bewirkt innerhalb des Homogenitätsbereichs der γ' -Phase eine Zunahme der partiellen Mischungsentropie von Aluminium. Die Änderungen der partiellen Mischungsentropien von Eisen und Nickel sind geringer und liegen innerhalb der Fehlergrenzen, so daß keine Konzentrationsabhängigkeit beobachtet werden kann.

9. Thermodynamische Untersuchungen an Legierungen des Systems Aluminium-Kobalt-Nickel

9.1. Einführende Betrachtung des Systems Aluminium-Kobalt-Nickel

In Abb. 9.1 ist der isotherme Schnitt im nickelreichen Teil des Dreistoffsystems Aluminium-Kobalt-Nickel bei 1373 K gezeigt^{54,55}). In diesem Bereich des Systems existieren bei 1373 K drei feste Phasen. Kobalt und Nickel (γ -Phase) sind vollständig mischbar. Die intermetallischen Verbindungen AlNi (β -Phase) und AlCo (B2-Struktur) zeigen ebenfalls eine durchgehende Mischbarkeit. Die maximale Ausdehnung des Homogenitätsbereichs der γ' -Phase beträgt bei 1373 K ca. 18 at. % in Richtung zunehmenden Kobaltgehaltes. Die Breite des in dieser Abbildung gezeigten Homogenitätsbereichs der γ' -Phase ist klein, bezogen auf die Aluminium-Nickel Achse des ternären Systems. Die Ausdehnungsrichtung weicht bei 1373 K von dem Konzentrationsschnitt konstanter Aluminiumkonzentration (vgl. Kap. 1) in Richtung geringerer Aluminiumgehalte ab. Zusätzlich sind in dieser Abbildung die Zusammensetzungen der untersuchten Legierungen eingetragen.

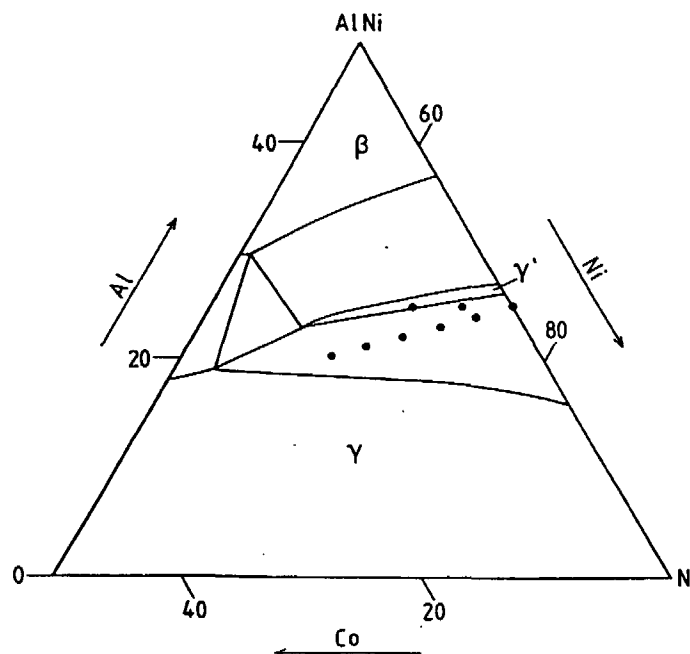


Abb. 9.1: Isothermer Schnitt im nickelreichen Teil des Systems Aluminium-Kobalt-Nickel bei 1373 K ^{54,55})

9.2. Durchführung der Messungen

9.2.1. Phasenuntersuchungen an abgeschreckten Legierungsproben

Zur Bestimmung der maximalen Ausdehnung der γ' -Phase im nickelreichen Teil des Systems Aluminium-Kobalt-Nickel bei 1473 K wurden Proben in ganzen Stücken von ca. 2.5 g in dem in Kap. 4.2 beschriebenen Glühofen über einen Zeitraum von 5 Tagen bei 1473 K geglüht und in dem unter der Heizzone des Ofens befindlichen Gallium/Indiumbad abgeschreckt (vgl. Abb. 4.5). Hierbei wurden Legierungen der Zusammensetzung $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15$) und $\text{Al}_{0.25}\text{Co}_x\text{Ni}_{0.75-x}$ ($x = 0.04, 0.08$) untersucht. Ein zusätzliches Experiment erfolgte mit der Legierung $(\text{AlNi}_3)_{0.97}\text{Co}_{0.03}$. Diese Probe wurde einen Tag lang bei 1573 K geglüht und danach abgeschreckt. Von den abgeschreckten Proben wurden Schiffe hergestellt.

9.2.2. Dampfdruckmessungen über Legierungen des Systems Aluminium-Kobalt-Nickel

Über den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15$) wurden die Dampfdrücke von Aluminium, Kobalt und Nickel in einem Temperaturbereich von ca. 1350 bis 1600 K bestimmt. Hierzu wurden die Intensitäten der Ionen $^{27}\text{Al}^+$, $^{59}\text{Co}^+$ und $^{60}\text{Ni}^+$ bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Die verwendeten Geräteparameter entsprechen für die Messungen 1 – 6 den in Kap. 8.2.2 angegebenen. Bei den Messungen 7 – 14 wurde die Beschleunigungsspannung der Ionenquelle auf 6 kV erhöht. Dadurch konnten die Eintritts- und Austrittsspaltweiten vergrößert werden, wodurch bei gleichbleibendem Auflösungsvermögen eine Steigerung der Empfindlichkeit möglich war.

Vor jeder Dampfdruckmessung an einer Probe erfolgte eine Druckkalibrierung, die nach der Messung durch eine erneute Kalibrierung überprüft wurde. Vor Beginn der Messungen wurde das Verhältnis der Ionisierungsquerschnitte von Nickel und Kobalt für eine Elektronenstoßenergie von 70 eV durch aufeinanderfolgende Verdampfungsexperimente (vgl. Kap 8.3.2.1) bestimmt.

Im Anschluß an die Dampfdruckmessungen erfolgten vier weitere Experimente ohne Druckkalibrierung an den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0, 0.03, 0.06, 0.09$). Diese Messungen dienten zur Absicherung der bei den Dampfdruckmessungen erhaltenen Temperaturabhängigkeiten.

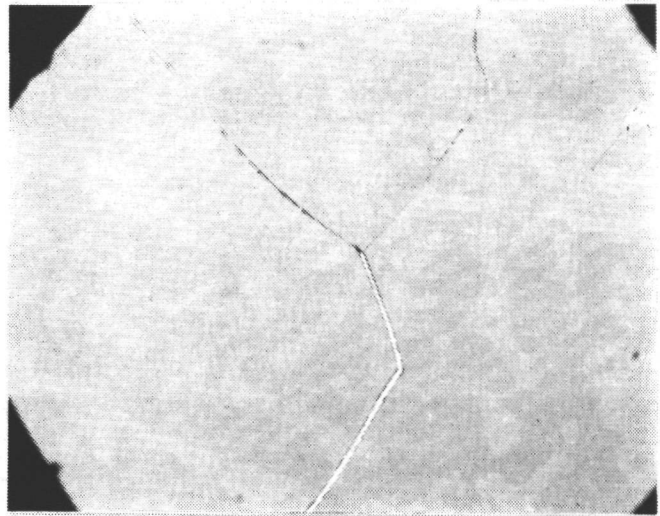
9.3. Ergebnisse

9.3.1. Beiträge zum Zustandsdiagramm des Systems Aluminium-Kobalt-Nickel

In den Abb. 9.2 – 9.4 sind die Gefügebilder der über einen Zeitraum von 5 Tagen bei 1473 K geglühten und danach abgeschreckten Legierungsproben der Zusammensetzung $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0.12, 0.15$) und $\text{Al}_{0.25}\text{Co}_{0.08}\text{Ni}_{0.67}$ gezeigt. Die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0.03, 0.06, 0.09$) und $\text{Al}_{0.25}\text{Co}_{0.04}\text{Ni}_{0.71}$ lagen einphasig vor und sind nicht abgebildet. Ebenso konnte in der bei 1573 K geglühten und abgeschreckten Legierung $(\text{AlNi}_3)_{0.97}\text{Co}_{0.03}$ metallographisch nur eine Phase nachgewiesen werden.

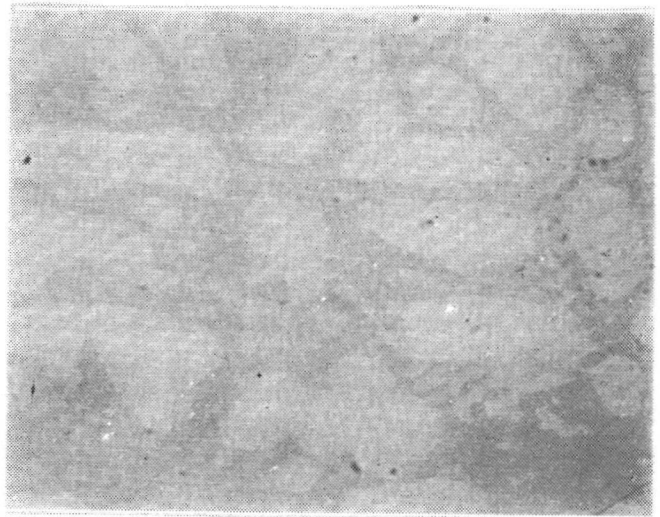
Die Kontrastierung der unterschiedlichen Phasen erfolgte durch Elektropolieren in Oxalsäure (4 V, 10%ige Oxalsäure, 40 s). Die Bestimmung der Elementkonzentrationen der in den Legierungen vorliegenden Phasen erfolgte durch EDS-Analyse. Hierbei wurden willkürlich ausgewählte Bereiche der Matrix und der Ausscheidungen analysiert. Die Zuordnung der unterschiedlichen Phasen erfolgte über deren chemische Zusammensetzung.

Abb.9.2:
Gefüge der Legierung
 $(\text{AlNi}_3)_{0.88} \text{Co}_{0.12}$
hell: γ -Phase
dunkel: γ' -Phase



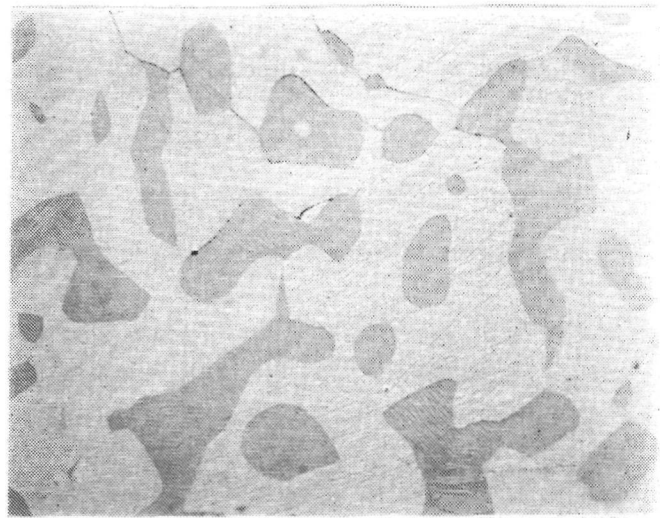
50 μm

Abb.9.3:
Gefüge der Legierung
 $(\text{AlNi}_3)_{0.85} \text{Co}_{0.15}$
hell: γ -Phase
dunkel: γ' -Phase



100 μm

Abb.9.4:
Gefüge der Legierung
 $\text{Al}_{0.25} \text{Co}_{0.08} \text{Ni}_{0.67}$
hell: γ' -Phase
dunkel: β -Phase



50 μm

Die Zusammensetzungen der in den unterschiedlichen Legierungen vorliegenden Phasen sind in Tab. 9.1 gezeigt. Angegeben sind die Mittelwerte der unterschiedlichen Analysen mit den zugehörigen Standardabweichungen.

Tab. 9.1: Zusammensetzungen der in den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0.12, 0.15$) und $\text{Al}_{0.25}\text{Co}_{0.08}\text{Ni}_{0.67}$ bei 1473 K im Gleichgewicht vorliegenden Phasen

Legierung	Phase	Zusammensetzung (at. %)		
		Al	Co	Ni
$(\text{AlNi}_3)_{0.88}\text{Co}_{0.12}$	γ'	22.6 ± 0.5	11.7 ± 0.5	65.7 ± 0.4
	γ	19.3 ± 0.4	15.3 ± 0.3	65.4 ± 0.4
$(\text{AlNi}_3)_{0.85}\text{Co}_{0.15}$	γ'	22.1 ± 0.2	13.8 ± 0.4	64.1 ± 0.6
	γ	18.8 ± 0.2	17.2 ± 0.6	64.0 ± 0.5
$\text{Al}_{0.25}\text{Co}_{0.08}\text{Ni}_{0.67}$	γ'	24.4 ± 0.2	8.5 ± 0.2	67.1 ± 0.2
	β	30.4 ± 0.7	8.7 ± 0.3	60.9 ± 0.7

Die ermittelten Phasenzusammensetzungen in den unterschiedlichen Legierungen sind in den in Abb. 8.5 gezeigten isothermen Schnitt bei 1473 K eingetragen. Die Phasengrenzen der β -, γ' - und γ -Phase im Randsystem Aluminium-Nickel sind der Literatur¹⁰⁾ entnommen. Die Zusammensetzungen der in den unterschiedlichen zweiphasigen Legierungen vorliegenden Phasen sind durch Konoden verbunden. Die Lage des Dreiphasengleichgewichts von γ' -, β - und γ -Phase wurde durch Extrapolation erhalten.

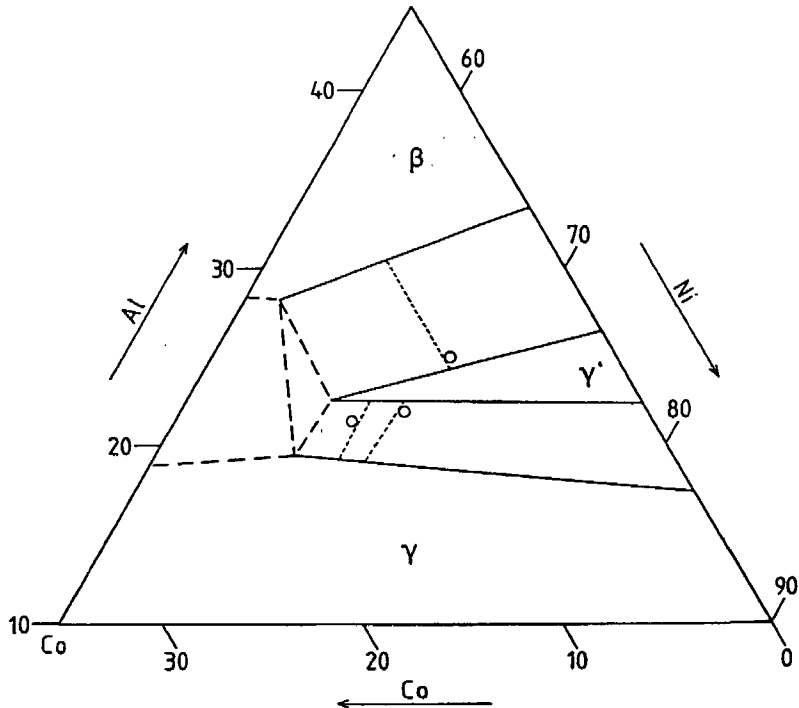


Abb. 9.5: Isothermer Schnitt im System Aluminium-Kobalt-Nickel bei 1473 K im Bereich der γ' -Phase mit den Zusammensetzungen der Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0.12, 0.15$) sowie $\text{Al}_{0.25}\text{Co}_{0.08}\text{Ni}_{0.67}$ und den zugehörigen Konoden

9.3.2. Dampfdruckmessungen

9.3.2.1. Bestimmung der Partialdrücke von Aluminium, Kobalt und Nickel über den Legierungen

Zur Bestimmung des Ionisierungsquerschnitts von Nickel und Kobalt bei einer Elektronenstoßenergie von 70 eV wurden in einem Temperaturbereich von 1320 bis 1600 K die Ionenintensitäten von Kobalt und Nickel über den reinen Metallen gemessen. Diese wurden durch die Beziehung $\ln(I_i + T) = A(T/K) + B$ dargestellt. Die Ionenintensitäten von Kobalt und Nickel wurden hiermit für die mittlere Temperatur einer Meßreihe

erhalten. Die Berechnung des Verhältnisses der Ionisierungsquerschnitte erfolgte mit den Ionenintensitäten sowie den Sättigungsdampfdrücken der reinen Metalle, die der Literatur³⁹⁾ entommen wurden, bei der mittleren Temperatur der jeweiligen Meßreihe durch Gleichung (59).

$$\sigma_{\text{Ni}} / \sigma_{\text{Co}} = \frac{I_{\text{Ni}^+} p_{\text{Co}}^{\text{O}}}{I_{\text{Co}^+} p_{\text{Ni}}^{\text{O}}} \quad (59)$$

Aus den zwei Meßreihen erhält man das Verhältnis der Ionisierungsquerschnitte von Nickel und Kobalt zu: $\sigma_{\text{Ni}} / \sigma_{\text{Co}} = 0.82 \pm 0.18$. Im Vergleich hierzu resultiert aus den von Mann³¹⁾ berechneten Ionisierungsquerschnitten ein Wert von 0.93. Der angegebene Fehler ergibt sich aus der Reproduzierbarkeit der Ionenintensitätsmessungen und der Unsicherheit der Dampfdrücke von reinem Kobalt und Nickel.

Die Mittelwerte der Sublimationsenthalpien von Kobalt und Nickel betrugen:

$$\Delta_{\text{sub}} H_{\text{Co}} (1479 \text{ K}) = 416.0 \pm 4.1 \text{ kJ/mol (Literaturwert}^{39)}: 414.5 \text{ kJ/mol)}$$

$$\Delta_{\text{sub}} H_{\text{Ni}} (1474 \text{ K}) = 417.9 \pm 5.1 \text{ kJ/mol (Literaturwert}^{39)}: 421.1 \text{ kJ/mol)}$$

Die angegebenen Fehler sind Standardabweichungen. In Tab. 9.2 sind die zur Berechnung des Verhältnisses der Ionisierungsquerschnitte von Kobalt und Nickel verwendeten Meßgrößen zusammengefaßt.

