



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 5677

**Konstitutionsuntersuchungen  
im System Palladium –  
Rhodium – Tellur (-Sauerstoff):  
Ein Beitrag zur Aufklärung des  
Verhaltens von Pd, Rh und Te im  
Verglasungsprozeß hochradioakti-  
ver Abfallösungen (HAWC)**

**Th. Hartmann**  
Institut für Technische Chemie

Januar 1996

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**

**Technik und Umwelt**

**Wissenschaftliche Berichte**

**FZKA 5677**

**Konstitutionsuntersuchungen im System  
Palladium - Rhodium - Tellur (-Sauerstoff):**

**Ein Beitrag zur Aufklärung des Verhaltens von Pd, Rh und  
Te im Verglasungsprozeß hochradioaktiver Abfallösungen  
(HAWC) \***

*Thomas Hartmann*

**Institut für Technische Chemie**

**\*Von der Fakultät für Geowissenschaften der Universität Heidelberg  
genehmigte Dissertation**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe**

**1996**



## Konstitutionsuntersuchungen im System Palladium - Rhodium - Tellur

(-Sauerstoff):

Ein Beitrag zur Aufklärung des Verhaltens von Pd, Rh und Te im Verglasungsprozeß hochradioaktiver Abfallösungen (HAWC).

### Zusammenfassung

Bei der Verglasung hochradioaktiver Abfallösungen aus der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe (HAWC) müssen ca. 30 verschiedene Elemente in eine feste Matrix aus Alkaliborosilikatglas eingebunden werden. Die meisten Abfalloxide werden in der Alkaliborosilikatschmelze gelöst und werden beim Abkühlen zu Strukturelementen der Gläser. Dies gilt jedoch nur teilweise für die Platinmetalle Ru, das  $\text{RuO}_2$  bildet, sowie Palladium und Rhodium, die als schwerlösliche, elektrisch leitende Telluride sedimentieren. Der technische Prozeß der Verglasung von HAWC kann hierdurch erheblich beeinträchtigt werden, so daß Konstitutionsuntersuchungen im System Pd-Rh-Te notwendig wurden.

Das Zustandsdiagramm des ternären Systems Pd - Rh - Te bei den Temperaturen 1150, 1100, 1050, 1000, 950, 900 sowie 750 °C wurde unter inerten Synthesebedingungen bestimmt. Zwischen 1150 und 1000 °C wird das System im Zustandsbereich bis 50 At.-% Tellur ausschließlich durch den ausgedehnten 3-Phasenraum  $\alpha_1 + \alpha_2 + L$  charakterisiert. Hierbei kennzeichnen  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  die Mischkristallphasen Rh(Pd,Te) bzw. Pd(Rh,Te) und L (Liquid) eine Rh-arme Schmelzphase. Die Ausdehnung des 3-Phasenraums ist bei Temperaturen zwischen 1150 und 900 °C sehr konstant. Seine Lage verschiebt sich mit abnehmender Temperatur zum tellur- bzw. rhodiumreicheren Zustandsbereich des Systems. An den 3-Phasenraum  $\alpha_1 + \alpha_2 + L$  grenzen die 2-Phasenräume  $\alpha_1 + L$ ,  $\alpha_2 + L$  sowie  $\alpha_1 + \alpha_2$  an.

Das gegenläufige Löslichkeitsverhalten der palladiumreichen Mischkristallphase  $\alpha_2$  ist charakteristisch für den untersuchten 3-Phasenraum und somit auch für den technisch relevanten Zustandsbereich im Prozeß der Verglasung hochradioaktiver Abfallösungen.

Bei 950, 900 und 750 °C bildet sich zusätzlich der 3-Phasenraum  $\alpha_1 + (\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2 + L$  aus. Die Mischkristallphase  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  ( $0.12 < x < 0.52$ ) wurde hier erstmals bestimmt. Sie ist isotyp mit dem Antimonid  $\text{Pt}_3\text{Sb}_2$  und kristallisiert in der Raumgruppe *Ibam*. Die Kristallstruktur von  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  mit  $x=0.48$  wurde verfeinert.

