

Anwendung der Pyknometrie zur Bestimmung der Grenzen der gegenseitigen Löslichkeiten zweier Stoffe im festen Zustand

Von

G. Petitjean

Ingenieur Stagiaire am Commissariat à l'énergie atomique

und **A. Accary***

Professor an der Universität Clermont-Ferrand

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 1. Februar 1971)

Use of Pycnometry for Measuring the Mutual Solubility Limits of Two Substances in the Solid State

A new method of determining the solubility limits of two solid substances in one another is based on pycnometry combined with chemical analysis and X-ray crystallography. By this means it is possible, using two samples, to draw the equilibrium diagram between the two solid substances at any temperature.

It is shown experimentally that in the case of the pseudobinary system US—UC the method yields exact results. Finally, the range and limitations of the method are studied.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Löslichkeitsgrenzen zweier Feststoffe beruht auf der Pyknometrie in Verbindung mit der chemischen Analyse und der Röntgenkristallographie. Mit ihrer Hilfe kann unter Verwendung von je zwei Proben bei jeder Temperatur das Gleichgewichtsdiagramm der beiden Feststoffe gezeichnet werden.

Im Falle des pseudobinären Systems US—UC wird experimentell gezeigt, daß die Methode genaue Ergebnisse liefert. Schließlich werden die Möglichkeiten und Grenzen der Methode untersucht.

Einleitung

1. Die Methoden zur Aufstellung von Gleichgewichtsdiagrammen.

Die Aufstellung eines „Phasendiagramms“ — des grundlegenden Hilfsmittels der Materialforschung — erfordert die Bestimmung der Löslichkeitsgrenzen, d. h. der Grenzflächen $C = f(T)$ im Raum C, T

* Herrn Professor Dr. Dr. h. c. *Hans Nowotny*, Schöpfer zahlreicher hervorragender Abhandlungen auf einem mir besonders teuren Forschungsgebiet, gewidmet.

(C ist dabei die Zusammensetzung, T die Temperatur), welche Einphasengebiete von Mehrphasengebieten trennen. Wenn man sich auf den einfachen Fall binärer oder pseudobinärer Stoffe beschränkt, also auf Systeme, die aus zwei Reinstoffen A und B bestehen und zwei feste Lösungen geben, von denen α mit A und β mit B isomorph sind (s. Abb. 1), vereinfacht sich das Problem darauf, bei jeder Temperatur T die Prozentgehalte x und y von A in den im Gleichgewicht stehenden Phasen α_x und β_y zu bestimmen. Der Bereich der Zusammensetzung x, y ist der Bereich, in dem die beiden Phasen koexistieren.

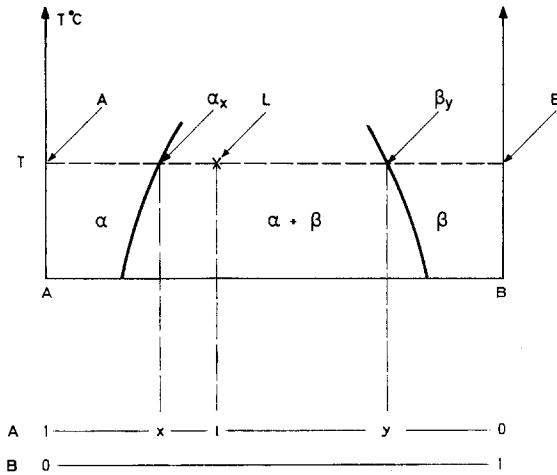


Abb. 1. Schema eines Phasendiagramms zweier Reinstoffe A und B , die miteinander teilweise mischbar sind