Tab. 9.2: Ionenintensitäten von Kobalt und Nickel bei der mittleren Temperatur der Meßreihen und das damit berechnete Verhältnis des Ionisierungsquerschnitts von Nickel und Kobalt

Meßreihe	T_m / K	Messung	I_{Ni^+}	I_{Co^+}	$\sigma_{\text{Ni}} / \sigma_{\text{Co}}$
1	1475	1	26488	-	<u>0.79</u>
		2	-	36039	
		3	28289	-	
2	1476	3	28932	-	<u>0.85</u>
		4	-	37377	
		5	31541	-	

Die Umwandlungstemperaturen der in den verschiedenen Legierungen vorliegenden Phasen wurden durch die Änderung der Ionenintensitätsverhältnisse in Abhängigkeit von der Temperatur (vgl. Kap. 7.4.2.1) bestimmt, da mit der Methode der Differenzthermoanalyse keine Hinweise auf eine Umwandlung der γ' -Phase mit zunehmender Temperatur erhalten wurden.

Die Temperaturabhängigkeit der Ionenintensitätsverhältnisse von Aluminium und Nickel über den Legierungen der Zusammensetzung $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15$) ist in Abb. 9.6 gezeigt. In dieser Abbildung sind schematisch die Phasengrenzen der γ' -Phase und des Zweiphasengebietes von γ' - und γ -Phase in Abhängigkeit von der Temperatur eingezeichnet. Der Existenzbereich der γ' -Phase mit einem Kobaltgehalt von $x = 0.03$ wird durch das Abschreckexperiment bei 1573 K (vgl. Kap. 9.3.1) bestätigt.

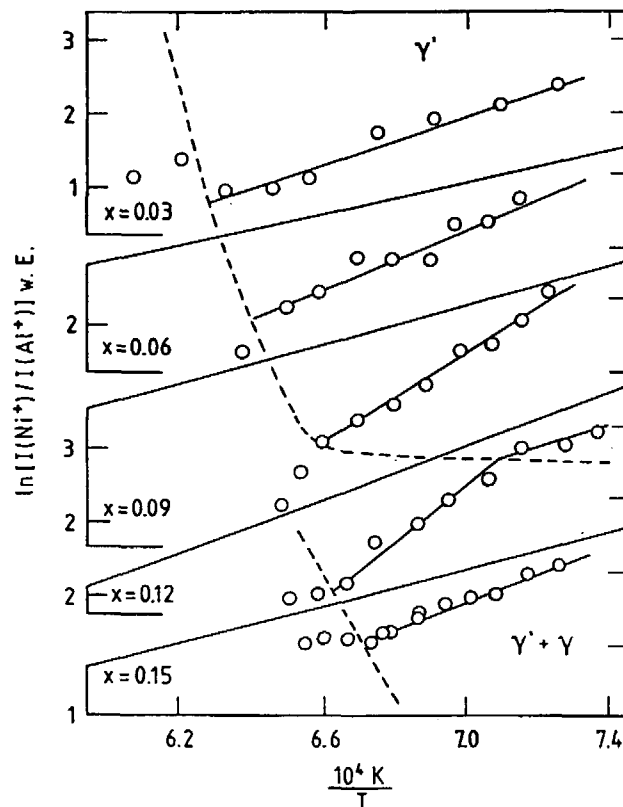


Abb. 9.6: Temperaturabhängigkeit der Ionenintensitätsverhältnisse von Aluminium und Nickel für Legierungen der Zusammensetzung $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15$) und die Existenzbereiche der γ' -Phase und des Zweiphasengebietes von γ' - und γ -Phase

Die Bestimmung der Partialdrücke von Aluminium, Kobalt und Nickel über den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0 - 0.15$) erfolgte durch 10 Messungen in einem Temperaturbereich von 1320 bis 1600 K. Die aus den Ionenintensitäten (Anhang III) mit Gleichung (51) erhaltenen Partialdrücke von Aluminium, Kobalt und Nickel über der γ' -Phase und dem Zweiphaseraum von γ' - und γ -Phase wurden durch die Beziehung $\ln(I_i + T) = A(K/T) + B$ dargestellt. Die Existenzbereiche dieser Phasenräume wurden mit Hilfe des isothermen Schnitts (Abb. 9.5) und den Phasenumwandlungstemperaturen (Abb. 9.6) ermittelt. Die für die unterschiedlichen Zusammensetzungen ermittelten Partialdrücke von Aluminium, Kobalt und Nickel bei 1473 K sind in Tab. 9.3 angegeben. In der Tabelle sind zusätzlich die bei 1473 K in den Legierungen vorliegenden Phasen enthalten.

Tab. 9.3: Partialdrücke von Aluminium, Kobalt und Nickel über den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0 - 0.15$) bei 1473 K und die bei dieser Temperatur im Gleichgewicht vorliegenden Phasen

Messung	Legierung	Phasen	$p_{\text{Al}} / \text{Pa}$	$p_{\text{Co}} / \text{Pa}$	$p_{\text{Ni}} / \text{Pa}$
4	$x = 0$	γ'	$5.67 \cdot 10^{-5}$	-	$1.37 \cdot 10^{-3}$
3	$x = 0.03$	γ'	$6.16 \cdot 10^{-5}$	$2.21 \cdot 10^{-4}$	$1.19 \cdot 10^{-3}$
7	$x = 0.03$	γ'	$7.24 \cdot 10^{-5}$	$2.36 \cdot 10^{-4}$	$1.49 \cdot 10^{-3}$
1	$x = 0.06$	γ'	$6.07 \cdot 10^{-5}$	$3.67 \cdot 10^{-4}$	$1.10 \cdot 10^{-3}$
8	$x = 0.06$	γ'	$3.45 \cdot 10^{-5}$	$3.47 \cdot 10^{-4}$	$9.71 \cdot 10^{-4}$
2	$x = 0.09$	γ'	$5.89 \cdot 10^{-5}$	$4.29 \cdot 10^{-4}$	$9.35 \cdot 10^{-4}$
9	$x = 0.09$	γ'	$4.93 \cdot 10^{-5}$	$5.93 \cdot 10^{-4}$	$1.21 \cdot 10^{-3}$
6	$x = 0.12$	$\gamma' + \gamma$	$6.57 \cdot 10^{-5}$	$6.57 \cdot 10^{-4}$	$1.03 \cdot 10^{-3}$
10	$x = 0.12$	$\gamma' + \gamma$	$5.92 \cdot 10^{-5}$	$5.80 \cdot 10^{-4}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$
5	$x = 0.15$	$\gamma' + \gamma$	$9.02 \cdot 10^{-5}$	$7.00 \cdot 10^{-4}$	$9.64 \cdot 10^{-4}$

Die Dampfdruckgleichungen von Aluminium, Kobalt und Nickel über den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0-0.15$) und die im angegebenen Temperaturbereich in den Legierungen vorliegenden Phasengleichgewichte sind in Tab. 9.4 angegeben. Zusätzlich enthält die Tabelle die Anzahl der Meßpunkte. Die Berechnung der Dampfdruckgleichungen erfolgte wie in Kap 7.4.2.1.

Die relativen Fehler der Partialdruckbestimmungen betragen $\pm 16 \%$ für Aluminium, $\pm 9 \%$ für Kobalt und $\pm 10 \%$ für Nickel. Die Fehler ergeben sich aus der durchschnittlichen Reproduzierbarkeit der Dampfdruckmessungen und der Reproduzierbarkeit der Druckeichungen. Die wahrscheinlichen Gesamtfehler der Partialdruckbestimmungen betragen für die Dampfdrücke von Aluminium $\pm 37 \%$, Kobalt $\pm 28 \%$ und Nickel $\pm 18 \%$. Hierbei wurden zusätzlich die Unsicherheiten der Ionisierungsquerschnittsverhältnisse von Aluminium und Nickel sowie Kobalt und Nickel berücksichtigt und die Unsicherheit des Sättigungsdampfdrucks von reinem Nickel, das zur Druckkalibrierung verwendet wurde.

9.3.2.2. Berechnung der Aktivitäten von Aluminium, Kobalt und Nickel bei 1473 K

Die Aktivitäten von Aluminium, Kobalt und Nickel in den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0-0.15$) bei 1473 K sind in Abb. 9.7 in Abhängigkeit vom Kobaltgehalt gezeigt. Zusätzlich ist die Phasengrenze der γ' -Phase aus dem isothermen Schnitt bei 1473 K (Abb. 9.5) eingezeichnet.

Die Berechnung der Aktivitäten erfolgte aus den Partialdrücken der einzelnen Komponenten (Tab. 9.4) und den Sättigungsdampfdrücken der reinen Metalle mit Gleichung (14). Der Dampfdruck von reinem Aluminium wurde mit Gleichung (52), der von reinem Nickel mit Gleichung (53) erhalten. Der Sättigungsdampfdruck von reinem Kobalt wurde im Temperaturbereich von 1300 bis 1600 K mit der Beziehung (60) berechnet, die aus Literaturdaten³⁹⁾ resultiert.

$$\ln (p_{\text{Co}}/\text{Pa}) = -49954 (K/T) + 28.083 \quad (60)$$

Tab. 9.4: Dampfdruckgleichungen von Aluminium, Kobalt und Nickel über den
Legierungen $(AlNi_3)_{1-x}Co_x$

Legierung	Phasen	Messung/ Punkte	Temperatur- bereich	$\ln(p_i/Pa) = A/(T/K) + B$ I = Al		$\ln(p_i/Pa) = A/(T/K) + B$ I = Co		$\ln(p_i/Pa) = A/(T/K) + B$ I = Ni	
				A	B	A	B	A	B
x = 0	γ'	4/10	1376-1553	-55309 ± 400	27.771 ± 0.271	-	-	-49791 ± 336	27.213 ± 0.228
x = 0.03	γ'	3/10, 7/9	1326-1581	-56584 ± 1101	28.800 ± 0.667	-45142 ± 544	22.263 ± 0.401	-50045 ± 628	27.352 ± 0.541
x = 0.06	γ'	1/9, 8/9	1372-1552	-58380 ± 1178	29.641 ± 1.080	-45690 ± 895	23.080 ± 0.581	-50318 ± 1051	27.286 ± 0.651
x = 0.09	γ'	2/8, 9/9	1361-1517	-57424 ± 213	29.156 ± 0.233	-44496 ± 328	22.616 ± 0.384	-49063 ± 697	26.464 ± 0.604
x = 0.12	$\gamma' + \gamma$	6/5, 10/4	1415-1501	-54122 ± 2987	27.155 ± 2.175	-42626 ± 1328	21.548 ± 0.963	-47079 ± 345	25.068 ± 0.249
x = 0.15	$\gamma' + \gamma$	5/11	1378-1485	-55220 ± 257	28.175 ± 0.178	-44181 ± 450	22.729 ± 0.314	-49348 ± 442	26.557 ± 0.308

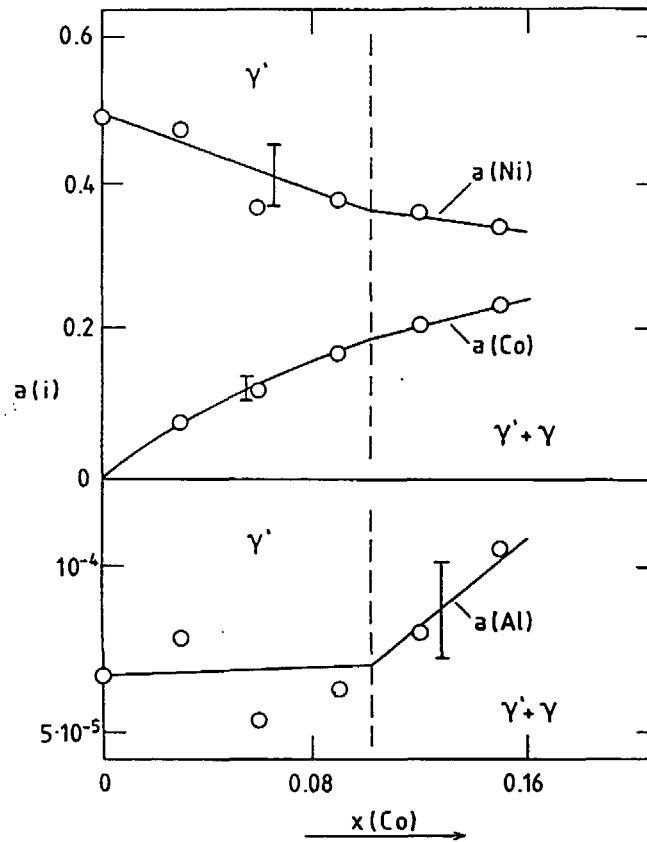


Abb. 9.7: Aktivitäten von Aluminium, Kobalt und Nickel in den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0 - 0.15$) bei 1473 K und die Phasengrenze der γ' -Phase bei dieser Temperatur

Die in Abb. 9.7 eingetragenen Fehlerbalken stellen die relativen Fehler der Aktivitäten von Aluminium, Kobalt und Nickel dar. Sie beziehen sich auf die Fehler der jeweiligen mittleren Aktivität im untersuchten Konzentrationsbereich.

9.3.2.3. Berechnung der partiellen Mischungsenthalpien von Aluminium, Kobalt und Nickel

Die partiellen Mischungsenthalpien von Aluminium, Kobalt und Nickel wurden im Bereich der γ' -Phase mit Gleichung (17) aus der Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten erhalten. Hierzu wurden die Aktivitäten von Aluminium, Kobalt und Nickel aus den gemessenen Partialdrücken (Tab. 9.4) und den Sättigungsdampfdrücken der reinen Metalle, die durch die Gleichungen (52), (53) und (60) erhalten wurden, berechnet.

In Tab. 9.5 sind die partiellen Mischungsenthalpien der einzelnen Komponenten für die mittlere Temperatur der jeweiligen Messung angegeben. Zusätzlich sind in Tab. 9.5 die Anzahl der Meßpunkte und der Temperaturbereich der einzelnen Messungen enthalten.

Tab. 9.5: Partielle Mischungsenthalpien von Aluminium, Kobalt und Nickel für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0 - 0.09$)

x_{Co}	Messung/ Punkte	$\Delta T^a)$	$T_m^b)$	$\frac{\Delta_{\text{mix}} h_{\text{Al}}}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{\Delta_{\text{mix}} h_{\text{Co}}}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{\Delta_{\text{mix}} h_{\text{Ni}}}{\text{kJ/mol}}$
0	4/10	177	1465	-151.07 ± 3.33	-	7.47 ± 2.79
0	11/10	182	1477	-171.11 ± 8.01	-	9.74 ± 6.04
Σ/n			1471	-161.09 ± 14.80	-	8.61 ± 3.69
0.03	3/10	165	1470	-170.83 ± 4.85	44.53 ± 2.85	10.58 ± 2.80
0.03	7/9	255	1454	-152.52 ± 5.36	35.48 ± 3.53	0.14 ± 2.49
0.03	14/9	180	1484	-166.16 ± 5.88	35.75 ± 3.58	3.87 ± 3.94
Σ/n			1469	-163.17 ± 10.01	38.59 ± 5.50	4.86 ± 5.59

x_{Co}	Messung/ Punkte	$\Delta T^{\text{a)}$	$T_m^{\text{b)}$	$\frac{\Delta_{\text{mix}} h_{\text{Al}}}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{\Delta_{\text{mix}} h_{\text{Co}}}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{\Delta_{\text{mix}} h_{\text{Ni}}}{\text{kJ/mol}}$
0.06	1/9	167	1469	-186.37 ± 4.81	42.90 ± 2.98	11.82 ± 2.48
0.06	8/9	168	1456	-166.84 ± 10.70	28.01 ± 4.61	-5.65 ± 4.59
0.06	12/7	110	1481	-173.25 ± 8.73	41.54 ± 3.63	4.61 ± 4.48
Σ/n			1467	-175.49 ± 11.09	37.48 ± 8.52	3.59 ± 9.07
0.09	2/8	133	1451	-170.43 ± 2.50	48.10 ± 4.09	19.3 ± 3.35
0.09	9/9	144	1433	-166.90 ± 2.50	42.65 ± 4.84	7.72 ± 3.64
0.09	13/5	74	1429	-147.85 ± 10.97	50.62 ± 10.52	19.05 ± 10.27
Σ/n			1438	-161.73 ± 12.75	47.12 ± 5.77	15.36 ± 7.63

a) ΔT = Temperaturintervall der Messung

b) T_m = mittlere Temperatur der Messung

Die Fehlerabschätzung für die partiellen Mischungsenthalpien von Aluminium, Kobalt und Nickel erfolgte wie in Kap. 8.3.2.3.

9.3.2.4. Bestimmung der Aktivitäten von Aluminium und Nickel durch Integration der Ionenintensitätsverhältnisse bei 1473 K

Die Berechnung der Aktivitäten von Aluminium und Nickel durch Integration der Ionenintensitätsverhältnisse erfolgte mit Gleichung (31). Hierzu wurden die Messungen in drei Meßreihen unterteilt und gesondert ausgewertet. Die zu jeder Meßreihe gehörenden Messungen sind in Tab. 9.6 angegeben.

Tab. 9.6: Meßreihen zur Bestimmung der Aktivitäten von Aluminium und Nickel durch Integration der Ionenintensitätsverhältnisse und die dazu gehörenden Messungen

Meßreihe	Konzentrationsbereich	Messungen
1	$x = 0-0.15$	1, 2, 3, 4, 5, 6
2	$x = 0-0.12$	8, 9, 10, 11
3	$x = 0-0.09$	11, 12, 13, 14

Als Integrationsgrenzen wurden die Aktivitätskoeffizienten von Aluminium und von Nickel eingesetzt, die aus den Aktivitäten von Aluminium und Nickel in AlNi_3 erhalten wurden. Letztere resultierten aus den zuvor gemessenen Partialdrücken von Aluminium und Nickel (Messung 4) und den Sättigungsdampfdrücken der reinen Komponenten.