Der 3-Phasenraum  $\alpha_1 + (\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2 + \text{L}$  wird von den 2-Phasenräumen  $\alpha_1 + (\text{Rh},\text{Pd})_3\text{Te}_2$ ,  $(\text{Rh},\text{Pd})_3\text{Te}_2 + \text{L}$  und  $\alpha_1 + \text{L}$  begrenzt.

Bei 900 °C schließt sich an das 1-Phasenfeld von  $(\text{Rh},\text{Pd})_3\text{Te}_2$  das 2-Phasenfeld  $(\text{Rh},\text{Pd})_3\text{Te}_2 + (\text{Rh},\text{Pd})\text{Te}_{1+x}$  an. Bei 750 °C konnte vollständige Mischbarkeit zwischen den Phasen  $\text{RhTe}_{2-x}$  und  $\text{PdTe}_2$  bestimmt werden.

Sauerstoff übt auf das System großen Einfluß aus. Schon bei eingeschränkter Verfügbarkeit von Sauerstoff verringern sich die Rhodiumgehalte der Mischkristallphasen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  deutlich. Das Rhodium der Phasen wird selektiv oxidiert. Das 3-Phasenfeld  $\alpha_1 + \alpha_2 + \text{L}$  verschiebt sich auch bei eingeschränkter Verfügbarkeit von Sauerstoff deutlich zu höheren Palladium- und Tellurgehalten.

Bei freier Verfügbarkeit von Luftsauerstoff verringert sich die Ausdehnung des 3-Phasenraums erheblich. Die Rhodiumgehalte der Phasen  $\alpha_2$  und Liquid (L) nehmen stark ab. Aggregate der  $\alpha_1$ -Phase zerfallen in einen Rh-ärmeren Kernbereich und eine Rh-reichere Randzone. Die Tellurlöslichkeit der Phasen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  steigt unter dem Einfluß von (Luft-)Sauerstoff stark an.

Die komplexe Prozeßchemie bei der Verglasung von HAWC wird durch das ternäre System Pd-Rh-Te nach zeitlich begrenzter Wärmebehandlung unter (Luft-)Sauerstoff beschrieben.

Auch die beim Verglasungsprozeß in einer Laborschmelzanlage gebildeten und anschließend gereiften Sedimente können bezüglich ihrer Zusammensetzung an das hier bestimmte Phasengeschehen angebunden werden. Bildung und Sedimentation der Platinmetall-Telluride im technischen Prozeß sind modellhaft beschreibbar.

## Constitutional Studies in the Palladium - Rhodium - Tellurium (-Oxygen) System:

### A Contribution to Elucidate the Behaviour of Pd, Rh and Te in the Vitrification Process of High-Level Waste Concentrates (HLWC)

#### Abstract

In the vitrification process of high-level waste concentrates (HLWC) from the reprocessing of nuclear spent fuel elements, about 30 different elements have to be immobilized in a solid matrix consisting of an alkali borosilicate glass. Most of the waste oxides are dissolved in the alkali borosilicate melt and become structural elements of the glasses when cooled. This, however, applies only partly to the platinum metals Ru, which forms  $\text{RuO}_2$ , and palladium and rhodium, which deposit as sparingly soluble and electrically conducting tellurides. This might considerably impair the technical process of HLWC vitrification. Therefore, constitutional studies on the Pd-Rh-Te system became necessary.