Zu dieser Bestimmung werden seit langer Zeit klassische Methoden¹ verwendet. Man kann bei Raumtemperatur Proben untersuchen, die bei der Temperatur T ins thermodynamische Gleichgewicht gebracht und dann abgeschreckt wurden. Man bestimmt dann x und y , indem man durch mikrophotographische Untersuchung die einphasigen von den zweiphasigen Proben trennt, oder indem man diese Klassierung durch Röntgenbeugung durchführt. In letzterem Falle liefert die Kurve eines Gitterparameters der Phasen α oder β in Abhängigkeit von der Gesamtzusammensetzung der Proben eine zusätzliche Genauigkeit. Diese Methoden sind wegen der großen Anzahl von Proben, die untersucht werden müssen, mühsam. Man kann das Abschrecken sparen, indem man entweder mit einem Hochtemperaturmikroskop oder einer Hochtemperatur-Röntgenkamera arbeitet, oder aber, indem man Meßgrößen, wie z. B. die elektrische Leitfähigkeit, die spezifische Wärme oder den Ausdehnungskoeffizienten, während der Erhitzung oder während der Abkühlung der Proben verfolgt. Die Überschreitung der Löslichkeitsgrenze wird durch einen Knick in der Kurve, welche die angemessene Größe in Abhängigkeit von der Temperatur darstellt, angezeigt. Auch diese Methoden erfordern die Bearbeitung einer großen Zahl von Proben.

Es ist also sehr wünschenswert, weniger arbeitsaufwendige Methoden zu entwickeln. Eine solche ist die Analyse mit der Mikrosonde. Sie benötigt mehrphasige Proben, bei denen die Kristalle jeder einzelnen Phase von genügender Größe sind, damit ihre Untersuchung ohne Störung durch Nachbarkristalle möglich ist; das ist nicht immer der Fall bei eutektoiden Legierungen, die oft sehr feinkristallin anfallen.

Die Methode, die wir vorschlagen, erlaubt, unabhängig von dem Kristallecharakter, mit nur zwei Proben pro Temperatur die Löslichkeitsgrenzen zu bestimmen.

2. Prinzip der Methode.

Eine Probe mit zwei Phasen α_x und β_y von bekannter prozentueller Zusammensetzung wird ins Gleichgewicht gebracht und abgeschreckt; man bestimmt dann die Gitterparameter a_x und a_y der beiden Phasen und die Dichte der Probe.

Wenn man annimmt, daß sich die Dichte d der Probe nach der Mischungsregel aus den Dichten d_x und d_y der Phasen α_x und β_y ergibt, folgt:

$$d = Vd_x + (1 - V) d_y \quad (1)$$

V = Volumanteil der Phase α_x in der Volumseinheit des Materials.

Daraus ergibt sich:

$$V = \frac{d - d_y}{d_x - d_y} \quad (2)$$

$$(1 - V) = \frac{d_x - d}{d_x - d_y} \quad (3)$$

Man kann nun Bilanz machen über den Stoff **A** in der Volumeneinheit der Probe:

$$\frac{\bar{A}l}{\bar{L}} \cdot d = \frac{\bar{A}_x}{\bar{X}} \cdot \frac{d - d_y}{d_x - d_y} d_x + \frac{\bar{A}_y}{\bar{Y}} \cdot \frac{d_x - d}{d_x - d_y} \cdot d_y, \quad (4)$$

wobei \bar{M} das Molekulargewicht der Verbindung A_mB_{1-m} ist, indem $\bar{M} = \bar{X}$, $m = x$ für die Phase α_x ; $\bar{M} = \bar{Y}$, $m = y$ für die Phase β_y ; $\bar{M} = \bar{L}$, $m = l$ für ein Gemisch $\bar{X} + \bar{Y}$ im Zweiphasengebiet. Es handelt sich im letzteren Falle um eine fiktive Molarmasse, da sie sich auf ein Gemisch bezieht.