Der Logarithmus der Aktivitätskoeffizienten von Aluminium und Nickel für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ wurde durch die Gleichungen (61) und (62) erhalten.

$$\ln f_{\text{Al}} = \ln f_{\text{Al}}(\text{AlNi}_3) + \int_{x_{\text{Co}}=0}^{x_{\text{Co}}} x_{\text{Ni}} d \ln \left(\frac{I_{\text{Al}} + x_{\text{Ni}}}{I_{\text{Ni}} + x_{\text{Al}}} \right) + \int_{x_{\text{Co}}=0}^{x_{\text{Co}}} x_{\text{Co}} d \ln \left(\frac{I_{\text{Al}} + x_{\text{Co}}}{I_{\text{Co}} + x_{\text{Al}}} \right) \quad (61)$$

$$\ln f_{\text{Ni}} = \ln f_{\text{Ni}}(\text{AlNi}_3) + \int_{x_{\text{Co}}=0}^{x_{\text{Co}}} x_{\text{Al}} d \ln \left(\frac{I_{\text{Ni}} + x_{\text{Al}}}{I_{\text{Al}} + x_{\text{Ni}}} \right) + \int_{x_{\text{Co}}=0}^{x_{\text{Co}}} x_{\text{Co}} d \ln \left(\frac{I_{\text{Ni}} + x_{\text{Co}}}{I_{\text{Co}} + x_{\text{Ni}}} \right) \quad (62)$$

In Abb. 9.8 – 9.10 sind die zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von Aluminium und Nickel aus den Gleichungen (61) und (62) resultierenden Abhängigkeiten für die Meßreihe 1 gezeigt. An die Punkte, die im Konzentrationsbereich der γ' -Phase liegen ($x_{\text{Co}} = 0 - 0.09$), wurden Geraden angepaßt. Die Punkte, die zu dem Zweiphasengebiet $\gamma + \gamma'$ gehören, wurden von Punkt zu Punkt durch Geraden verbunden.

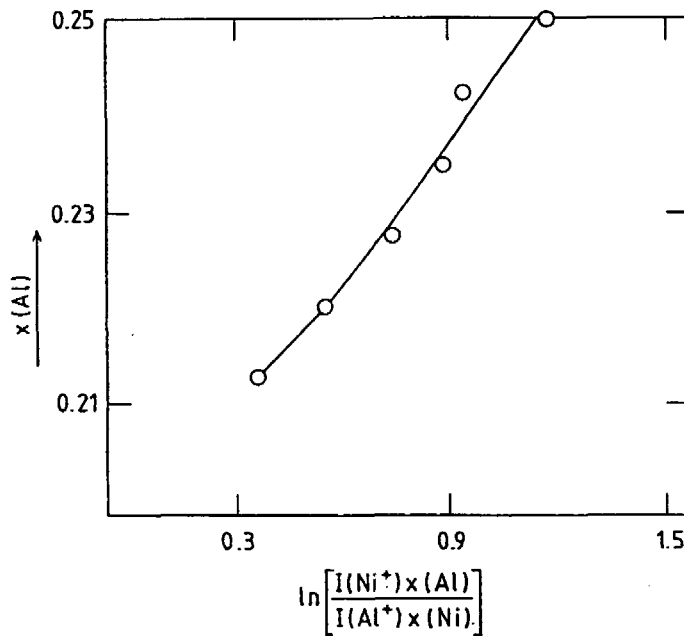


Abb. 9.8: Auftragung von x_{Al} gegen $\ln [(I_{\text{Ni}^+} x_{\text{Al}})/(I_{\text{Al}^+} x_{\text{Ni}})]$ für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0 - 0.15$) bei 1473 K

Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von Aluminium und Nickel für die unterschiedlichen Zusammensetzungen erfolgte aus den Steigungsmaßen der Geraden und den Aktivitätskoeffizienten von Aluminium und Nickel in AlNi_3 .

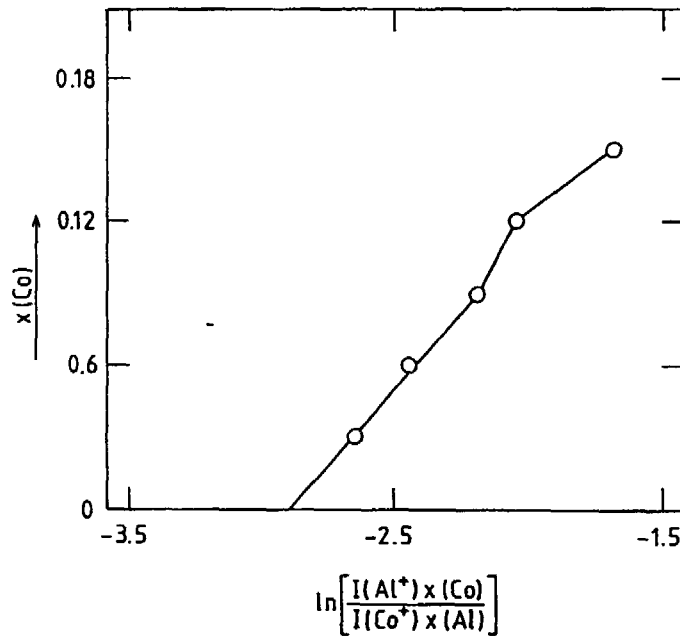


Abb. 9.9: Auftragung von x_{Co} gegen $\ln [(I_{\text{Al}^+} x_{\text{Co}})/(I_{\text{Co}^+} x_{\text{Al}})]$ für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0 - 0.15$) bei 1473 K

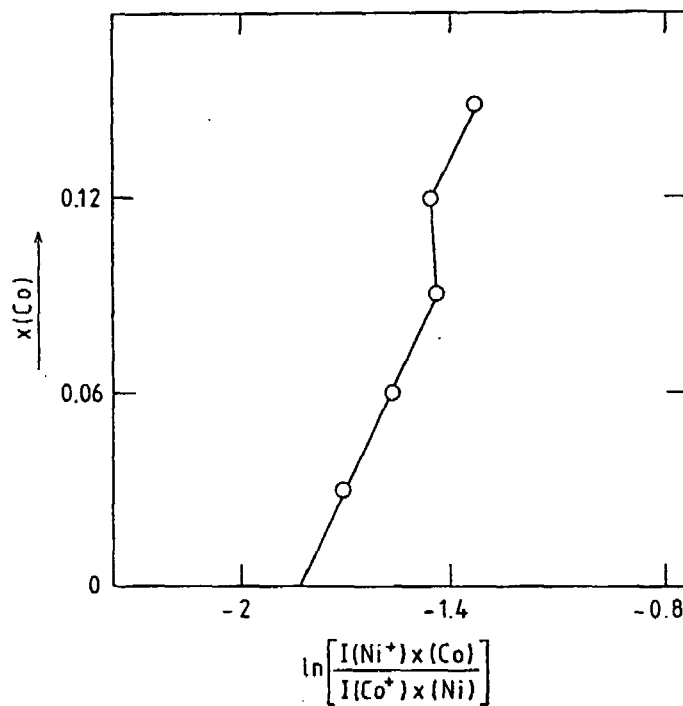


Abb. 9.10: Auftragung von x_{Co} gegen $\ln [(I_{\text{Ni}^+} x_{\text{Co}})/(I_{\text{Co}^+} x_{\text{Ni}})]$ für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0-0.15$) bei 1473 K

Die Aktivitäten von Aluminium und Nickel bei 1473 K, die mit Gleichung (15) aus den durch Integration der Ionenintensitätsverhältnisse erhaltenen Aktivitätskoeffizienten berechnet wurden, sind in Tab. 9.7 für die jeweilige Zusammensetzung und Meßreihe angegeben.

Tab. 9.7: Aktivitäten von Aluminium und Nickel in den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0 - 0.15$) bei 1473 K durch Integration der Ionenintensitätsverhältnisse

Legierung	Meßreihe	a_{Al}	a_{Ni}
$x = 0$	–	$6.76 \cdot 10^{-5}$	0.490
$x = 0.03$	1	$7.22 \cdot 10^{-5}$	0.460
	2	$7.42 \cdot 10^{-5}$	0.455
	3	$7.94 \cdot 10^{-5}$	0.446
	Σ/n	$7.53 \pm 0.37 \cdot 10^{-5}$	0.454 ± 0.007
$x = 0.06$	1	$7.83 \cdot 10^{-5}$	0.433
	2	$8.29 \cdot 10^{-5}$	0.425
	3	$9.49 \cdot 10^{-5}$	0.408
	Σ/n	$8.54 \pm 0.86 \cdot 10^{-5}$	0.421 ± 0.015
$x = 0.09$	1	$8.53 \cdot 10^{-5}$	0.410
	2	$9.28 \cdot 10^{-5}$	0.398
	3	$1.14 \cdot 10^{-4}$	0.375
	Σ/n	$9.74 \pm 1.49 \cdot 10^{-5}$	0.394 ± 0.018
$x = 0.12$	1	$9.41 \cdot 10^{-5}$	0.381
	2	$1.20 \cdot 10^{-4}$	0.352
	Σ/n	$1.07 \pm 0.13 \cdot 10^{-4}$	0.367 ± 0.015
$x = 0.15$	1	$1.08 \cdot 10^{-5}$	0.359

Die in Tab. 9.7 eingetragenen Fehler sind Standardabweichungen und geben die relativen Fehler der Aktivitäten von Aluminium und Nickel bei 1473 K an. Zur Abschätzung der wahrscheinlichen Gesamtfehler müssen die Unsicherheiten der als Integrationsgrenzen verwendeten Aktivitäten von Aluminium und Nickel in AlNi_3 berücksichtigt werden. Diese betragen $\pm 38\%$ für die Aktivität von Aluminium und $\pm 6\%$ für die Aktivität von Nickel.

9.3.2.5. Berechnung der Exzeßpotentiale von Aluminium, Kobalt und Nickel bei 1473 K

Die Exzeßpotentiale von Aluminium, Kobalt und Nickel in den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0 - 0.09$) bei 1473 K sind in Abb. 9.11 in Abhängigkeit vom Kobaltgehalt gezeigt. Die Berechnung der Exzeßpotentiale erfolgte mit Gleichung (54). Hierzu wurden die Aktivitäten von Aluminium und Nickel verwendet, die durch Integration der Ionenintensitätsverhältnisse resultierten. Das Exzeßpotential von Kobalt wurde aus der Aktivität berechnet, die über die Partialdruckmessungen und dem Sättigungsdampfdruck von reinem Kobalt erhalten wurde.

Die in Abb. 9.11 gezeigten Fehlerbalken beziehen sich auf die relativen Fehler der Exzeßpotentiale von Aluminium, Kobalt und Nickel. Die relativen Fehler der Exzeßpotentiale von Aluminium und Nickel resultieren aus den in Tab 9.7 angegebenen Standardabweichungen. Der relative Fehler des Exzeßpotentials von Kobalt wurde mit Hilfe der Reproduzierbarkeit der Dampfdruckmessungen abgeschätzt und beträgt ± 1.1 kJ/mol.

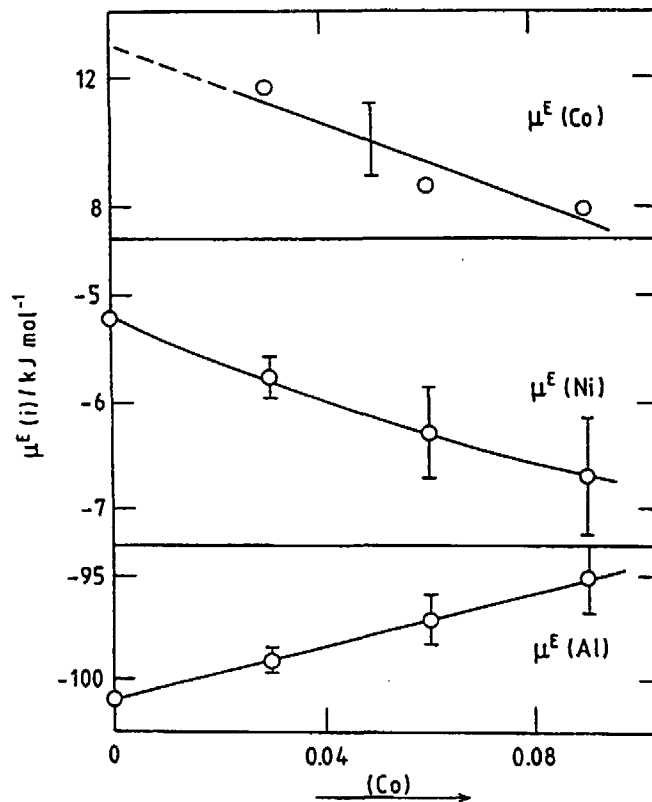


Abb. 9.11: Exzeßpotentiale von Aluminium, Kobalt und Nickel in den Legierungen $(AlNi_3)_{1-x}Co_x$ ($x = 0 - 0.09$) bei 1473 K in Abhängigkeit vom Kobaltgehalt

9.3.2.6. Berechnung der partiellen Mischungsentropien von Aluminium, Kobalt und Nickel

Die partiellen Mischungsentropien von Aluminium, Kobalt und Nickel im Bereich der γ' -Phase wurden mit Gleichung (18) aus der Temperaturabhängigkeit der partiellen freien Mischungsenthalpien erhalten. Letztere wurden aus den gemessenen Dampfdrücken der Legierungskomponenten (Tab. 9.4) und den Sättigungsdampfdrücken der reinen Metalle aus den

Gleichungen (52), (53) und (60) berechnet. Hierbei wurde die Temperaturabhängigkeit der partiellen Mischungsentropien in dem untersuchten Temperaturbereich vernachlässigt. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 9.8 angegeben.

Tab. 9.8: Partielle Mischungsentropien von Aluminium, Kobalt und Nickel für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0 - 0.09$)

Legierung	$\frac{\Delta_{\text{mix}}^S \text{ Al}}{\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{mix}}^S \text{ Co}}{\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{mix}}^S \text{ Ni}}{\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$
$x = 0$	-22.6 ± 9.9	-	11.0 ± 6.2
$x = 0.03$	-31.2 ± 5.5	48.2 ± 3.3	9.8 ± 4.5
$x = 0.06$	-38.2 ± 9.0	41.4 ± 4.8	10.4 ± 5.4
$x = 0.09$	-34.1 ± 2.0	45.5 ± 3.2	17.2 ± 5.2

Die in Tab. 9.8 angegebenen Fehler sind relative Fehler. Sie resultieren aus den Standardabweichungen und der Reproduzierbarkeit der für die unterschiedlichen Zusammensetzungen erhaltenen Koeffizienten B der Dampfdruckgleichungen.

9.4. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Die maximale Ausdehnung des Homogenitätsbereichs der γ' -Phase in dem System Aluminium-Kobalt-Nickel bei 1473 K wurde durch Abschreckexperimente untersucht. Sie beträgt in Richtung des Konzentrationschnitts $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ zwischen 9 und 12 at. % und in Richtung des Konzentrationsschnitts $\text{Al}_{0.25}\text{Co}_x\text{Ni}_{0.25-x}$ zwischen 4 und 8 at. % Kobalt. Die Analyse der in den Legierungen $\text{Al}_{0.25}\text{Co}_x\text{Ni}_{0.75-x}$ ($x = 0.04, 0.08$) vorliegenden Phasen zeigt, daß die Breite des Homogenitätsbereichs der γ' -Phase entlang der Al-Ni-Achse des ternären Systems größer ist als in der Literatur⁵⁵⁾ angegeben. Die in der Literatur^{54,55)} angegebene Ausdehnungsrichtung der γ' -Phase wird bestätigt.

Wird in stöchiometrischem AlNi_3 Kobalt gelöst, nimmt bei 1473 K die Aktivität von Aluminium zu, die von Nickel nimmt ab. Die Aktivität von Kobalt nimmt mit zunehmendem Kobaltgehalt erwartungsgemäß zu.

Mit zunehmendem Kobaltgehalt durchlaufen die Zustandpunkte der Legierungen die γ' -Phase und das Zweiphasengebiet von γ' - und γ -Phase. Hierbei ist der Einfluß des gelösten Kobalts auf die Aktivitäten von Aluminium und Nickel so gering, daß deren Änderung nicht zweifelsfrei aus den Partialdrücken berechnet werden kann. Durch Anwendung der Integrationsmethode nach Neckel und Wagner^{35,36)} sowie Belton und Fruehan^{37,38)} konnte jedoch die Zunahme der Aktivität von Aluminium und die Abnahme der Aktivität von Nickel im Bereich der γ' -Phase mit zunehmendem Kobaltgehalt bestimmt werden.

Zulegieren von Kobalt zu AlNi_3 bewirkt innerhalb des Homogenitätsbereichs der γ' -Phase bei 1473 K eine Zunahme des Exzeßpotentials von Aluminium und eine Abnahme des Exzeßpotentials von Nickel. Das Exzeßpotential von Kobalt ist in der festen Lösung bei 1473 K positiv.

Durch Auftragung der Ionenintensitätsverhältnisse für die unterschiedlichen Zusammensetzungen gegen die reziproke Temperatur wurden die Phasengrenzen der γ' -Phase in Abhängigkeit vom Kobaltgehalt und der Temperatur ermittelt. Durch die Kenntnis dieser Phasengrenzen war es möglich, die Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten von Aluminium, Kobalt und Nickel im Bereich der γ' -Phase zu bestimmen. Die hieraus resultierenden Werte der partiellen Mischungsenthalpien der Komponenten für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0 - 0.09$) sind innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig vom Kobaltgehalt. Die partielle Mischungsenthalpie von Kobalt ist im untersuchten Konzentrationsbereich positiv.

Auch die Werte der partiellen Mischungsentropien von Aluminium, Kobalt und Nickel sind innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Kobaltkonzentration.

Auf die Bestimmung der partiellen thermodynamischen Größen in Legierungen der Zusammensetzung $\text{Al}_{0.25} \text{Co}_x \text{Ni}_{0.75-x}$ wurde wegen der geringen Ausdehnung des Homogenitätsbereichs der γ' -Phase in Richtung dieses Konzentrationsschnittes und den zu erwartenden kleinen Änderungen der partiellen Größen verzichtet.