The phase diagram of the Pd-Rh-Te ternary system at temperatures of 1150, 1100, 1050, 1000, 950, 900 and 750 °C was determined under inertial conditions. Between 1150 and 1000 °C the system in the compositional range up to 50 at.-% tellurium is characterized exclusively by the extensive three-phase space  $\alpha_1+\alpha_2+L$  where  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  denote the solid solution phases Rh(Pd,Te) and Pd(Rh,Te), respectively, and L (Liquid) denotes a Rh-poor melt phase. The extension of the three-phase space is nearly constant at temperatures between 1150 and 900 °C. Its location is shifted towards higher tellurium and rhodium contents with decreasing temperature. The two-phase spaces  $\alpha_1+L$  as well as  $\alpha_1+\alpha_2$  are adjacent to the three-phase space  $\alpha_1+\alpha_2+L$ .

The retrograde solubility behaviour of the palladium-rich  $\alpha_2$  solid solution phase is typical of the three-phase space investigated. This is the range of states which is relevant for the vitrification process of high-level waste concentrates in engineering terms.

At 950, 900 and 750 °C, the three-phase space  $\alpha_1+(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2+L$  develops in addition. The  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  solid solution phase ( $0.12 < x < 0.52$ ) was determined for the first time. It is isostructural with  $\text{Pt}_3\text{Sb}_2$  antimonide and crystallizes in the space group *Ibam*. The crystal structure of  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  with  $x = 0.48$  has been refined.

The three-phase space  $\alpha_1+(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2+\text{L}$  is limited by the two-phase spaces  $\alpha_1+(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2$ ,  $(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2+\text{L}$  and  $\alpha_1+\text{L}$ .

At 900 °C the two-phase field  $(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2+(\text{Rh,Pd})\text{Te}_{1+x}$  occurs adjacent to the one-phase field of  $(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2$ . At 750 °C, full miscibility of the phases  $\text{RhTe}_{2-x}$  and  $\text{PdTe}_2$  occurs.

Oxygen exerts a major influence on the system. Already under limited availability of oxygen, the rhodium contents of the solid solution phases  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  are clearly diminished. Rhodium of the phases becomes oxidized selectively. The three-phase field  $\alpha_1+\alpha_2+\text{L}$  is shifted to higher palladium and tellurium contents, even if oxygen is available to a limited extent only.

With the oxygen of the air, the extension of the three-phase space is reduced markedly and the rhodium contents of the phases  $\alpha_2$  and Liquid (L) decrease heavily. Aggregates of the  $\alpha_1$  phase separate into a core zone less rich in rhodium and into a boundary zone which is richer in rhodium. The tellurium solubility of the phases  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  increases under the oxygen fugacity of air.

The complex process chemistry of Pd, Rh and Te during the vitrification can be described by the state of the Pd-Rh-Te ternary system after annealing in (air) oxygen for limited periods of time.

The sediments formed during the vitrification in a laboratory-scale melter system and continuously matured, can also be linked to the phase diagram determined here. The formation, sedimentation and aging of the platinum metal tellurides in the technical process can be described quantitatively.



---

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
<b>1. Zusammenfassung</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Einführung und Problemstellung</b> .....	<b>5</b>
<b>3. Bisherige Arbeiten</b> .....	<b>11</b>
<b>3.1 Die Elemente Palladium, Rhodium, Tellur</b> .....	<b>11</b>
<b>3.1.1 Die Platinmetalle Palladium, Rhodium</b> .....	<b>11</b>
<b>3.1.2 Das Element Tellur</b> .....	<b>14</b>
<b>3.2 Das System Palladium - Rhodium</b> .....	<b>15</b>
<b>3.3 Das System Rhodium - Tellur</b> .....	<b>20</b>
<b>3.4 Das System Palladium - Tellur</b> .....	<b>22</b>
<b>4. Experimente</b> .....	<b>27</b>
<b>4.1 Probenherstellung</b> .....	<b>27</b>
<b>4.1.1 Probenvorbereitung</b> .....	<b>27</b>
<b>4.1.2 Wärmebehandlung</b> .....	<b>30</b>
<b>4.1.3 Probenauswahl</b> .....	<b>32</b>
<b>4.2 Analytik</b> .....	<b>33</b>
<b>4.2.1 Probenvorbereitung</b> .....	<b>33</b>
<b>4.2.2 Auflichtmikroskopie</b> .....	<b>34</b>