Ferner folgt aus den Beziehungen (1), (2), (3) und (4)

$$x = \frac{\bar{X} - \bar{B}}{\bar{A} - \bar{B}} \quad (5) \quad y = \frac{\bar{Y} - \bar{B}}{\bar{A} - \bar{B}} \quad (6) \quad \text{und} \quad l = \frac{\bar{L} - \bar{B}}{\bar{A} - \bar{B}}, \quad (7)$$

die sich aus den Definitionen von \overline{M} und m ergeben, sowie

$$d_x = \frac{\overline{X}n_x}{V_x N} \quad (8) \quad d_y = \frac{\overline{Y}n_y}{V_y N} \quad (9)$$

worin n_m die Zahl der Moleküle A_mB_{1-m} in der Elementarzelle des Kristallgitters ist (z. B. 4 im flächenzentrierten kubischen System), V_m das Volum der Elementarzelle und N die Avogadro'sche Zahl.

Man kann so eine Parametertabelle anstellen:

\overline{A}	\overline{B}	\overline{X}	\overline{Y}	\overline{L}
		x	y	l
		d_x	d_y	d
		V_x	V_y	
		n_x	n_y	
		v		

wobei \overline{A} und \overline{B} bekannt sind. \overline{L} kann durch Analyse bestimmt werden, V_x und V_y können röntgenographisch gemessen werden, wobei sich gleichzeitig n_x und n_y ergeben. Wenn man noch die Dichte d einer zweiphasigen Probe bestimmt, sieht man, daß in der Tabelle acht Unbekannte verbleiben (fett umrahmt). Von den Beziehungen (1) bis (9) sind sieben voneinander unabhängig, während (1), (2) und (3) voneinander abhängen. Für jede zweiphasige Probe kann man eine Beziehung zwischen zwei beliebigen Unbekannten aufstellen. Wählt man x und y , so heißt sie

$$\frac{xn_x}{V_x} \left(d - \frac{n_y \overline{L}}{V_y N} \right) - \frac{Yn_y}{V_y} \left(d - \frac{n_x \overline{L}}{V_x N} \right) = d \frac{\overline{L} - \overline{B}}{\overline{A} - \overline{B}} \left(\frac{n_x}{V_x} - \frac{n_y}{V_y} \right) \quad (10)$$

Wenn man bei gegebener Temperatur die Beziehung (10) für zwei Sätze von bekannten Parametern d_1 und d_2 , \overline{L}_1 und \overline{L}_2 aufschreibt (wobei natürlich n_x , n_y , V_x und V_y den Wertesätzen gemeinsam sind), kann man x und y als Funktion dieser Parameter berechnen:

$$x = \frac{1}{\overline{A} - \overline{B}} \left[\frac{(\overline{L}_1 - \overline{L}_2) d_1 d_2 V_x N - n_x (d_1 - d_2) \overline{L}_1 \overline{L}_2 - \overline{B}}{n_x (d_2 \overline{L}_1 - d_1 \overline{L}_2)} \right] \quad (11)$$

$$y = \frac{1}{\bar{A} - \bar{B}} \left[\frac{(\bar{L}_1 - \bar{L}_2) d_1 d_2 V_y N - n_y (d_1 - d_2) \bar{L}_1 \bar{L}_2}{n_y (d_2 \bar{L}_1 - d_1 \bar{L}_2)} - \bar{B} \right] \quad (12)$$

In den Ausdrücken (11) und (12) treten d_1 , d_2 , \bar{L}_1 und \bar{L}_2 in den Differenzen $d_1 - d_2$ bzw. $\bar{L}_1 - \bar{L}_2$ auf. Da der absolute Fehler dieser Differenzen praktisch konstant ist, wird man eine um so größere Genauigkeit in x und y erzielen, je verschiedener d_1 von d_2 bzw. \bar{L}_1 von \bar{L}_2 ist, mit anderen Worten, je näher die Zusammensetzung der einen Probe bei α_x und die der zweiten Probe bei der Zusammensetzung von α_y liegt.

3. Anwendung der Methode auf das pseudobinäre Phasendiagramm US—UC

Dieses Diagramm haben schon *Shaleck* und *White*² skizziert (Abb. 2), die festgestellt haben, daß zwischen 1600 und 1800° das Monosulfid etwa 40 Mol% Monocarbide löst, während sich im Monocarbide nur 4 Mol% Monosulfid lösen.