10. Berechnung der partiellen thermodynamischen Mischungsfunktionen fester Lösungen in AlNi_3 mit einem Teilgittermodell

10.1. Vorbemerkungen

Zur Modellierung der thermodynamischen Eigenschaften fester Lösungen in AlNi_3 wurde das Gitter der L1_2 -Struktur durch vier sich durchdringende kubisch primitive Teilgitter beschrieben. Die Koordinationszahl der Atome in den Teilgittern beträgt jeweils vier zu den nächsten Nachbarn in den verbleibenden drei Teilgittern.

Die zur Berechnung des Gleichgewichtszustands in dem geschlossenen System verwendeten Gleichungssysteme sind im Anhang IV angegeben. Aus den Gleichgewichtsbeziehungen folgt, daß drei der vier Teilgitter äquivalent sind. Diese Teilgitter werden in den Berechnungen als Teilgitter β zusammengefaßt.

Die mit dem Modell erhaltenen Änderungen der thermodynamischen Funktionen werden in diesem Kapitel stets auf die Abweichung von reinem AlNi_3 bezogen. Auf diese Weise wird die Festlegung der Bezugszustände der reinen Komponenten (vgl. Kap. 6) vermieden, da diese experimentell nicht bestimmbar sind und von dem verwendeten Modell abhängen.

Die Abschätzung der Wechselwirkungsparameter Ω_{CoNi} und Ω_{FeNi} erfolgte aus den thermodynamischen Daten der binären Systeme^{56,57)} mit dem Modell der regulären Lösung (vgl. Kap. 3.2).

10.2. Bestimmung des Wechselwirkungsparameters für Aluminium und Nickel in AlNi_3 im Zweistoffsystem Al-Ni

Mit den im Anhang IV angegebenen Gleichungssystemen wurde die Änderung der partiellen freien Mischungsenthalpien von Aluminium und Nickel für Abweichungen von der Stöchiometrie des AlNi_3 im Homogenitätsbereich der γ' -Phase angepaßt. Hierzu wurden die von Steiner und Komarek⁵⁸⁾ sowie die von Hilpert et al.³⁰⁾ bestimmten Aktivitäten von Aluminium und Nickel bei 1400 K verwendet. Die Anpassung an die aus den Aktivitäten der Komponenten mit Gleichung (16) erhaltenen partiellen freien Mischungsenthalpien von Aluminium und Nickel erfolgte durch Einsetzen von unterschiedlichen Wechselwirkungsparametern.

Die Abb. 10.1 und 10.2 zeigen die Änderungen der partiellen freien Mischungsenthalpien von Aluminium und Nickel innerhalb der γ' -Phase bei 1400 K, bezogen auf die stöchiometrische Verbindung AlNi_3 .

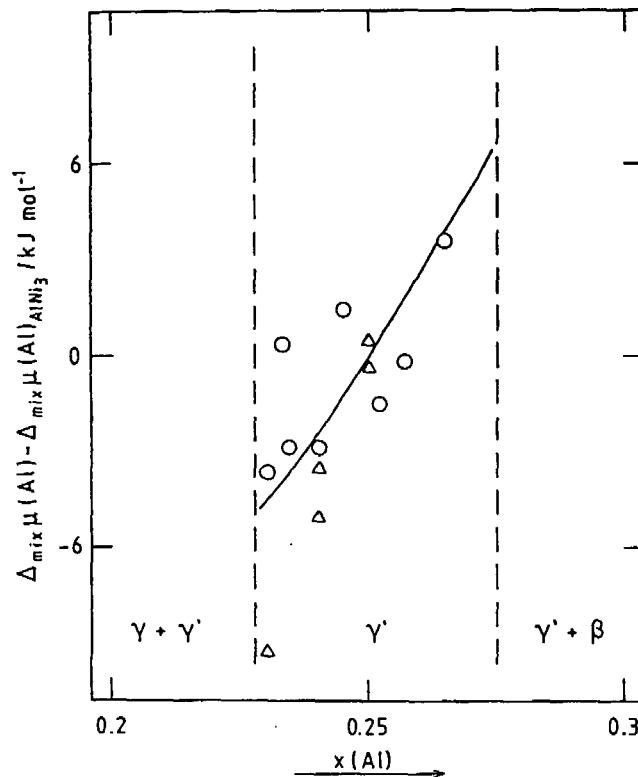


Abb. 10.1: Partielle freie Mischungsenthalpie von Aluminium bei 1400 K, bezogen auf stöchiometrisches AlNi_3 und die mit dem Modell berechneten Werte (○, Δ experimentell, — berechnet)

Zusätzlich sind in den Abbildungen die Phasengrenzen der γ' -Phase bei 1400 K eingetragen. Die mit Punkten markierten Werte stammen aus isopiastischen Experimenten von Steiner und Komarek⁵⁸⁾, die als Dreiecke eingezeichneten Werte wurden mit Hilfe der von Hilpert et al.³⁰⁾ bestimmten Dampfdrücke von Aluminium und Nickel über der γ' -Phase berechnet. Letztere wurden zum Teil auf 1400 K extrapoliert. Die in Abb. 10.1 und 10.2 eingetragenen Kurven resultieren aus der Berechnung der chemischen Potentiale mit dem Modell.

Der durch Anpassung erhaltene Wechselwirkungsparameter Ω_{AlNi} beträgt -67.5 kJ/mol und genügt zur Beschreibung der partiellen freien Mischungsenthalpien von Aluminium und Nickel im Homogenitätsbereich der γ' -Phase.

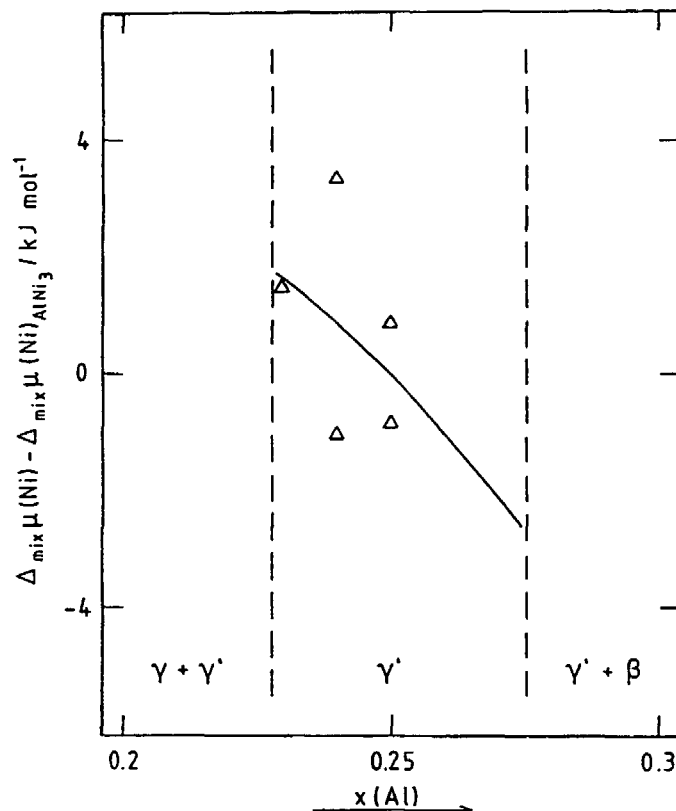
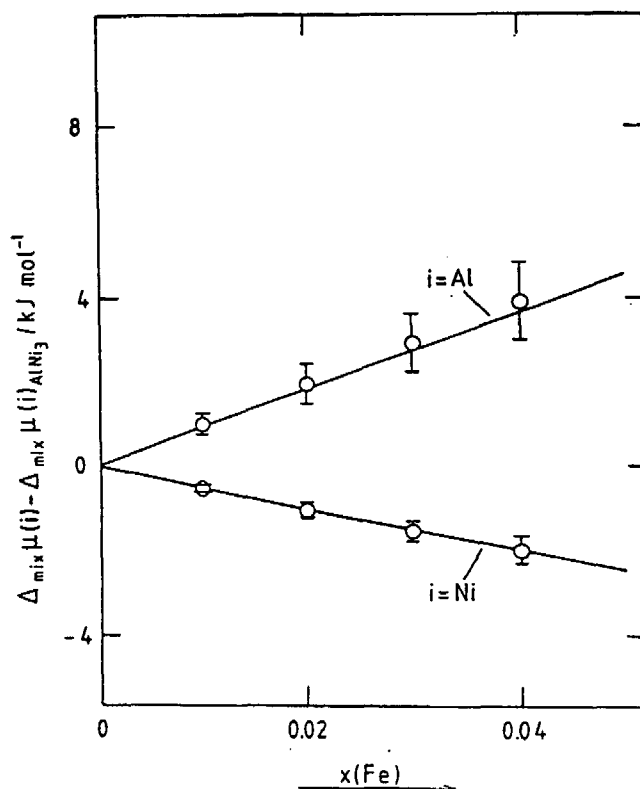


Abb. 10.2: Partielle freie Mischungsenthalpie von Nickel bei 1400 K, bezogen auf stöchiometrisches AlNi_3 und die mit dem Modell berechneten Werte (Δ experimentell, — berechnet)

10.3. Bestimmung des Wechselwirkungsparameters für Aluminium und Eisen und Berechnung der partiellen thermodynamischen Mischungsfunctionen in der AlNi_3 -Phase des Systems Aluminium-Eisen-Nickel

Für die Anpassung der partiellen thermodynamischen Größen im System Aluminium-Eisen-Nickel wurde der in Teil 10.2 bestimmte Wechselwirkungsparameter $\Omega_{\text{AlNi}} = -67.5 \text{ kJ/mol}$ verwendet. Der Wechselwirkungsparameter für Eisen und Nickel wurde aus der Mischungsenthalpie⁵⁷⁾ von Eisen-Nickel-Legierungen mit dem Modell der regulären Lösung bestimmt. Hierbei wurde ein Wert von $\Omega_{\text{FeNi}} = -13.5 \text{ kJ/mol}$ erhalten.

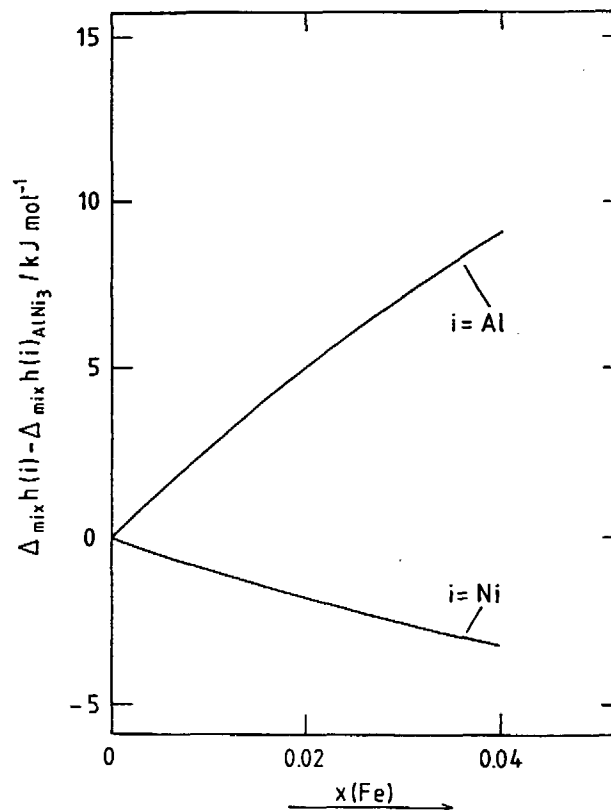
In Abb. 10.3 sind die partiellen freien Mischungsenthalpien von Aluminium und Nickel, bezogen auf AlNi_3 , in Abhängigkeit von der Konzentration des gelösten Eisens in der γ' -Phase bei 1473 K gezeigt.



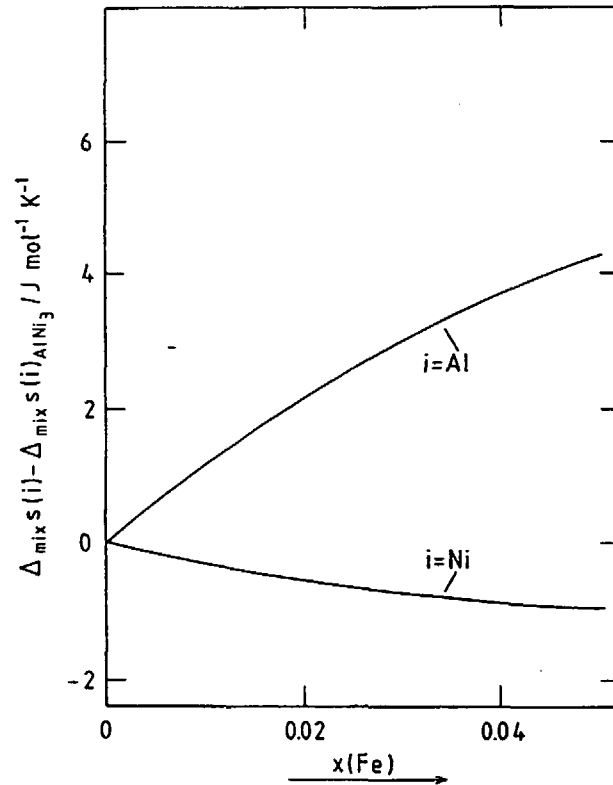
10.3: Partielle freie Mischungsenthalpien von Aluminium und Nickel für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x} \text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.04$) bei 1473 K, bezogen auf AlNi_3 (o experimentell, — berechnet)

Zusätzlich sind die mit der Methode der Integration der Ionenintensitätsverhältnisse bestimmten partiellen freien Mischungsenthalpien von Aluminium und Nickel, bezogen auf AlNi_3 , eingetragen. Der Wechselwirkungsparameter für Aluminium und Eisen resultiert aus dieser Anpassung zu: $\Omega_{\text{AlFe}} = 19.5 \text{ kJ/mol}$.

Die aus der Temperaturabhängigkeit der berechneten partiellen freien Mischungsenthalpien mit den Gleichungen (16), (17) und (18) erhaltenen partiellen Mischungsenthalpien und Mischungsentropien von Aluminium und Nickel, bezogen auf AlNi_3 , sind in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration in Abb. 10.4 und 10.5 gezeigt.



10.4: Berechnete partielle Mischungsenthalpien von Aluminium und Nickel in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.04$) bei 1473 K, bezogen auf AlNi_3



10.5: Berechnete partielle Mischungsentropien von Aluminium und Nickel in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.04$) bei 1473 K, bezogen auf AlNi_3

Die partiellen Mischungsgrößen von Eisen sind in Tabelle 10.1 angegeben.

Tab. 10.1: Berechnete partielle thermodynamische Größen von Eisen für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0.01 - 0.04$), bezogen auf Eisen mit der gleichen Struktur wie AlNi_3

Zusammen- setzung	$\frac{\Delta_{\text{mix}} \mu_{\text{Co}}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{mix}} h_{\text{Co}}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{mix}} s_{\text{Co}}}{\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}}$
$x = 0.01$	-44.7	14.9	40.5
$x = 0.02$	-36.3	16.2	35.6
$x = 0.03$	-31.3	17.2	32.9
$x = 0.04$	-27.9	17.9	31.1

Die Abb. 10.6 und 10.7 zeigen die Teilgitterkonzentrationen (vgl. Kap. 6) von Aluminium, Eisen und Nickel in den unterschiedlichen Teilgittern α und β in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration bei 1473 K.