4.2.3 Röntgenbeugung (XRD) .....	34
4.2.4 Elektronenstrahlmikrosondenanalyse (EMPA) .....	37
<b>5. Ergebnisse .....</b>	<b>40</b>
<b>5.1 Das ternäre System Palladium - Rhodium - Tellur .....</b>	<b>40</b>
5.1.1 Das System Pd - Rh - Te bei 1150 und 1100 °C .....	46
5.1.2 Das System Pd - Rh - Te bei 1050 und 1000 °C .....	48
5.1.3 Das System Pd - Rh - Te bei 950 und 900 °C .....	51
5.1.4 Das System Pd - Rh - Te bei 750 °C .....	54
5.1.5 Der 3-Phasenraum $\alpha_1 + \alpha_2 + L$ .....	58
5.1.6 Der 2-Phasenraum $\alpha_1 + \alpha_2$ .....	68
5.1.7 Der 3-Phasenraum $\alpha_1 + (Rh_{1-x}Pd_x)_3Te_2 + L$ .....	72
5.1.8 Der 2-Phasenraum $(Rh,Pd)_3Te_2 + (Rh,Pd)Te_{1+x}$ .....	75
<b>5.2 Das ternäre System Palladium - Rhodium - Tellur unter Einfluß von Sauerstoff .....</b>	<b>77</b>
5.2.1 Das System Pd - Rh - Te bei eingeschränkter Sauerstoffverfügbarkeit .....	78
5.2.2 Das System Pd - Rh - Te bei freier Sauerstoffverfügbarkeit (an Luft) .....	80
5.2.2.1 Thermoanalyse von $\alpha_1, \alpha_2$ unter Luftsauerstoff .....	81
5.2.2.2 Veränderungen im Zustandsverhalten durch Tempern im offenen System .....	84

---

5.2.3 Einordnung der Edelmetallphasen aus dem Prozeß des Laborschmelzers in das Zustandsdiagramm des ternären Systems .....	85
5.3 Die ternäre Mischkristallreihe $Rh_3Te_2 - Pd_3Te_2$ .....	89
5.4 Die ternären Mischkristallreihen $RhTe_{2-x} - PdTe_2$ und $RhTe_{2+y} - PdTe_2$ ...	95
5.4.1 Das Mischkristallsystem $RhTe_{2-x} - PdTe_2$ .....	96
5.4.2 Das Mischkristallsystem $RhTe_{2+y} - PdTe_2$ .....	99
5.5 Die Kristallstruktur der Mischkristallphase $(Rh_{1-x}Pd_x)_3Te_2$ für $0.2 < x < 0.5$ .....	102
5.6 Die Kristallstruktur von $Pd_{20}Te_7$ .....	111
6. Zusammenfassende Diskussion .....	124
7. Literaturverzeichnis .....	133
A. Die Phasenräume des ternären Systems Pd - Rh - Te im metallographischen Anschliff .....	138
A.1 Der 3-Phasenraum $\alpha_1 + \alpha_2 + L$ im Anschliff .....	138
A.2 Der 2-Phasenraum $\alpha_1 + L$ im Anschliff .....	140
A.3 Der 2-Phasenraum $\alpha_1 + \alpha_2$ im Anschliff .....	142
A.4 Der 2-Phasenraum $\alpha_2 + L$ im Anschliff .....	143
A.5 Der 3-Phasenraum $\alpha_1 + (Rh_{1-x}Pd_x)_3Te_2 + L$ im Anschliff .....	145
A.6 Der 2-Phasenraum $\alpha_1 + (Rh,Pd)_3Te_2$ im Anschliff .....	146