Um die Methode, deren Prinzip wir eben dargelegt haben, zu prüfen, haben wir damit die Löslichkeiten von Uranmonocarbide und -monosulfid ineinander neu bestimmt.

Die verwendeten Proben wurden durch Sinterreaktion eines Gemisches von Uranpulver, Uranbisulfidpulver und Graphit hergestellt. Das Sintern wurde im Vakuum (Restdruck etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Torr) in einer Graphitmatrix vorgenommen, der Druck (200 kg/cm²) wurde über einen Graphitstempel aufgebracht.

Wir verwendeten zwei Serien von Proben. Die eine, die wir Probe I nennen, mit der Zusammensetzung UC_{0,5}S_{0,5}, wurde erhalten, indem wir die Temperatur stündlich um 500° bis 1400° steigerten und das erhaltene Produkt im Ofen erkalten ließen. Die andere Serie, Probe II, der nominellen Formel UC_{0,8}S_{0,2}, entstand, wenn wir mit derselben Aufheizgeschwindigkeit auf maximal 1000 °C gingen und unter den gleichen Bedingungen erkalten ließen wie bei den „Proben I“. Die experimentellen Einzelheiten haben wir bereits beschrieben³.

Um die Phasen ins thermodynamische Gleichgewicht bei 1600° zu bringen, haben wir die Proben einer Erwärmung im Vakuum ($5 \cdot 10^{-5}$ Torr) bei dieser Temperatur unterworfen.

Tab. 1, welche die Abhängigkeit des Gitterparameters bei Zimmertemperatur der Phase US in den Proben I, und die der Phase UC in den Proben II von der Temperungsdauer zusammenfaßt, zeigt, daß das Gleichgewicht nach 100stdg. Erhitzung erreicht ist, da die Veränderungen nach dieser Zeit kleiner waren als der experimentelle Meßfehler³.

Um die Proben abschrecken zu können, haben wir jene Abkühlgeschwindigkeit bestimmt, oberhalb derer keine weitere Abhängigkeit der Gitterparameter von der Abkühlgeschwindigkeit mehr zu beobachten

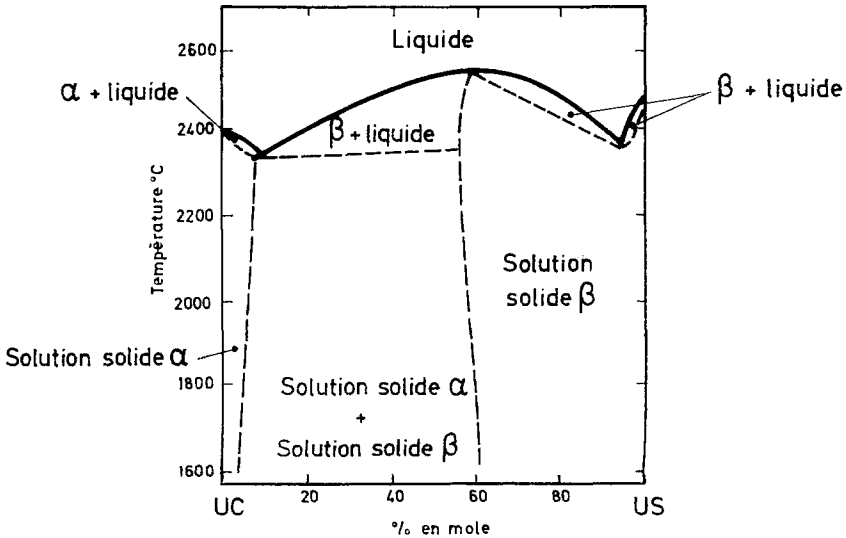


Abb. 2. Feste Lösung α : Lösung von UC in UC. Feste Lösung β : Lösung von UC in US

Tabelle 1. Änderung der Netzparameter der Phasen UC_xS_{1-x} und UC_yS_{1-y} in Abhängigkeit von der Dauer der thermischen Behandlung bei 1600°C