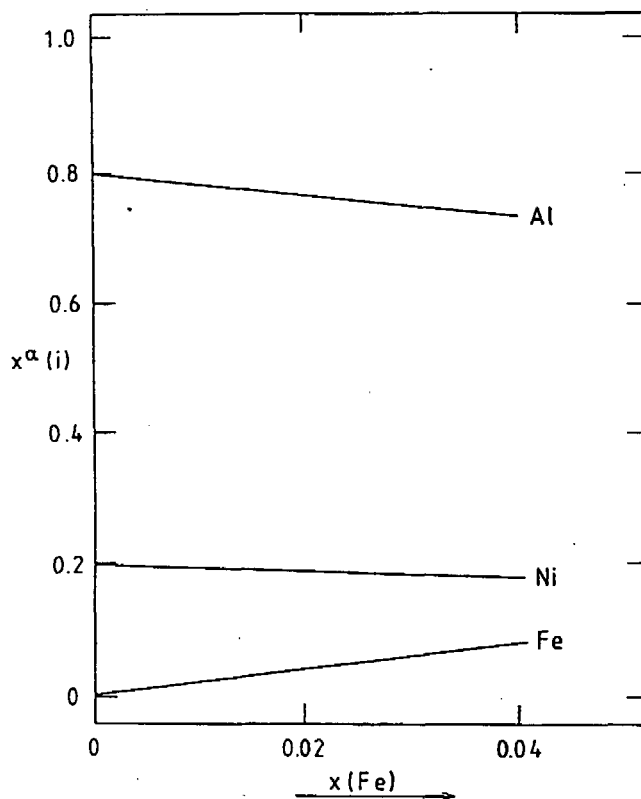


Abb. 10.6: Teilgitterkonzentrationen von Aluminium, Eisen und Nickel in dem Teilgitter α bei 1473 K in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration in den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.04$)

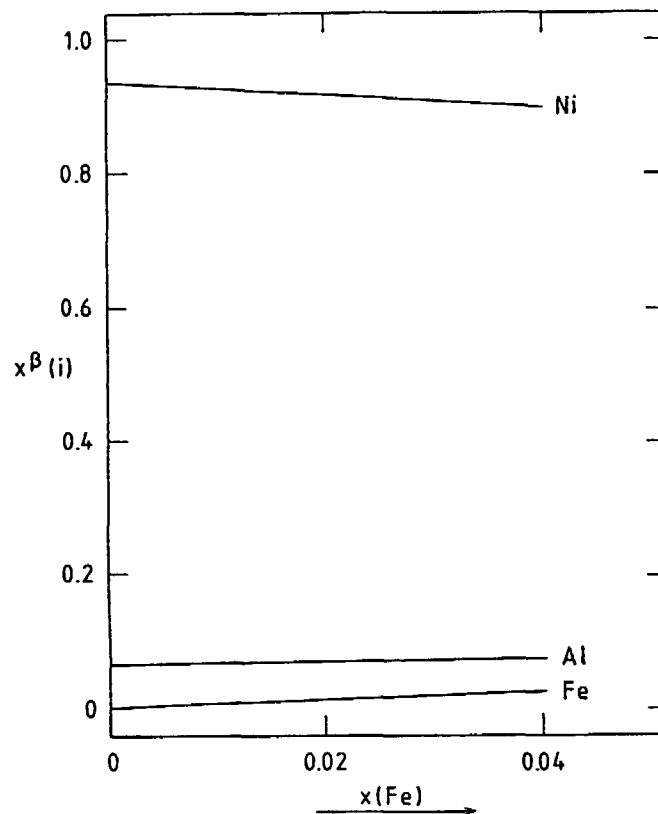


Abb. 10.7: Teilgitterkonzentrationen von Aluminium, Eisen und Nickel in dem Teilgitter β bei 1473 K in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration in den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.04$)

10.4. Bestimmung des Wechselwirkungsparameters für Aluminium und Kobalt und Berechnung der partiellen thermodynamischen Mischungsfunktionen in der AlNi_3 -Phase des Systems Aluminium-Kobalt-Nickel

Die Anpassung der partiellen freien Mischungsenthalpien von Aluminium und Nickel im System Aluminium-Kobalt-Nickel erfolgte mit den Wechselwirkungsparametern $\Omega_{\text{AlNi}} = -67.5 \text{ kJ/mol}$ und $\Omega_{\text{CoNi}} = -5 \text{ kJ/mol}$. Letzterer wurde aus den thermodynamischen Daten⁵⁶⁾ des binären Systems Kobalt-Nickel abgeschätzt. Kobalt und Nickel sind im festen Zustand durchgehend mischbar, die feste Lösung kann mit dem Modell

der idealen Lösung beschrieben werden. Im Rahmen dieser Anpassung wurde jedoch für den Wechselwirkungsparameter ein negativer Wert von -5 kJ/mol verwendet. In Abb. 10.8 sind die partiellen freien Mischungsenthalpien, bezogen auf Aluminium und Nickel in AlNi_3 , in Abhängigkeit vom Kobaltgehalt gezeigt. Zusätzlich sind in der Abbildung die aus den experimentell bestimmten Daten (Kap. 9.3.2.4) erhaltenen Werte eingetragen. Aus dieser Anpassung resultierte ein Wechselwirkungsparameter von $\Omega_{\text{AlCo}} = -35.0 \text{ kJ/mol}$ für Aluminium und Kobalt.

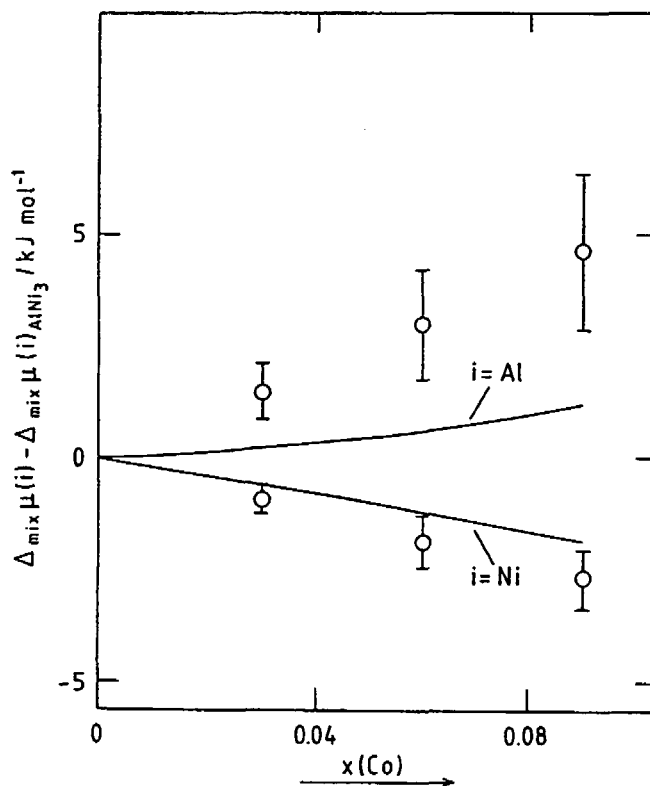


Abb. 10.8: Partielle freie Mischungsenthalpien von Aluminium und Nickel für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0 - 0.09$) bei 1473 K , bezogen auf AlNi_3 (o experimentell, — berechnet)

Eine Verbesserung der Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Daten kann durch Verkleinern des Parameters Ω_{CoNi} erreicht werden. Da dies aber im Widerspruch zu den bekannten thermodynamischen Daten des Zweistoffsystems Kobalt-Nickel steht, wurde auf eine Verbesserung der Anpassung verzichtet.

Die aus der Temperaturabhängigkeit der partiellen freien Mischungsenthalpien mit den Gleichungen (16) und (17) erhaltenen partiellen Mischungsenthalpien von Aluminium und Nickel, bezogen auf AlNi_3 , sind in Abb. 10.9 in Abhängigkeit von der Kobaltkonzentration gezeigt.

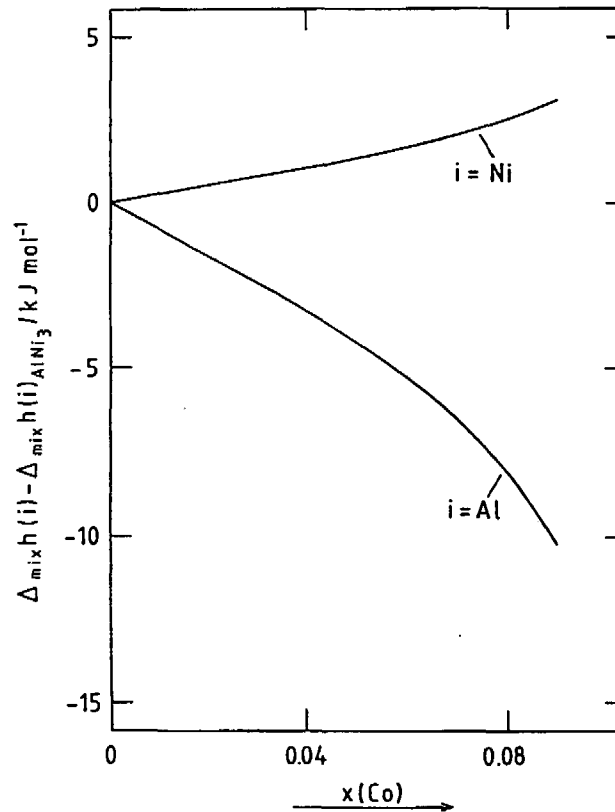


Abb. 10.9: Berechnete partielle Mischungsenthalpien von Aluminium und Nickel in Abhängigkeit von der Kobaltkonzentration für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0 - 0.09$) bei 1473 K, bezogen auf AlNi_3

In Abb. 10.10 sind die mit Gleichung (18) aus der Temperaturabhängigkeit der partiellen freien Mischungsenthalpien von Aluminium und Nickel erhaltenen partiellen Mischungsentropien der beiden Komponenten in Abhängigkeit von der Kobaltkonzentration, bezogen auf AlNi_3 , gezeigt.

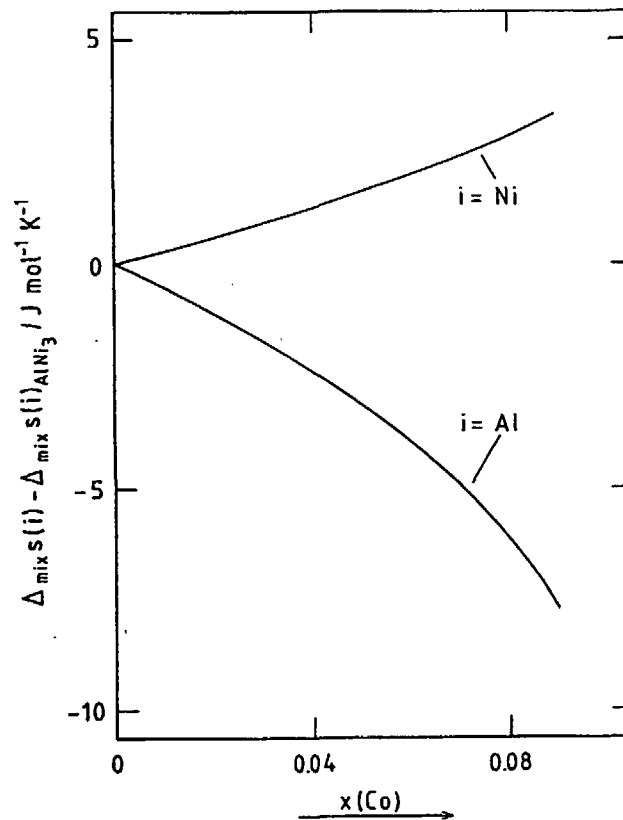


Abb.10.10: Berechnete partielle Mischungsentropien von Aluminium und Nickel in Abhängigkeit von der Kobaltkonzentration für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0 - 0.09$) bei 1473 K, bezogen auf AlNi_3

Die berechneten partiellen thermodynamischen Mischungsfunktionen von Kobalt bei 1473 K sind in Tabelle 10.2 angegeben. Der Bezugszustand ist reines Kobalt mit der gleichen Struktur wie AlNi_3 .

Tab. 10.2: Berechnete partielle thermodynamische Mischungsfunktionen von Kobalt für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0.03 - 0.09$) bei 1473 K

Zusammen- setzung	$\frac{\Delta_{\text{mix}} \mu_{\text{Co}}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{mix}} h_{\text{Co}}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{mix}} s_{\text{Co}}}{\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}}$
0.03	-39.9	14.2	36.8
0.06	-31.9	15.4	32.2
0.09	-27.5	17.9	30.9

Die Teilgitterkonzentrationen von Aluminium, Kobalt und Nickel in den Teilgittern α und β bei 1473 K, die aus den Berechnungen resultieren, sind in den Abb. 10.11 und 10.12 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierungen gezeigt.

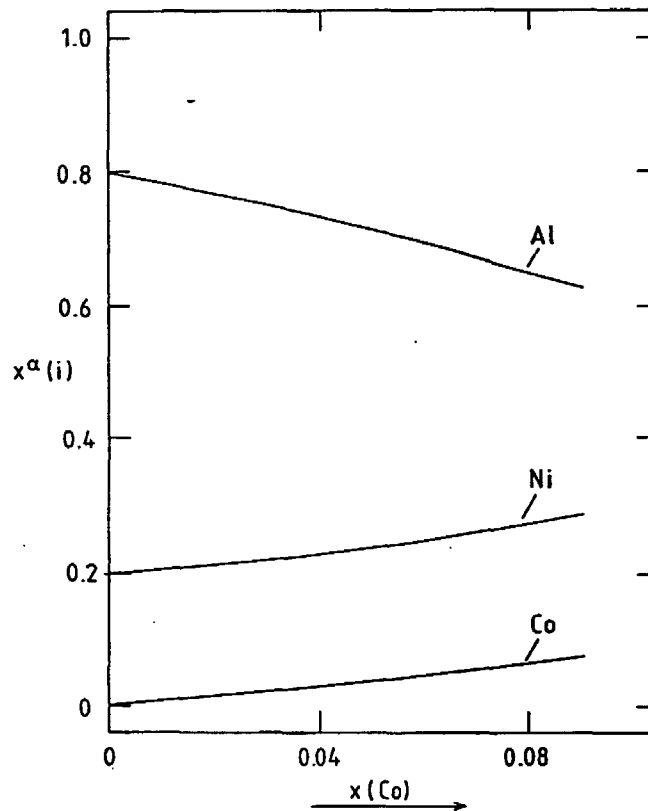


Abb.10.11: Teilgitterkonzentrationen von Aluminium, Kobalt und Nickel im Teilgitter α bei 1473 K in Abhängigkeit vom Kobaltgehalt in den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0 - 0.09$)

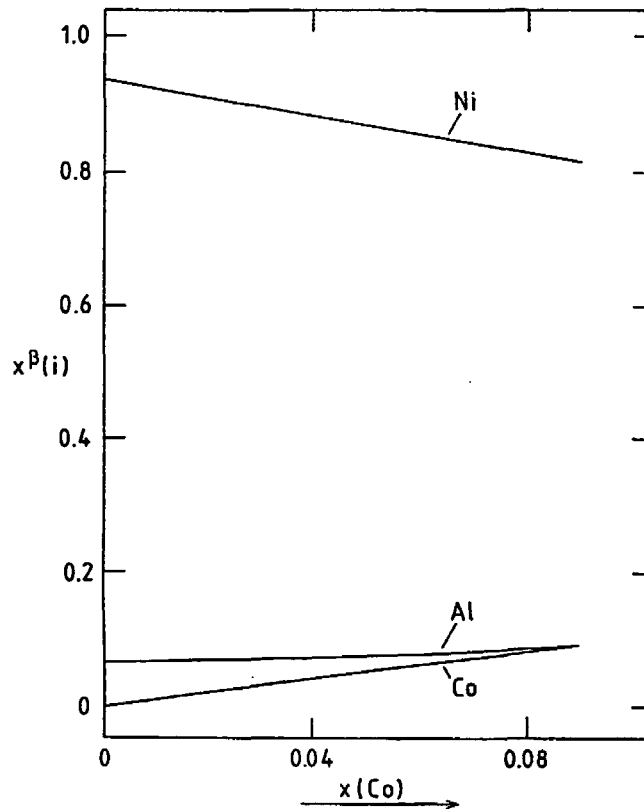


Abb. 10.12: Teilgitterkonzentrationen von Aluminium, Kobalt und Nickel im Teilgitter β bei 1473 K in Abhängigkeit vom Kobaltgehalt in den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0 - 0.09$)

Da die Konzentrationsunterschiede von Kobalt in den verschiedenen Teilgittern α und β in den Abbildungen 10.11 und 10.12 nicht deutlich erkennbar sind, sind diese in Tab. 10.3 zusätzlich angegeben.

Tab. 10.3: Berechnete Konzentrationen von Kobalt in den Teilgittern α und β in den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0.03 - 0.09$) bei 1473 K

Zusammensetzung	x_{Co}^{α}	x_{Co}^{β}
0.03	0.023	0.032
0.06	0.048	0.064
0.09	0.077	0.094

Die Teilgitterkonzentrationen von Kobalt zeigen, daß dieses bevorzugt im Teilgitter β eingelagert wird. Bei einer statistischen Verteilung im Gitter wären die Teilgitterkonzentrationen gleich groß und würden dem Wert des Molenbruchs von Kobalt in den Legierungen entsprechen.

10. 5. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel wurden die partiellen Mischungsenthalpien und Mischungsentropien von Aluminium und Nickel in festen Lösungen von Eisen und Kobalt in AlNi_3 mit dem in Kap. 6 vorgestellten Teilgittermodell berechnet. Die Abschätzung der zur Berechnung erforderlichen Wechselwirkungsparameter erfolgte zum Teil aus vorhandenen thermodynamischen Daten der binären Systeme oder wurde durch Anpassung an die gemessenen partiellen freien Mischungsenthalpien in den ternären Systemen ermittelt. Letzteres ergab für die Wechselwirkungsparameter von Aluminium und Eisen sowie Aluminium und Kobalt die Werte:

$$\Omega_{\text{AlFe}} = 19.5 \text{ kJ/mol} \quad \text{und} \quad \Omega_{\text{AlCo}} = -35.0 \text{ kJ/mol}$$

Der positive Wechselwirkungsparameter für Aluminium und Eisen steht im Widerspruch zu den thermodynamischen Daten⁵⁹⁾ des binären Systems Aluminium-Eisen. Die in diesem System auftretende intermetallische Verbindung AlFe_3 besitzt eine Bildungsenthalpie von $\Delta_f H(298.15) = -14.1 \text{ kJ/mol}$, die der Vorstellung abstoßender Bindungskräfte widerspricht. Dennoch ist die Wahl eines positiven Wechselwirkungsparameters für Aluminium und Eisen die einzige Möglichkeit, die experimentell nachgewiesenen Änderungen der partiellen Mischungsenthalpie und der partiellen Mischungsentropie von Aluminium im Rahmen des Modells zu beschreiben.

Im Gegensatz hierzu erscheint der aus der Anpassung an die partiellen freien Mischungsenthalpien von Aluminium und Nickel ermittelte Wechselwirkungsparameter für Aluminium und Kobalt realistisch. Zum einen sollte dieser, ebenso wie der für Aluminium und Nickel, negativ sein, da Kobalt

und Nickel in der Reihe der 3d-Übergangsmetalle aufeinanderfolgen. Zum anderen ist zu erwarten, daß die Paarbindungsenergie zwischen Aluminium und Kobalt geringer ist als zwischen Aluminium und Nickel, da im binären System Aluminium-Kobalt eine dem AlNi_3 vergleichbare Verbindung AlCo_3 nicht auftritt. Der Vergleich der Bildungsenthalpie von AlNi_3 mit der Bildungsenthalpie einer Legierung der nominellen Zusammensetzung AlCo_3 zeigt, daß diese Annahme gerechtfertigt ist. Die Bildungsenthalpie von AlNi_3 beträgt bei 1100 K: $\Delta_f H(1100 \text{ K}) = -45.98 \text{ kJ/mol}$. Für die Bildungsenthalpie der Aluminium-Kobalt-Legierung gilt: $\Delta_f H(1100 \text{ K}) = -28.71 \text{ kJ/mol}^{60)}$. Der erstgenannte Wert wurde mit den in der Literatur³⁹⁾ angegebenen Enthalpieinkrementen von Aluminium und Nickel sowie der Wärmekapazität⁶¹⁾ von AlNi_3 aus der Bildungsenthalpie von AlNi_3 bei 298.25 K¹⁷⁾ berechnet.