A.7 Der 2-Phasenraum $(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2+(\text{Rh,Pd})\text{Te}_{1+x}$ im Anschliff .....	148
<b>B. Morphologie von Palladiumtelluriden nach extrem langsamem Abkühlen aus der Schmelze.....</b>	<b>150</b>
B.1 Abkühlversuche an Schmelzen der Zusammensetzung $\text{Pd}_{88,5}\text{Te}_{11,5}$ ( $\alpha$ ) .....	151
B.2 Abkühlversuche an Schmelzen der Zusammensetzung $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4$ ( $\beta$ ) .....	156
B.3 Abkühlversuche an Schmelzen der Zusammensetzung $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ ( $\gamma$ ) .....	161
<b>C. Einfluß geringer Mengen <math>\text{TeO}_2</math> auf das thermische Ausdehnungsverhalten von <math>\text{SiO}_2</math>-Glas .....</b>	<b>165</b>
<b>D. Proben für die Untersuchungen am ternären System Pd - Rh - Te .....</b>	<b>172</b>
<b>E. Meßergebnisse der Phasenanalyse mittels EMPA und XRD .....</b>	<b>176</b>
E.1 Phasenanalyse der bei $1150^\circ\text{C}$ getemperten Proben .....	176
E.2 Phasenanalyse der bei $1100^\circ\text{C}$ getemperten Proben .....	178
E.3 Phasenanalyse der bei $1050^\circ\text{C}$ getemperten Proben .....	180
E.4 Phasenanalyse der bei $1000^\circ\text{C}$ getemperten Proben .....	184
E.5 Phasenanalyse der bei $950^\circ\text{C}$ getemperten Proben .....	187
E.6 Phasenanalyse der bei $900^\circ\text{C}$ getemperten Proben .....	190
E.7 Phasenanalyse der bei $750^\circ\text{C}$ getemperten Proben .....	193

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
Abb.1: Die radiogenen Hauptbestandteile von HAWC in Gew.-%, sortiert nach steigender Ordnungszahl, sowie die Anteile der Korrosionsprodukte $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{MnO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{NiO}$ (nach KELM et al., 1994) .....	5
Abb.2a: Das Schema des einstufigen Schmelzersystems LFCM .....	6
Abb.2b: Das Schema des Laborschmelzers nach KELM et al. (1988) .....	6
Abb.2c: LFCM-Schmelzersystem mit ebener, für Pt-Metalle ungeeigneter Bodenkonfiguration .....	6
Abb.2d: LFCM-Schmelzersystem mit steiler, für Pt-Metallsuspensionen verträglicher Bodenkonfiguration .....	6
Abb.3: Reaktionsschema zur temperaturabhängigen Entwicklung der Phasen $(\text{Ru,Rh})\text{O}_2$ und $\text{Pd}_x\text{Rh}_y\text{Te}_z$ bei der Verglasung von HAWC .....	7
Abb.4: Zentraler Schnitt durch den Glasschmelztiegel des Laborschmelzers (KNITTER, 1989, bzw. KELM et al., 1988) .....	9
Abb.5: Zusammensetzung von Pd - Rh - Te - Teilchen, je nach Sedimentation im Laborschmelzer (KELM et al., 1988) .....	10
Abb.6: Zusammenhang von Gitterkonstante und Rhodiumlöslichkeit der $\alpha$ -Mischkristallphase im System Pd - Rh (RAUB et al., 1959) .....	16
Abb.7: Die Mischungslücke im binären System Palladium - Rhodium (RAUB et al., 1959) ..	16
Abb.8: Die Entmischung im System Pd - Rh .....	18
Abb.9: Das System Pd-Rh (berechnet anhand der freien Gibbs-Enthalpien) .....	19
Abb.10: Das binäre System Rhodium-Tellur nach DING et al. (1990) .....	20
Abb.11: Das System Rh - Te modifiziert nach KLEYKAMP (1994) .....	21
Abb.12: Das System Palladium-Tellur von 0-28 At.-% Tellur (KELM et al., 1990) .....	23
Abb.13: Das System Palladium-Tellur (OKAMOTO, 1992) .....	24
Abb.14: Das negative Exzeßvolumen im Lösungsverhalten von Te in Pd im Vergleich zum Verhalten der idealen Lösung .....	25
Abb.15: Schematischer Aufbau eines Lichtbogenofens .....	28
Abb.16: Flußdiagramm des Abschmelzstandes zum Tempern von Proben in Kieselglasampullen unter definierter Schutzgasatmosphäre .....	30
Abb.17: Vertikaler Rohrofen (PYROX B130) mit eingelassenem Boden (Maßstab 1:10) ....	31