Phasen	Dauer der thermischen Homogenisierung, Stdn.			
	10	50	100	300
Probe Nr. 1: Feste Lösung von US in UC: $U(C_xS_{1-x})$	4,989 $\pm 0,004 \text{ \AA}$	4,996 $\pm 0,004 \text{ \AA}$	4,998 $\pm 0,004 \text{ \AA}$	4,997 $\pm 0,004 \text{ \AA}$
Probe Nr. 2: Feste Lösung von UC in US: $U(C_yS_{1-y})$	5,333 $\pm 0,005 \text{ \AA}$	5,326 $\pm 0,005 \text{ \AA}$	5,318 $\pm 0,005 \text{ \AA}$	5,319 $\pm 0,005 \text{ \AA}$

Anmerkung: Wegen der geringen Mengen in den Proben war es nicht möglich, die Parameter von $U(C_xS_{1-x})$ in Probe 2 bzw. von $U(C_yS_{1-y})$ in der Probe 1 zu bestimmen.

war. Zu diesem Zweck haben wir die bei 1600° im Gleichgewicht befindlichen Proben mit bekannten Geschwindigkeiten bis auf 900° heruntergekühlt (also auf eine Temperatur, unterhalb welcher eine Gefügeänderung nicht mehr möglich ist). Wir haben nun die Gitterparameter der beiden in der Probe vorhandenen Phasen bei Raumtemperatur

gemessen, dann die Abhängigkeit des Parameters von der Abkühlungsdauer graphisch dargestellt und auf Abkühlzeit Null extrapoliert. Wir stellten fest, daß die Änderung des Gitterparameters bei Abkühlzeiten kürzer als 300 Sekunden für US und 100 Sekunden für UC kleiner als der Meßfehler ist³.

Wir haben nun je eine Probe des Typs I und des Typs II durch 100stdg. Erhitzen auf 1600° zur Gleichgewichtseinstellung gebracht und in 15 Sekunden abgeschreckt. Die scheinbaren Dichten haben wir nach einer sehr genauen hydrostatischen Methode bestimmt^{4, *}. Da die Proben eine gewisse Porosität aufwiesen, haben wir die Porosität durch Linearanalyse bestimmt⁵. Die erhaltenen Werte zeigt Tab. 2. Wir haben dann den Gitterparameter der beiden in den Proben vorhandenen Phasen bestimmt.

Wegen der Unschärfe der rückgestrahlten Röntgenreflexe der untersuchten Phasen haben wir nach einer von *Pério*⁶ und von *Tournarie*⁷ entwickelten Methode ein Diffraktometer mit Geiger-Müller-Zähler verwendet. Die verwendete Strahlung war Cu-K α . Das zur Aufnahme bestimmte Pulver wurde aus einem repräsentativen Anteil der zu untersuchenden Probe entnommen. Die Pulverisierung wurde unter Trichloräthylen durchgeführt, um jeden atmosphärischen Angriff auf die Probe zu vermeiden⁸. Schließlich wurde in dem Rest jeder Probe die chemische Zusammensetzung bestimmt^{**}. Die Werte von x und y findet man in Tab. 4; sie wurden aus den in den Tab. 2 und 3 angegebenen Größen berechnet, wobei A dem US entspricht, B dem UC. Tab. 4 enthält auch die von *Shalek* und Mitarb. angegebenen Werte.

Tabelle 2. Dichten der verwendeten Proben

Nr. der Probe	Exper. gef. Dichte g/cm ³	Porosität, %	korr. Dichte, g/cm ³
I	11,519	3,7	11,86 \pm 0,01
II	12,487	0,83	12,59 \pm 0,01

In Tab. 4 geben wir die aus den in Tab. 2 und 3 enthaltenen Zahlen nach Gl. (11) und (12) errechneten Werte von x und y an und zeigen, daß sie mit den von *Shalek* und Mitarb. berechneten übereinstimmen; dies erweist die Brauchbarkeit der von uns vorgeschlagenen Methodik.