Aus der Temperaturabhängigkeit der durch die Anpassung an die gemessenen Daten erhaltenen partiellen freien Mischungsenthalpien resultierten im System Aluminium-Eisen-Nickel eine Zunahme der partiellen Mischungsenthalpie und der partiellen Mischungsentropie von Aluminium mit ansteigendem Eisengehalt in der γ' -Phase. Dagegen wurden für die partielle Mischungsenthalpie und die partielle Mischungsentropie von Nickel eine Abnahme beider Größen mit zunehmender Eisenkonzentration in der γ' -Phase festgestellt. Hierbei wird das Eisen bevorzugt auf dem Teilgitter eingebaut, das vorwiegend von Aluminium besetzt ist.

Für das System Aluminium-Kobalt-Nickel verhalten sich die aus der Temperaturabhängigkeit der partiellen freien Mischungsenthalpien von Aluminium und Nickel berechneten partiellen Mischungsenthalpien und partiellen Mischungsentropien umgekehrt wie für das System Aluminium-Eisen-Nickel. Die partielle Mischungsenthalpie und die partielle Mischungsentropie von Aluminium nehmen mit steigendem Kobaltgehalt ab, die partielle Mischungsenthalpie und die partielle Mischungsentropie von Nickel nehmen zu. Die Verteilung des Kobalts in den Teilgittern zeigt hierbei eine leichte Bevorzugung des Nickelteilgitters.

11. Diskussion des Lösungsverhaltens einer dritten Komponente in AlNi_3

Um das Lösungsverhalten einer dritten Komponente in AlNi_3 zu diskutieren, muß zunächst geklärt werden, was eine Gitterplatzbevorzugung durch eine dritte Komponente für die Elementverteilung im Gitter von AlNi_3 bedeutet. Zu berücksichtigen ist hierbei die Struktur und die Stöchiometrie des AlNi_3 . Das Verhältnis von Aluminium- zu Nickel-Gitterplätzen beträgt $1/3$. Wird eine dritte Komponente in stöchiometrischem AlNi_3 gelöst, müssen mehr als 25 Prozent der Komponente Aluminium-Gitterplätze besetzen, damit eine Gitterplatzbevorzugung vorliegt. Soll eine Bevorzugung von Nickel-Gitterplätzen vorliegen, müssen dagegen mehr als 75 Prozent der gelösten Komponente Nickel-Gitterplätze besetzen. Eine Gitterplatzbevorzugung durch die dritte Komponente hat zur Folge, daß im erstgenannten Fall das Aluminium und im letztgenannten Fall das Nickel von seinen Gitterplätzen verdrängt wird.

Löst man Eisen, Hafnium oder Kobalt in AlNi_3 , so bewirkt die Zugabe der dritten Komponente in allen drei Fällen bei 1473 K eine Zunahme der Aktivität von Aluminium und eine Abnahme der Aktivität von Nickel. Ebenso nimmt das Exzeßpotential von Aluminium bei Zugabe der dritten Komponente bei 1473 K zu und das Exzeßpotential von Nickel ab, obwohl jedes der drei Elemente ein unterschiedliches Lösungsverhalten in AlNi_3 zeigt (vgl. Kap. 1). Hierbei sollten Hafnium eine starke und Eisen eine leichte Bevorzugung von Aluminium-Gitterplätzen zeigen. Hingegen sollte Kobalt vorwiegend Nickel-Gitterplätze im AlNi_3 besetzen.

Fraglich ist, ob das unterschiedliche Lösungsverhalten auch unterschiedliche Änderungen der Aktivitäten oder der partiellen freien Mischungsenthalpien von Aluminium und Nickel zur Folge hat oder ob in allen drei Fällen bei 1473 K keine Gitterplatzbevorzugung durch die dritte Komponente vorliegt.

Bei der Beantwortung der ersten Frage muß berücksichtigt werden, daß die partielle freie Mischungsenthalpie die Differenz zweier Mischungsgrößen ist, der partiellen Mischungsenthalpie und dem Produkt aus

Temperatur und partieller Mischungsentropie. Geht man davon aus, daß die Änderungen der Mischungsgrößen des Systems nur von der unterschiedlichen Anordnung der Atome im Gitter abhängen, dann ist prinzipiell eine qualitative Aussage über Ordnungsvorgänge in den Legierungen nur über die partielle Mischungsentropie möglich. Wird Aluminium oder Nickel durch die Zugabe der dritten Komponente von seinen Gitterplätzen verdrängt, so muß deren partielle Mischungsentropie zunehmen, da die Verteilung von Aluminium oder Nickel im Gitter der festen Lösung nun weniger geordnet ist als in AlNi_3 vor dem Mischungsvorgang. In der Tat kann dies beim Zulegieren von Eisen zu AlNi_3 für Aluminium mit steigendem Eisengehalt (vgl. Kap. 8.3.2.6) beobachtet werden.

Welche Verteilung der Legierungskomponenten im AlNi_3 -Gitter vorliegt, ergibt sich im Rahmen dieser Betrachtungsweise aus der Konfiguration, in der das betrachtete System den Zustand der geringsten freien Enthalpie erreicht. Wegen der Gibbs-Helmholtzschen Beziehung $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ bestimmen sowohl die partiellen Mischungsenthalpien als auch die partiellen Mischungsentropien den Einbau der dritten Komponente im Gitter.

Der Zusammenhang zwischen Konfiguration des Systems und partiellen Mischungsgrößen ist jedoch selbst bei einfachster Betrachtungsweise komplex und wurde daher im Rahmen dieser Arbeit mit einem Teilgittermodell auf der Basis der Bragg-Williamsschen Näherung¹³⁾ berechnet. Dies erfolgte für die Systeme Al-Ni-M (M = Co, Fe).

Aus den Berechnungen resultierten die Änderungen der partiellen Mischungsgrößen der Komponenten und deren Verteilung auf die unterschiedlichen Gitterplätze in Abhängigkeit von der Konzentration der dritten Komponente. Die zur Berechnung erforderlichen Wechselwirkungsparameter wurden hierbei aus den thermodynamischen Daten der binären Randsysteme und zum Teil durch Anpassung an die in dieser Arbeit bestimmten partiellen freien Mischungsenthalpien von Aluminium und Nickel in den Systemen Al-Ni-M (M = Co, Fe) ermittelt.

In beiden Fällen wurde das Lösungsverhalten von Eisen^{24,25,28,29)} und Kobalt^{24,25)} in AlNi_3 bestätigt. So wird das Eisen bevorzugt auf Aluminiumplätze, das Kobalt bevorzugt auf Nickelplätze im Gitter von AlNi_3 eingebaut. Ebenso stimmen die berechneten Gitterplatzbesetzungen qualitativ mit den Ergebnissen der CV-Methode¹⁸⁾ überein.

Entscheidend für den bevorzugten Einbau einer dritten Komponente im Gitter von AlNi_3 ist im Rahmen der Modellvorstellung die unterschiedliche Größe der Wechselwirkungsparameter zwischen der dritten Komponente und Aluminium sowie zwischen der dritten Komponente und Nickel.

Löst man Eisen in AlNi_3 , so wird das Eisen aus energetischen Gründen bevorzugt auf Aluminium-Gitterplätzen eingebaut, um eine maximale Koordination mit Nickelatomen als nächsten Nachbarn zu erreichen, da die Paarbindungsenergie zwischen Eisen und Nickel größer ist als die zwischen Aluminium und Eisen. Hierdurch nimmt mit steigender Eisenkonzentration die partielle Mischungsenthalpie von Nickel ab und die von Aluminium zu. Da mehr als 25 Prozent des gelösten Eisens Aluminium-Gitterplätze besetzen, wird das Aluminium zum Teil von seinen Gitterplätzen verdrängt. Dies hat zur Folge, daß die partielle Mischungsentropie von Aluminium zunimmt. Dagegen nimmt die partielle Mischungsentropie von Nickel mit steigender Eisenkonzentration ab. Dies deutet darauf hin, daß die Zahl der Nickel-Antistrukturatome im Vergleich zu reinem AlNi_3 abnimmt.

Die gleichen Überlegungen, nur in umgekehrter Weise, gelten für das Lösen von Kobalt in AlNi_3 .

In beiden Fällen kompensieren sich jedoch die partielle Mischungsenthalpie und das Produkt aus Temperatur und partieller Mischungsentropie von Aluminium und Nickel, so daß, trotz unterschiedlicher Gitterplatzbevorzugung der zugesetzten Legierungskomponente, die Änderung der partiellen freien Mischungsenthalpien von Aluminium und Nickel in die gleiche Richtung erfolgt.

12. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, erstmals die Änderungen der partiellen thermodynamischen Größen von den Komponenten in ternären Al-Ni-M-Legierungen im Bereich der γ' -Phase in Abhängigkeit von der Konzentration des dritten Elementes M zu bestimmen. Hierzu wurden die Elemente Eisen, Hafnium und Kobalt als dritte Komponente M ausgewählt, da diese ein unterschiedliches Lösungsverhalten in der γ' -Phase aufweisen (vgl. Kap. 1).

Die Konstitution der Legierungen von den drei Systemen wurde im Bereich der γ' -Phase bei 1473 K durch Abschreckexperimente und nachfolgende Phasenanalysen bestimmt. Hierbei konnten die Grenzen der Löslichkeit der drei Elemente in der γ' -Phase für die Konzentrationschnitte $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Hf}$), $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ und $\text{Al}_{0.25}\text{Co}_x\text{Ni}_{0.75-x}$ bei 1473 K ermittelt werden. Zusätzlich wurden in den drei Systemen Al-Ni-M ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Hf}$) mehrere Konoden zwischen der γ' -Phase und den angrenzenden Phasenräumen bei 1473 K bestimmt.

Mit der Methode der Hochtemperatur-Differenzthermoanalyse konnten Phasenumwandlungstemperaturen in Legierungen der Zusammensetzung $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$ und $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0-0.10$) ermittelt werden, die zusammen mit metallographischen Gefügeuntersuchungen der DTA-Proben die Konstruktion von Gehaltsschnitten für diese Zusammensetzungen ermöglichten. Hierbei konnte gezeigt werden, daß Phasenumwandlungstemperaturen ebenfalls aus der Temperaturabhängigkeit der Ionenintensitätsverhältnisse resultieren. Diese Methode wurde zur Bestimmung der Existenzbereiche von der γ' -Phase und den angrenzenden Zweiphasenräumen in Abhängigkeit von Legierungszusammensetzung und Temperatur für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$) verwendet.

Die Partialdrücke der Legierungskomponenten wurden aus den gemessenen Ionenintensitäten der jeweiligen Komponente, dem für jede Messung bestimmten Eichfaktor und dem Verhältnis der Ionisierungsquerschnitte von Eichsubstanz und gemessener Komponente berechnet. Die zur Be-

rechnung der Partialdrücke erforderlichen Verhältnisse der Ionisierungsquerschnitte von Nickel und Eisen sowie Nickel und Kobalt wurden durch aufeinanderfolgende Verdampfungsexperimente bei einer Elektronenstoßenergie von 70 eV bestimmt. Das Verhältnis der Ionisierungsquerschnitte von Nickel und Aluminium wurde der Literatur⁵¹⁾ entnommen. Aus den so bestimmten Partialdrücken wurden zusammen mit den Sättigungsdampfdrücken der reinen Metalle³⁹⁾ die Aktivitäten der Legierungskomponenten erhalten. Da die Aktivitätsänderungen von Aluminium und Nickel in Abhängigkeit von der Konzentration der dritten Komponente in den Systemen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$) geringer waren als die Reproduzierbarkeit der Dampfdruckmessungen, wurden die Aktivitäten von Aluminium und Nickel zusätzlich durch Integration der Ionenintensitätsverhältnisse nach Neckel und Wagner^{35,36)} sowie nach Belton und Fruehan^{37,38)} bestimmt. Durch die Anwendung dieser Methode konnten die beim Zulegieren der dritten Komponente auftretenden Aktivitätsänderungen von Aluminium und Nickel in den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$) zweifelsfrei ermittelt werden.

Aus den Aktivitäten der Legierungskomponenten wurden deren Exzeßpotentiale im Homogenitätsbereich der γ' -Phase bei 1473 K für alle drei untersuchten Systeme berechnet. Die Berechnung der partiellen Mischungsenthalpien von den Komponenten der Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$) erfolgte aus der Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten im jeweiligen Existenzbereich der γ' -Phase. Die partiellen Mischungsentropien der Komponenten wurden aus der Temperaturabhängigkeit der partiellen freien Mischungsenthalpien ermittelt. Es wurden die folgenden Ergebnisse erhalten: Wird Eisen, Hafnium oder Kobalt in AlNi_3 gelöst, nimmt in allen drei Fällen bei 1473 K die Aktivität von Aluminium zu, die von Nickel nimmt ab. Hierbei hat, gemessen an der zugegebenen Menge der dritten Komponente, das Hafnium den größten und das Kobalt den geringsten Einfluß auf die Aktivitätsänderungen.

Die Änderungen der Exzeßpotentiale von Aluminium und Nickel in den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Hf}$) zeigen in allen Fällen die gleiche Richtung wie die Aktivitäten. Die Exzeßpotentiale von Eisen und Kobalt in AlNi_3 sind bei 1473 K positiv.

Die Zugabe von Kobalt zu AlNi_3 bewirkt nur geringe Änderungen der partiellen Mischungsenthalpien und der partiellen Mischungsentropien von Aluminium und Nickel. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann daher keine Aussage zum Einfluß von Kobalt auf diese partiellen Mischungsgrößen gemacht werden. Die partielle Mischungsenthalpie von Kobalt im Homogenitätsbereich der γ' -Phase ist positiv.

Im Gegensatz hierzu kann beim Zulegieren von Eisen zu AlNi_3 eine Zunahme der partiellen Mischungsenthalpie und der partiellen Mischungsentropie von Aluminium in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration beobachtet werden. Die partielle Mischungsenthalpie von Eisen ist in der γ' -Phase positiv und nimmt mit steigender Eisenkonzentration zu.

Um die Konzentrationsabhängigkeit der partiellen Mischungsgrößen der Legierungskomponenten in der festen Lösung im Hinblick auf eine unterschiedliche Gitterplatzbevorzugung der zulegierten Komponente zu diskutieren, wurden deren Änderungen bei 1473 K mit einem Teilgittermodell auf der Basis der Bragg-Williamsschen Näherung¹³⁾ berechnet. Hierzu wurde ein in der Literatur^{45,46)} beschriebenes Teilgittermodell für die Anwendung auf Strukturen, die mit mehr als zwei Teilgittern beschrieben werden müssen, erweitert. Damit wurden, meines Wissens erstmalig, die partiellen Mischungsgrößen der Legierungskomponenten fester Lösungen in AlNi_3 modelliert. Die zur Berechnung erforderlichen Wechselwirkungsparameter zwischen den unterschiedlichen Komponenten wurden aus den thermodynamischen Daten der binären Systeme oder durch Anpassung an die partiellen freien Mischungsenthalpien von Aluminium und Nickel in den ternären Systemen ermittelt. Die hiermit berechnete Gitterplatzbesetzung von Eisen und Kobalt in den Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x} \text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$) stimmt qualitativ mit den Ergebnissen experimenteller Untersuchungen^{24,25,28,29)} zum bevorzugten Einbau dieser Elemente im Gitter von AlNi_3 und den Berechnungen auf der Basis der Clustervariation¹⁸⁾ überein. Weiterhin resultiert aus den Berechnungen, daß die Änderungen der partiellen freien Mischungsenthalpien von Aluminium und Nickel beim Zulegieren einer dritten Komponente im Rahmen der zugrundeliegenden Modellvorstellung nicht von einer Gitterplatzbevorzugung der dritten Komponente abhängen.

13. Literaturverzeichnis

1. J. Roemer-Mähler, Metall 47, 428 (1993).
2. B. H. Kear, Spektrum der Wissenschaft, "Neue Werkstoffe", 102 (1987).
3. J. H. Westbrook, Trans. Met. Soc. A.I.M.E. 209, 898 (1957).
4. K. Aoki und O. Izumi, J. Jpn. Inst. Met. 43, 1190 (1979).
5. K. Bungard, A. von den Steinen und F. Schubert, Z. f. Werkstofftechnik 3, 176 (1972).
6. W. Dienst, in: "Hochtemperaturwerkstoffe", S. 114, Hrsg.: E. Macherauch, Karlsruhe und V. Gerold, Stuttgart, Werkstofftechnische Verlagsgesellschaft mbH, Karlsruhe 1980.
7. L. Kaufman und H. Nesor, Met. Trans. 5, 1617 (1974).
8. L. Kaufman und H. Nesor, Met. Trans. A 6A, 2115 (1975).
9. L. Kaufman und H. Nesor, Can. Metall. Q. 14, 221 (1975).
10. K. Hilpert, D. Kobertz, V. Venugopal, M. Miller, H. Gerads, F. J. Bremer und H. Nickel, Z. Naturforsch. 42 A, 1327 (1987).
11. S. Ochiai, Y. Oda und T. Suzuki, Acta Metall. 32, 298 (1984).
12. R. W. Guard und J. H. Westbrook, Trans Met. Soc. A.I.M.E. 215, 807 (1959).
13. W. L. Bragg und E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. A 145, 699 (1924).
14. A. R. Miedema, F.R. de Boer und P. F. Chatel, J. Phys. F: Metal Phys 3, 1558 (1973).