---

Abb.18: Synthesetiegel mit Ampullen und Thermoelementen .....	32
Abb. 19: Verfälschung gemessener Pd-Gehalte bei fehlerhafter Wahl der Emissionslinien mit zunehmendem Rh-Gehalt .....	39
Abb.20: Die wichtigsten Proben zur Charakterisierung der Phasenfelder des ternären Systems Pd - Rh - Te bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen .....	42
Abb.21: Der experimentell ermittelte 3-Phasenraum $\alpha_1+\alpha_2+L$ .....	42
Abb.22: Ausschnitt des 3-Phasenraums $\alpha_1+\alpha_2+L$ nach Korrektur der $\alpha_2$ -Zusammensetzung bei 1150, 1100 und 1050 °C sowie der Schmelzzusammensetzung bei 900 °C ....	45
Abb.23: Das Zustandsdiagramm des ternären Systems bei 1150 °C .....	46
Abb.24: Das Zustandsdiagramm des ternären Systems bei 1100 °C .....	47
Abb.25: Das Zustandsdiagramm des ternären Systems bei 1050 °C .....	49
Abb.26: Das Zustandsdiagramm des ternären Systems bei 1000 °C .....	50
Abb.27: Das Zustandsdiagramm des ternären Systems bei 950 °C .....	52
Abb.28: Das Zustandsdiagramm des ternären Systems bei 900 °C .....	53
Abb.29: Das Zustandsdiagramm des ternären Systems bei 750 °C .....	55
Abb.30: Der palladiumreiche Zustandsbereich des ternären Systems bei 750 °C .....	57
Abb.31: Der 3-Phasenraum $\alpha_1+\alpha_2+L$ zwischen 1150 und 900 °C .....	58
Abb.32: Vertikaler Schnitt durch das System Pd <sub>55</sub> Rh <sub>15</sub> Te <sub>30</sub> - Pd <sub>80</sub> Rh <sub>20</sub> .....	60
Abb.33: Vertikale Schnitte im ternären System entlang der Grenzknoten $\alpha_1-\alpha_2$ im 3-Phasenraum $\alpha_1+\alpha_2+L$ als Projektion auf das binäre Randsystem Pd - Rh .....	61
Abb.34: Annäherung der berechneten binodalen Entmischung im 3-Phasenraum $\alpha_1+\alpha_2+L$ bei 900 bis 1000 °C (strainfreier, kohärenter Fall) an die experimentellen Daten der Projektion der korrespondierenden Grenzknoten $\alpha_1 - \alpha_2$ auf das Randsystem Pd - Rh .....	63
Abb.35: Thermoanalyse der Phasen des 3-Phasenraums $\alpha_1+\alpha_2+L$ .....	65
Abb.36: Die retrograde Tellurlöslichkeit der $\alpha_2$ -Mischkristallphase (Meßwerte nach KELM et al. ,1990) .....	67
Abb.37: Vertikaler Schnitt im Teilsystem Pd <sub>65</sub> Rh <sub>25</sub> Te <sub>10</sub> - Pd <sub>72.5</sub> Rh <sub>27.5</sub> .....	68
Abb.38: Vertikale Schnitte durch den 2-Phasenraum $\alpha_1+\alpha_2$ entlang der Knoten $\alpha_1 - \alpha_2$ als Projektion auf das Randsystem Rh - Pd .....	69