* Die Messungen wurden in dankenswerter Weise von den Herren *Kaufmann* und *Bruet* durchgeführt.

** Die Analysen führte die Chemieabteilung des CEA durch.

Tabelle 3. Zusammensetzung und Netzparameter der Proben I und 2

Nr. der Probe	Nomineller Gehalt	Schwefel, %	Kohlen- stoff, %	O ₂ ppm.	UC _x S _y O _z			Parameter, Å			
					x	y	z	x + y + z	schwefelreiche Phase	kohlenstoff- reiche Phase	
I	UC _{0,5} S _{0,5}	6,64	2,21	2100	0,48	0,54	0,03	1,05	5,268	*	
		6,70	2,27	± 200	± 0,01	± 0,01	0,03	± 0,02	± 0,005		
			2,21								
II	UC _{0,8} S _{0,2}	2,94	3,57	1250	0,76	0,23	0,02	1,01	**	5,015	
			3,55	± 100	± 0,01	± 0,01	0,02	± 0,02	± 0,004		
			3,63								

* Die kohlenstoffreiche Phase liegt in zu geringer Menge vor, als daß sie mit Röntgenstrahlung nachgewiesen werden könnte.

** Die schwefelreiche Phase gibt keine genügend unterscheidbaren Reflexe, um ihren Parameter zu bestimmen.

Tabelle 4. Gegenseitige Löslichkeit von US und UC

Herkunft	x	y
Vorliegende Arbeit	$0,39 \pm 0,05^*$	$0,98 \pm 0,05^{**}$
Shalek	0,40	0,96

* Erhalten mittels Probe I.

** Erhalten mittels Probe II.

Möglichkeiten und Grenzen der Methode

Die Unsicherheit von y ist von der Größenordnung der Löslichkeit von US in UC; die Methode ist also wenig empfehlenswert, wenn es sich um geringe Löslichkeiten handelt.

Die wichtigste Fehlerquelle ist die Unsicherheit bezüglich der Porosität. Das Fehlen von Porosität (z. B. im Falle eines Metalls) müßte eine erhebliche Verbesserung der Genauigkeit erlauben.

Die zweitwichtigste Fehlerquelle liegt in der Unsicherheit der chemischen Analyse; wir haben deshalb die Analysen mehrfach wiederholt (Tab. 3). Man kann die Unsicherheit der Analyse auf die Größenordnung des Meßfehlers der Gitterparameter (von ca. 10^{-3}) bringen, wenn man die Zahl der Bestimmungen erhöht.

Schließlich läßt sich die Genauigkeit von x und y verbessern, indem man mehr als zwei Werte von d bestimmt und x sowie y nach einer statistischen Methode, z. B. der der kleinsten Fehlerquadrate, berechnet.

Literatur

¹ *G. V. Raynor*, Phase Diagrams and their determination, in: Physical Metallurgy, S. 318 (*R. W. Cahn*, Ed.), Amsterdam: North Holland Pub. Co. 1965.

² *P. D. Shalek* und *G. D. White*, Studies on the System Uranium Carbide-Uranium Sulfide, Symposium on Carbides in Nuclear Energy, Harwell, Nov. 1963.

³ *G. Petitjean*, Contribution à l'étude des systèmes uranium-soufre et uranium-soufre carbone. Thèse 3ème cycle, Orsay, 1969.

⁴ *W. D. Kingery*, *Y. Kauffmann*, *M. Bruet* und *B. de Bernardy de Sigoyer*, Mesures de densités d'échantillons de bioxyde d'uranium et de carbure d'uranium irradiés à basse température, Rapport CEA n° 3289 (1967).

⁵ *R. T. Howard* und *M. Cohen*, Trans. AIME **172**, 413 (1947).

⁶ *P. Perio*, Contribution à l'étude cristallographique du système uranium-oxygène, Rapport CEA n° 363 (1955).

⁷ *M. Tournarie*, J. Physique et le Radium, **15**, Suppl. au n° 1, 11A, (1954).