15. A. R. Miedema, R. Boom und F. R. de Boer, *J. Less-Common Met.* **41**, 283 (1975).
16. A. R. Miedema, *J. Less-Common Met.* **46**, 67 (1976).
17. S. Kek, C. Rzyman und F. Sommer, *Anales de Fisica B* **86**, 31 (1990).
18. Y. P. Wu, N. C. Tso, J. M. Sanchez und J. K. Tien, *Acta Metall* **10**, 2835 (1989).
19. R. Kikuchi, *J. Chem. Phys.* **60**, 1071 (1974).
20. R. Kikuchi, *Acta Metall.* **25**, 195 (1977).
21. N. C. Tso, J. M. Sanchez und J. K. Tien, in: "Superalloys, Supercomposites and Superceramics", S. 525, Hrsg.: J. K. Tien und T. Caulfield, Academic Press, New York 1989.
22. N. C. Tso und J. M. Sanchez, *Mater. Sci. Eng. A108*, 159 (1989).
23. M. Enomoto und H. Harada, *Met. Trans. A* **20 A**, 649 (1989).
24. J. Bently, *Proc. "XIth Int. Congr. on Elektron Microscopy"*, S. 551, Kyoto 1986.
25. M. K. Miler und J. A. Horton, in: "High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II", Vol. 81, S. 117, MRS Symp. 1987.
26. H. G. Bohn, R. Schuhmacher und R. J. Vianden, in: "High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II", Vol. 81, S. 123, MRS Symp. 1987.
27. H. G. Bohn, J. M. Williams, J. H. Barret und C. T. Liu, in: "High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II", Vol. 81, S. 127, MRS Symp. 1987.
28. J. W. Drijver und F. van der Woude, *J. Phys. F: Metal Phys.* **3**, 206 (1973).

29. J. R. Nichols und R. D. Rawlings, *Acta Metall.* **25**, 187 (1977).
30. K. Hilpert, M. Miller, H. Gerads und H. Nickel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94**, 40 (1990).
31. J. B. Mann, *J. Chem. Phys.* **46**, 1646 (1967).
32. C. Brunee und H. Vošhage, in: "Massenspektrometrie", Karl Thieme Verlag, München 1964.
33. A. J. H. Boerboom, in: "Mass Spectrometry", S. 251, Hrsg.: R. I. Reed, Academic Press, New York 1965.
34. J. W. Otvos und D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 546 (1956).
35. A. Neckel und S. Wagner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **73**, 210 (1969).
36. A. Neckel und S. Wagner, *Monatsh. f. Chem.* **100**, 664 (1969).
37. G. R. Belton und R. J. Fruehan, *J. Phys. Chem.* **71**, 1403 (1967).
38. G. R. Belton und R. J. Fruehan, *Met. Trans.* **1**, 781 (1970).
39. JANAF Thermochemical Tables, 3rd edition, Hrsg.: M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald und A. N. Syverud, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, 1985.
40. R. Hultgren, P. H. Desai, P. T. Hawkins, H. Gleiser, K. K. Kelly und D. D. Wagmann, "Selected values of the Thermodynamic Properties of the Elements", Am. Soc. Met., Metals Park, Ohio 1968.
41. K. Ruthardt, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, Darmstadt 1988.
42. M. Hansen, K. Anderko, in: "Constitution of Binary Alloys", 2nd ed. McGraw-Hill Book Company, Inc. 1958.

43. J.-O. Andersson, A. Fernandez Guillermet, M. Hillert, B. Janson und B. Sundman, *Acta Metall.* **34**, 437 (1986).
44. B. Sundman und J. Ågren, *J. Phys. Chem Solids* **42**, 297 (1981).
45. W. A. Oates und H. Wenzl, *Calphad* **16**, 73 (1992).
46. W. A. Oates und H. Wenzl, *Calphad* **17**, 35 (1993).
47. P. Nash und D. R. F. West, *Met. Sci.* **15**, 347 (1981).
48. G. Gosh, in: "Ternary Alloys", Vol. 6, S. 176, Hrsg.: G. Petzow und G. Effenberg, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York 1993.
49. S. Ochiai, Y. Oya und T. Suzuki, *Bull. P. M. E. (T. I. T.)* **52**, 1 (1983).
50. K. Schmidt, H. Hoven, K. Koizlik, J. Linke und H. Nickel, *Berichte der Kernforschungsanlage Jülich*, Nr.1807, Jülich 1982.
51. L. N. Gorokhov, A. M. Emel'yanov, Yu. S. Khodeev, E. S. Levin M. S. Petrushevskii und P. V. Gel'd, *High Temp.* **14**, 355 (1976).
52. A. J. Bradley, *J. of the Iron and Steel Institut* **163**, 19 (1949).
53. P. Budberg und A. Prince, in: "Ternary Alloys", Vol. 5, S. 176, Hrsg.: G. Petzow und G. Effenberg, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York 1992.
54. J. Schramm, *Z. Metallkd.* **33**, 403 (1941).
55. M. Hubert-Protopopescu und H. Hubert, in: "Ternary Alloys", Vol. 4, S. 234, Hrsg.: G. Petzow und G. Effenberg, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York 1991.
56. N. A. Gokcen, "Statistical Thermodynamics of Alloys", Plenum Press, London, New York 1986.

57. L. J. Swartzendruber, V. P. Itkin und C. B. Alcock, *J. Phase Equilibria* 12, 288 (1991).
58. A. Steiner und K. L. Komarek, *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.* 230, 786 (1964).
59. F. Sommer, *J. Thermal Anal.* 33, 15 (1988).
60. E.-T. Henig, H. L. Lukas und G. Petzow, *Z. Metallkd.* 71, 398 (1980).
61. A. I. Kovalev, M. B. Bronfin, Yu. V. Loshchinin und V. A. Vertogradskii, *High Temp.-High Pressures* 8, 581 (1976).

14. Anhang

Verzeichnis der im Anhang gezeigten Tabellen:

- I.a Ionenintensitäten von Aluminium und Nickel für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Hf}_x$ ($x = 0 - 0.10$) bei unterschiedlichen Temperaturen
- I.b Ionenintensitäten von Aluminium und Nickel für die Legierungen $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0.02 - 0.10$) bei unterschiedlichen Temperaturen
- II.a Ionenintensitäten von Aluminium, Eisen und Nickel für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.08$) bei unterschiedlichen Temperaturen
- II.b Ionenintensitäten von Aluminium, Eisen und Nickel für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.08$) bei 1423 K
- II.c Ionenintensitäten von Aluminium, Eisen und Nickel für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.08$) bei 1473 K
- III Ionenintensitäten von Aluminium, Kobalt und Nickel für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0 - 0.15$) bei unterschiedlichen Temperaturen
- IV Gleichungssysteme zur Berechnung des Gleichgewichtszustands und der partiellen freien Mischungsenthalpien für die Komponenten in ternären AlNi_3 -M-Legierungen

**I.a. Ionenintensitäten von Aluminium und Nickel für die Legierungen
(AlNi₃)_{1-x}Hf_x (x = 0 - 0.10) bei unterschiedlichen Temperaturen**

Messung 1: x(Hf) = 0.10, E = 1.70 ± 0.20 E-10 Pa s/K

T/K	I (Al⁺)/s⁻¹	I (Ni⁺)/s⁻¹
1470	2121	2751
1450	1336	1665
1429	816	981
1408	475	596
1387	251	315
1370	179	175
1378	206	263
1396	381	403
1420	672	771
1434	923	1122
1462	1792	2278

Messung 2: x(Hf) = 0.10, E = 1.70 ± 0.20 E-10 Pa s/K

T/K	I (Al⁺)/s⁻¹	I (Ni⁺)/s⁻¹
1473	2151	3049
1443	1013	1507
1413	475	701
1394	314	403
1430	816	1069
1459	1658	2278
1484	2629	4171
1494	3137	5257

Messung 3: $x(\text{Hf}) = 0.10$, $E = 1.70 \pm 0.20 \text{ E-10 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1498	2980	5174
1477	1996	3380
1457	1317	2139
1439	854	1380
1420	543	776
1396	279	431
1373	136	207
1389	208	345
1407	343	569
1431	703	1138
1447	1046	1690
1468	1676	2811
1490	2608	4553

Messung 4: $x(\text{Hf}) = 0.10$, $E = 1.70 \pm 0.20 \text{ E-10 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1491	2881	4635
1459	1427	2283
1425	698	988
1399	349	477
1380	214	256
1390	278	358
1411	468	665
1442	975	1500
1476	2075	3408
1504	3357	6248

Messung 5: $x(\text{Hf}) = 0.0052$, $E = 1.65 \pm 0.20 \text{ E-10 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1477	1824	3839
1448	1005	1993
1411	412	751
1394	270	457
1432	738	1340
1464	1507	2908
1491	2591	5227
1526	5075	11587
1547	7612	19040
1559	9277	25786
1570	10546	35904
1579	11695	45043
1592	15329	64736
1603	21408	80512
1621	33170	108800
1643	55503	157760

Messung 6: $x(\text{Hf}) = 0.01$, $E = 1.65 \pm 0.20 \text{ E-10 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1551	5048	29428
1520	2330	14565
1492	1342	8472
1463	741	4548
1432	360	2229
1396	148	862
1381	95	580
1415	247	1427
1451	614	3359
1484	1236	6589

T/K	I (Al ⁺)/s ⁻¹	I (Ni ⁺)/s ⁻¹
1505	1824	10453
1535	3530	20956
1563	6319	40278
1586	10627	65891

Messung 7: $x(\text{Hf}) = 0$, $E = 1.65 \pm 0.20 \text{ E-10 Pa s/K}$

T/K	I (Al ⁺)/s ⁻¹	I (Ni ⁺)/s ⁻¹
1602	13422	101383
1572	6929	56352
1542	3442	28736
1512	1778	13497
1482	1004	8397
1462	628	5075
1431	275	2295
1448	499	3732
1477	1050	7215
1498	1620	10760
1529	3040	21147
1559	5851	41051
1589	11099	79614

Messung 8: $x(\text{Hf}) = 0$, $E = 1.65 \pm 0.20 \text{ E-10 Pa s/K}$

T/K	I (Al ⁺)/s ⁻¹	I (Ni ⁺)/s ⁻¹
1594	10161	87913
1568	5578	50487
1537	2551	25620
1508	1326	13375

T/K	I (Al ⁺)/s ⁻¹	I (Ni ⁺)/s ⁻¹
1475	634	6719
1436	277	2939
1456	536	4634
1489	1153	9294
1524	2334	19466
1552	4324	35793
1580	8216	68195

Messung 9: $x(\text{Hf}) = 0$, $E = 1.65 \pm 0.20 \text{ E-10 Pa s/K}$

T/K	I (Al ⁺)/s ⁻¹	I (Ni ⁺)/s ⁻¹
1612	17019	129861
1592	10947	87432
1571	6880	57859
1553	4543	39151
1528	2581	21215
1603	14855	109289

Messung 10: $x(\text{Hf}) = 0.07$, $E = 3.8 \pm 0.5 \text{ E-10 Pa s/K}$

T/K	I (Al ⁺)/s ⁻¹	I (Ni ⁺)/s ⁻¹
1494	1669	2127
1463	911	1082
1434	519	504
1411	291	280
1385	127	149
1399	-	211
1425	428	422
1452	774	833
1484	1411	1828
1498	1852	2425

Messung 11: $x(\text{Hf}) = 0.07 \text{ E} = 3.8 \pm 0.5 \text{ E-10 Pa s/K}$

T/K	I (Al ⁺)/s ⁻¹	I (Ni ⁺)/s ⁻¹
1498	1852	2457
1455	759	932
1418	382	391
1397	182	202
1435	582	567
1475	1214	1511

Messung 12: $x(\text{Hf}) = 0.07 \text{ E} = 3.8 \pm 0.5 \text{ E-10 Pa s/K}$

T/K	I (Al ⁺)/s ⁻¹	I (Ni ⁺)/s ⁻¹
1497	1852	2298
1455	781	932
1414	309	319
1397	212	217
1431	524	536
1477	1438	1558

Messung 13: $x(\text{Hf}) = 0.03 \text{ E} = 3.8 \pm 0.5 \text{ E-10 Pa s/K}$

T/K	I (Al ⁺)/s ⁻¹	I (Ni ⁺)/s ⁻¹
1522	2324	5170
1501	1436	3162
1479	1020	2094
1454	572	1239
1435	385	769
1425	312	598
1447	499	983
1467	780	1624

T/K	I (Al ⁺)/s ⁻¹	I (Ni ⁺)/s ⁻¹
1490	1301	2649
1512	1873	4145
1536	3295	7050
1564	3915	12233
1571	4677	15064
1580	5376	18653
1590	6113	23691
1599	6923	29723
1610	7070	35796
1619	9279	44585
1629	11268	48528

Messung 14: $x(\text{Hf}) = 0.089$ $E = 4.9 \pm 0.5 \text{ E-10 Pa s/K}$

T/K	I (Al ⁺)/s ⁻¹	I (Ni ⁺)/s ⁻¹
1481	829	1416
1462	532	902
1441	335	567
1437	274	493
1451	433	703
1469	593	1081
1487	905	1616
1497	1090	2109

I.b. Ionenintensitäten von Aluminium und Nickel für die Legierungen
 $\text{Al}_{0.25-x}\text{Hf}_x\text{Ni}_{0.75}$ ($x = 0.02 - 0.10$) bei unterschiedlichen
Temperaturen

Messung 15: $x(\text{Hf}) = 0.06$, $E = 2.30 \pm 0.15 \text{ E-10 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1480	384	3398
1464	282	2679
1445	163	1816
1426	88	1151
1402	51	674
1388	29	464
1395	33	588
1414	67	935
1437	139	1600
1470	323	3182
1489	502	4692
1501	650	6203
1517	968	9061
1530	1348	12226
1542	1920	15821
1555	3186	21790
1569	4963	31966
1587	8019	47932
1607	11838	78442
1629	15658	119847
1652	30172	188849
1671	40102	245501
1694	58436	352996

Messung 16: $x(\text{Hf}) = 0.02$, $E = 2.30 \pm 0.15 \text{ E-10 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1461	294	2751
1442	180	1960
1419	90	1187
1398	53	739
1376	-	415
1388	41	588
1410	69	971
1430	127	1582
1449	212	2373
1473	388	4045
1489	564	5609
1503	784	7821
1517	1078	10608
1535	1593	15210

Messung 17: $x(\text{Hf}) = 0.04$, $E = 2.30 \pm 0.15 \text{ E-10 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1493	576	5879
1474	380	3883
1457	249	2733
1467	343	3452
1483	502	4962
1503	772	7929
1511	919	9349
1523	1299	12226
1535	1777	16702
1548	2410	21790
1561	3056	27598
1575	5335	37774

T/K	I (Al ⁺)/s ⁻¹	I (Ni ⁺)/s ⁻¹
1592	7639	55195
1608	11458	79898
1623	15278	108952
1637	19861	139462
1653	26736	184498
1669	35903	239693
1685	47745	313766
1699	61986	383506
1714	80209	475036
1728	96251	570899

Messung 18: $x(\text{Hf}) = 0.04$, $E = 2.50 \pm 0.15 \text{ E-10 Pa s/K}$

T/K	I (Al ⁺)/s ⁻¹	I (Ni ⁺)/s ⁻¹
1464	270	3380
1444	155	2193
1422	82	1259
1410	61	899
1432	131	1618
1454	221	2697
1472	327	3991
1481	409	4890
1490	482	5897
1497	572	6904
1487	466	5537
1476	359	4423
1464	245	3452
1448	172	2517
1438	114	1942
1424	82	1402
1416	69	1151
1430	106	1582

Messung 19: $x(\text{Hf}) = 0.02$, $E = 2.50 \pm 0.15 \text{ E-10 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1488	588	6257
1466	384	3812
1444	245	2409
1428	163	1582
1403	82	827
1413	123	1151
1436	188	1834
1455	286	2877
1474	466	4315
1496	711	6904
1501	784	7875
1513	1054	10464
1519	1201	11830
1430	155	1762
1416	114	1259
1408	98	1007

Messung 20: $x(\text{Hf}) = 0.10$, $E = 1.30 \pm 0.07 \text{ E-11 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1496	15095	100004
1469	6667	50362
1434	2516	21584
1419	1761	15109
1452	5032	35773
1481	10273	70506
1507	18030	120867
1517	22223	159718

Messung 21: $x(\text{Hf}) = 0.08$, $E = 1.50 \pm 0.08 \text{ E-11 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1509	12998	123026
1491	8176	84895
1471	5032	54678
1454	3396	37412
1435	1635	22303
1413	-	13382
1396	-	8633
1423	1258	17051
1445	2893	29354
1463	4654	46045
1481	8386	69787
1498	11740	102881
1513	16772	148926

Messung 22: $x(\text{Hf}) = 0.06$, $E = 1.70 \pm 0.08 \text{ E-10 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1472	422	5483
1483	548	6981
1493	673	8757
1474	429	5673
1454	244	3579
1443	185	2741
1422	100	1688

Messung 23: $x(\text{Hf}) = 0.08$, $E = 1.70 \pm 0.08 \text{ E-10 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1459	-	3846
1425	155	1561
1410	104	1066
1440	222	2132
1474	518	4607
1483	636	5584
1496	844	7615
1509	1154	10407

Messung 24: $x(\text{Hf}) = 0.06$, $E = 1.70 \pm 0.08 \text{ E-10 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1454	229	3351
1424	100	1675
1407	59	1079
1479	414	5965

II.a. Ionenintensitäten von Aluminium, Eisen und Nickel für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.08$) bei unterschiedlichen Temperaturen

Messung 1: $x(\text{Fe}) = 0$, $E = 6.2 \pm 0.3 \text{ E-11 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1514	4567	33900
1473	1785	13851
1447	945	7928
1421	525	4374
1396	284	2369
1367	-	1094
1343	57	510
1491	2888	20231
1530	7560	46294
1546	11760	66525
1569	20370	111179

Messung 2: $x(\text{Fe}) = 0.06$, $E = 6.0 \pm 0.3 \text{ E-11 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Fe}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1353	173	1287	772
1387	408	2840	1893
1403	612	3905	2817
1416	836	5324	3971
1436	1306	7927	6003
1457	2142	12069	10505
1473	3060	16092	15239
1493	4614	22481	23204
1513	7344	34313	38789
1535	1204	4674	6696

T/K	I(Al ⁺)/s ⁻¹	I(Fe ⁺)/s ⁻¹	I(Ni ⁺)/s ⁻¹
1553	1816	5857	10159
1553	1816	5857	10159
1574	2958	8874	15931
1595	4590	13311	23550
1619	7344	20115	39712
1642	12852	29817	59569
1669	20298	44370	91893
1698	32028	66260	144996

Messung 3: $x(\text{Fe}) = 0.02$, $E = 6.6 \pm 0.3 \text{ E-11 Pa s/K}$

T/K	I(Al ⁺)/s ⁻¹	I(Fe ⁺)/s ⁻¹	I(Ni ⁺)/s ⁻¹
1423	414	1243	3556
1391	179	559	1635
1329	37	104	319
1304	15	59	147
1351	63	269	613
1414	348	995	2943
1449	-	2227	6868
1472	1391	3522	11446
1491	2218	5180	16760
1517	4324	8599	30659
1538	7426	12432	48236
1562	13160	19891	80939
1585	22184	29629	132854
1612	35720	37296	230961

Messung 4: $x(\text{Fe}) = 0.04$, $E = 6.5 \pm 0.3 \text{ E-11 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Fe}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1457	1542	5201	6949
1409	461	1844	2126
1347	94	414	388
1321	54	228	237
1337	72	321	315
1369	132	642	715
1422	573	2435	2861

Messung 5: $x(\text{Fe}) = 0.06$, $E = 6.3 \pm 0.5 \text{ E-11 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Fe}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1455	1211	6819	6433
1414	519	3151	2495
1383	230	1631	1014
1343	94	663	374
1330	62	424	250
1363	140	857	585
1398	366	2156	1559
1432	825	4515	3977
1473	1870	10044	10409
1500	3545	16034	19649
1528	6290	25802	36257

Messung 6: $x(\text{Fe}) = 0.08$, $E = 7.3 \pm 0.3 \text{ E-11 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Fe}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1456	1428	9547	6900
1412	493	3921	2222
1376	204	1780	858

T/K	I(Al ⁺)/s ⁻¹	I(Fe ⁺)/s ⁻¹	I(Ni ⁺)/s ⁻¹
1394	306	2531	1287
1436	842	6025	3821
1479	2142	13348	11111
1509	3910	19744	21832

Messung 7: $x(\text{Fe}) = 0.06$, $E = 6.1 \pm 0.3 \text{ E-11 Pa s/K}$

T/K	I(Al ⁺)/s ⁻¹	I(Fe ⁺)/s ⁻¹	I(Ni ⁺)/s ⁻¹
1479	2219	11679	12047
1435	876	5005	4444
1381	221	1613	1131
1356	111	834	546
1405	434	2809	2105
1457	1479	8064	7485

Messung 8: $x(\text{Fe}) = 0.01$, $E = 6.2 \pm 0.3 \text{ E-11 Pa s/K}$

T/K	I(Al ⁺)/s ⁻¹	I(Fe ⁺)/s ⁻¹	I(Ni ⁺)/s ⁻¹
1387	281	286	1571
1476	2916	2134	12923
1518	8190	5220	32307
1426	828	737	4014
1405	464	406	2350
1373	167	191	984
1455	1746	1447	7930
1492	4266	3010	17549
1428	864	749	4161
1516	7830	4915	29860
1528	10620	5969	39160
1542	15840	8382	56293
1555	23400	11557	78320
1568	32940	14732	107201

Messung 9: $x(\text{Fe}) = 0.03$, $E = 6.2 \pm 0.3 \text{ E-11 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Fe}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1425	1242	2248	3573
1385	421	864	1234
1405	720	1295	2105
1441	1710	2896	4944
1365	227	476	690
1453	2340	3772	6608
1471	3510	5271	9692
1488	5238	7366	13804
1505	7776	10414	20119
1520	15300	18923	29615
1538	21600	30290	42587
1554	27270	36576	67551
1571	39150	49149	106466

Messung 10: $x(\text{Fe}) = 0.02$, $E = 6.2 \pm 0.3 \text{ E-11 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Fe}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1424	1044	1232	3035
1394	481	584	1395
1443	1710	1905	4846
1467	3024	3201	8517
1502	7047	6477	18356
1432	1314	1543	3818
1408	720	857	2105
1455	2358	2496	6559
1488	5049	4915	13363
1508	8190	7112	21293
1521	11070	9144	29370
1537	15660	12382	42097

T/K	I(Al ⁺)/s ⁻¹	I(Fe ⁺)/s ⁻¹	I(Ni ⁺)/s ⁻¹
1551	21960	16574	64125
1568	32130	23051	99858
1587	48060	32766	157129
1604	66960	44958	236428
1624	97200	56769	369573

Messung 11: $x(\text{Fe}) = 0$, $E = 6.2 \pm 0.3 \text{ E-11 Pa s/K}$

T/K	I(Al ⁺)/s ⁻¹	I(Fe ⁺)/s ⁻¹	I(Ni ⁺)/s ⁻¹
1484	2592	-	17108
1527	7074	-	43076
1506	4266	-	27902
1484	2484	-	16888
1535	8640	-	50419
1496	3294	-	21734
1450	1134	-	8224
1556	15120	-	82236
1579	26460	-	135102

Messung 12: $x(\text{Fe}) = 0.04$, $E = 6.2 \pm 0.3 \text{ E-11 Pa s/K}$

T/K	I(Al ⁺)/s ⁻¹	I(Fe ⁺)/s ⁻¹	I(Ni ⁺)/s ⁻¹
1345	119	-	551
1369	232	-	1006
1387	375	1600	1689
1404	576	2286	2521
1412	-	2896	3231

T/K	I(Al ⁺)/s ⁻¹	I(Fe ⁺)/s ⁻¹	I(Ni ⁺)/s ⁻¹
1424	972	3543	4161
1435	1296	4572	5531
1446	1638	5652	6975
1458	2160	7049	9017
1473	2916	9017	12042
1481	3672	10604	14905
1502	5778	15240	22517
1513	7740	19177	29370
1528	10800	25527	42587
1538	13320	30480	53356
1553	18900	40005	77831
1566	24480	50292	105732

Messung 13: x(Fe) = 0.03, E = 6.2 ± 0.3 E-11 Pa s/K

T/K	I(Al ⁺)/s ⁻¹	I(Fe ⁺)/s ⁻¹	I(Ni ⁺)/s ⁻¹
1412	648	1867	3133
1387	308	1035	1542
1460	2097	5207	9325
1453	1836	4533	8224
1400	476	1524	2325
1373	224	825	1153
1463	2376	5842	10573
1361	159	584	851
1457	2097	5016	9398
1471	2808	6668	12482
1483	3807	8636	16594
1495	4941	10478	21049

II.b. Ionenintensitäten von Aluminium, Eisen und Nickel für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.08$) bei 1423 K

Messung	x(Fe)	I(Al ⁺)/w.E.	I(Fe ⁺)/w.E.	I(Ni ⁺)/w.E.
1	0.02	0.68	1.29	0.92
	0.02	0.60	1.29	0.92
2	0	0.55	-	1.05
	0	0.49	-	1.02
3	0.03	0.55	1.44	0.62
	0.03	0.49	1.95	0.70
4	0.04	0.60	2.58	0.85
	0.04	0.62	2.64	0.88
5	0.06	0.67	3.90	0.79
	0.06	0.61	3.39	0.72
6	0.08	0.69	4.40	0.72
	0.08	0.67	4.40	0.70
7	0.01	0.69	0.77	1.05
	0.01	0.68	0.65	0.99

II.c. Ionenintensitäten von Aluminium, Eisen und Nickel für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0 - 0.08$) bei 1473 K

Messung	x(Fe)	I(Al ⁺)/w.E.	I(Fe ⁺)/w.E.	I(Ni ⁺)/w.E.
1	0.02	2.22	3.81	3.12
	0.02	1.74	3.66	2.97
	0.02	1.94	-	3.30
2	0	1.41	-	3.12
	0	1.32	-	3.06
	0	1.82	-	3.21
	0	1.50	-	3.24

Messung	x(Fe)	I(Al ⁺)/w.E.	I(Fe ⁺)/w.E.	I(Ni ⁺)/w.E.
3	0.03	1.86	4.20	2.13
	0.03	1.71	4.20	2.16
	0.03	1.65	4.11	1.86
	0.03	1.68	4.08	2.07
4	0.04	2.07	7.30	2.85
	0.04	2.00	7.20	2.70
	0.04	2.19	7.30	2.82
5	0.06	2.28	9.70	2.49
	0.06	1.98	8.90	2.21
6	0.08	2.19	11.80	2.31
	0.08	2.13	11.6	2.19
7	0.01	1.89	2.01	3.06
	0.01	2.19	2.25	3.27
	0.01	2.16	2.16	3.15
	0.01	2.10	2.04	3.21
	0.01	2.10	2.01	3.09

III. Ionenintensitäten von Aluminium, Kobalt und Nickel für die Legierungen $(\text{AlNi}_3)_{1-x}\text{Co}_x$ ($x = 0 - 0.15$) bei unterschiedlichen Temperaturen

Messung 1: $x(\text{Co}) = 0.06$, $E = 7.0 \pm 0.5 \text{ E-11 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Co}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1519	4674	10764	28562
1473	1427	4324	10460
1415	312	1325	2819
1385	115	653	1372
1433	500	1960	4340
1453	861	2898	6899
1495	2558	6440	16692
1535	7134	13800	38948
1552	11562	19872	57865

Messung 2: $x(\text{Co}) = 0.09$, $E = 6.6 \pm 0.4 \text{ E-11 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Co}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1517	4564	12888	24472
1472	1491	5370	9314
1433	522	2443	4054
1384	130	832	1278
1399	196	1155	1717
1415	326	1638	2593
1453	905	3598	6136
1495	2616	7787	15341

Messung 3: $x(\text{Co}) = 0.03$, $E = 6.7 \pm 0.4 \text{E-11 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Co}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1518	4620	6696	31575
1470	1386	2595	11345
1435	569	1283	4920
1387	149	446	1615
1401	223	614	2313
1414	322	809	3084
1451	866	1702	7270
1493	2426	3813	17623
1534	7178	8835	44058
1552	11880	12276	64985

Messung 4: $x(\text{Co}) = 0$, $E = 7.3 \pm 0.3 \text{E-11 Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Co}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1523	4509	37472	
1479	1503	14421	
1433	484	5337	
1376	100	1287	
1405	225	2536	
1454	835	8176	
1498	2330	21953	
1518	3674	32551	
1536	5929	49584	
1553	9018	71537	

Messung 5: $x(\text{Co}) = 0.15$, $E = 7.3 \pm 0.4 \text{E-}11 \text{ Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Co}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1412	442	2200	2179
1378	166	1043	917
1395	272	1579	1453
1414	451	2397	2408
1426	638	3158	3097
1441	944	4230	4473
1457	1403	5922	6308
1473	2066	7708	8716
1456	1352	5734	6193
1478	2372	8648	9978
1485	2831	9870	11469

Messung 6: $x(\text{Co}) = 0.12$, $E = 6.5 \pm 0.3 \text{E-}11 \text{ Pa s/K}$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Co}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1483	2545	10165	13172
1439	832	4275	5110
1416	462	2594	3066
1457	1386	6080	7721
1501	4368	14250	19304

Messung 7: $x(\text{Co}) = 0.03$, $E = 3.8 \pm 0.3 \text{E-}11 \text{ Pa s/K}$

T/K	I (Al ⁺)/s ⁻¹	I (Co ⁺)/s ⁻¹	I (Ni ⁺)/s ⁻¹
1526	11696	14859	82665
1449	1763	3200	15738
1380	285	720	2909
1326	-	191	652
1348	-	297	1192
1411	641	1334	6041
1483	3729	5829	31476
1550	20340	22289	138304
1581	40680	41529	274224

Messung 8: $x(\text{Co}) = 0.06$, $E = 3.8 \pm 0.3 \text{E-}11 \text{ Pa s/K}$

T/K	I (Al ⁺)/s ⁻¹	I (Co ⁺)/s ⁻¹	I (Ni ⁺)/s ⁻¹
1450	989	5130	11128
1417	346	2242	4536
1372	-	764	1384
1400	209	1520	3005
1436	551	3458	7154
1473	1496	7638	16851
1495	2482	11628	28138
1519	4794	18810	47214
1540	8262	28120	76306

Messung 9: $x(\text{Co}) = 0.09$, $E = 4.5 \pm 0.3 \text{E-}11 \text{ Pa s/K}$

T/K	I (Al ⁺)/s ⁻¹	I (Co ⁺)/s ⁻¹	I (Ni ⁺)/s ⁻¹
1450	1061	4902	11366
1409	326	2964	4197
1370	107	1178	1526

T/K	I (Al ⁺)/s ⁻¹	I (Co ⁺)/s ⁻¹	I (Ni ⁺)/s ⁻¹
1361	82	912	1176
1387	180	1786	2480
1431	622	4674	7074
1468	1598	9975	16374
1492	2958	15162	27184
1505	4182	19760	35768

Messung 10: $x(\text{Co}) = 0.12$, $E = 4.5 \pm 0.3 \text{ E-11 Pa s/K}$

T/K	I (Al ⁺)/s ⁻¹	I (Co ⁺)/s ⁻¹	I (Ni ⁺)/s ⁻¹
1415	673	4142	5055
1438	1139	6612	8505
1465	2176	10944	14943
1479	3077	14022	20348

Messung 11: $x(\text{Co}) = 0$

T/K	I (Al ⁺)/s ⁻¹	I (Ni ⁺)/s ⁻¹
1550	10914	130356
1476	1564	24799
1386	153	3243
1424	444	8266
1520	4590	61601
1568	16660	185995
1452	816	14307
1399	191	4292
1533	6732	84254
1499	2618	38630

Messung 12: $x(\text{Co}) = 0.06$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Co}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1471	1768	8094	19076
1426	530	3192	6836
1431	602	3610	7790
1468	1564	7524	18043
1488	2652	11286	27661
1506	3978	15732	40537
1536	9435	29070	81075

Messung 13: $x(\text{Co}) = 0.09$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Co}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1392	277	1748	2718
1513	6018	19760	40299
1414	510	2717	4578
1466	1955	8151	15102
1441	1156	5415	9538

Messung 14: $x(\text{Co}) = 0.03$

T/K	$I(\text{Al}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Co}^+)/\text{s}^{-1}$	$I(\text{Ni}^+)/\text{s}^{-1}$
1409	384	1220	5087
1534	9282	15846	81075
1458	1428	3534	15579
1394	260	889	3577
1556	16320	24320	134330
1500	3706	8037	39107
1433	704	2223	9220
1575	25840	34960	206662
1507	4726	9177	47214

IV. Gleichungssysteme und Variablen zur Berechnung des Gleichgewichtszustands und der partiellen freien Mischungsenthalpien für die Komponenten in ternären AlNi_3 -M-Legierungen

System: AB_3C

AB3C

Scaled Sum (Residuals)² = 1.39635e+7

-----EQUATIONS-----

```

1) EXP ((0.5*((bb-ba-ab+aa)*oAB+(cb-ca)*(oAC-oBC)))/(8.314*T))=(ab*ba)/(bb*aa)
2) EXP ((0.5*((cb-ca-ab+aa)*oAC+(bb-ba)*(oAB-oBC)))/(8.314*T))=(ab*ca)/(cb*aa)
3) EXP ((0.5*((cb-ca-bb+ba)*oBC+(ab-aa)*(oAB-oAC)))/(8.314*T))=(bb*ca)/(cb*ba)
4) xb/xa=3
5) xa=0.25*(aa+(3*ab))
6) xb=0.25*(ba+(3*bb))
7) xc=0.25*(ca+(3*cb))
8) aa+ba+ca=1
9) ab+bb+cb=1
10) xa+xb+xc=1
11) ma=(3/8)*((ba+(3*bb))*oAB+(ca+(3*cb))*oAC)-Um+(0.25*8.314*T*LN (aa*(ab^3)))
12) mb=(3/8)*((aa+(3*ab))*oAB+(ca+(3*cb))*oBC)-Um+(0.25*8.314*T*LN (ba*(bb^3)))
13) mc=(3/8)*((ba+(3*bb))*oBC+(aa+(3*ab))*oAC)-Um+(0.25*8.314*T*LN (ca*(cb^3)))
14)
Um=(3/8)*((ab*ba+aa*bb+(2*ab*bb))*oAB+(aa*cb+ab*ca+(2*ab*cb))*oAC+(ba*cb+bb*ca+
(2*bb*cb))*oBC)

```

aa : Teilgitterkonzentration von A im Teilgitter α

ab : Teilgitterkonzentration von A im Teilgitter β

ba : Teilgitterkonzentration von B im Teilgitter α

bb : Teilgitterkonzentration von B im Teilgitter β

ca : Teilgitterkonzentration von C im Teilgitter α

cb : Teilgitterkonzentration von C im Teilgitter β

xa : Molenbruch von A

xb : Molenbruch von B

xc : Molenbruch von C

ma : Partielle freie Mischungsenthalpie von A

mb : Partielle freie Mischungsenthalpie von B

mc : Partielle freie Mischungsenthalpie von C

Um : Mischungsenthalpie $\Delta_{\text{mix}}U$

oAB : Wechselwirkungsparameter Ω_{AB}

oAC : Wechselwirkungsparameter Ω_{AC}

oBC : Wechselwirkungsparameter Ω_{BC}

T : Temperatur

Bei den Mitarbeitern des Institutes für Werkstoffe der Energietechnik bedanken wir uns für die Hilfe bei der Durchführung der Arbeit. Besonders danken möchten wir Herrn H. Hoven und Herrn V. Gutzeit für die Anfertigung der metallographischen Schliffbilder, Herrn Dipl. Phys. H. Grübmeier für die Analysen mit der Elektronenstrahlmikrosonde und Herrn Dr. E. Wallura sowie Frau E. M. König für die EDS-Analysen. Herrn Dipl.-Ing. D. Kath sei für die DTA-Messungen gedankt und Herrn G. Pütz für die Durchführung der zahlreichen mechanischen Arbeiten. M. A. möchte darüber hinaus Herrn Prof. Dr. W. A. Oates für zahlreiche Diskussionen zu Teilgebieten dieser Arbeit danken. M. A. und K. H. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.