Abb.39: Thermoanalyse der Phasen des 2-Phasenfeldes $\alpha_1+\alpha_2$ unter Argon (150 ml/min) .....	71
Abb.40: Der 3-Phasenraum $\alpha_1+(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2+\text{L}$ zwischen 950 und 750 °C .....	72
Abb.41: Thermoanalyse der Phasen des 3-Phasenraums $\alpha_1+(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2+\text{L}$ .....	73
Abb.42: Thermoanalyse der Phasen des 2-Phasenfeldes $(\text{Rh},\text{Pd})_3\text{Te}_2+(\text{Rh},\text{Pd})\text{Te}_{1+x}$ .....	76
Abb.43: Gefüge im 3-Phasengebiet $\alpha_1+\alpha_2+\text{L}$ nach Tempern bei eingeschränkter Verfügbarkeit von Luftsauerstoff (200-fach vergrößert) .....	78
Abb.44: Gefüge im 2-Phasengebiet $\alpha_1+\alpha_2$ nach Tempern bei eingeschränkter Verfügbarkeit von Luftsauerstoff (500-fach vergrößert) .....	79
Abb.45: Veränderung des 3-Phasenfelds $\alpha_1+\alpha_2+\text{L}$ bei eingeschränkter Verfügbarkeit von Luftsauerstoff .....	79
Abb.46: Thermoanalyse der Mischkristallphasen $\alpha_1, \alpha_2$ unter Luftsauerstoff .....	82
Abb.47: Das System Pd - Rh - Te nach 30 Stunden unter Luftsauerstoff bei 1050 °C .....	84
Abb.48: Einordnen der Edelmetall-Tellurid-Phasen aus Zone 1 (KELM et al., 1994) in das ternäre System Pd - Rh - Te .....	86
Abb.49: Einordnen der Edelmetall-Tellurid-Phasen aus Zone 2 (KELM et al., 1994) in das ternäre System Pd - Rh - Te .....	87
Abb.50: Einordnen der Edelmetall-Tellurid-Phasen aus Zone 3 (KELM et al., 1994) in das ternäre System Pd - Rh - Te .....	88
Abb.51: Die Gitterkonstanten der Mischkristallphasen im System $\text{Rh}_3\text{Te}_2 - \text{Pd}_3\text{Te}_2$ mit zunehmender Substitution von Rhodium durch Palladium .....	92
Abb.52: Thermoanalyse der <i>lbam</i> -Mischkristallphase $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$ (Probe 51 sf) .....	95
Abb.53: Die Gitterkonstanten der ternären Mischkristallreihe $\text{RhTe}_{2-x} - \text{PdTe}_2$ bei 600 und 750 °C .....	97
Abb.54: Die Gitterkonstanten der ternären Mischkristallreihe $\text{RhTe}_{2+y} - \text{PdTe}_2$ bei unterschiedlichen Synthesebedingungen .....	99
Abb.55: Das gemessene und berechnete Röntgendiagramm von $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$ (Aufnahme mit Siemens D5000) .....	105
Abb.56: Die Struktur von $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$ nach [100] .....	106
Abb.57: Die Struktur von $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$ nach [010] .....	106
Abb.58: Die Struktur von $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$ nach [001] .....	107
Abb.59: Platinmetall-Tellur-Schicht der $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$ - Struktur nach [001] .....	108

---

Abb.60: Koordination von Tellur durch Platinmetall in der $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$ -Struktur nach [010] .....	109
Abb.61: Die Gitterkonstanten der Verbindung $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ mit variabler Tellurlöslichkeit .....	112
Abb.62: Das gemessene und berechnete Röntgendiagramm von $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ (Aufnahme mit Siemens D5000).....	116
Abb.63: Die Struktur von $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ nach [001] .....	117
Abb.64: Die Struktur von $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ nach [110] .....	117
Abb.65: Koordinationspolyeder von Te1 durch 6 Pd2 und 6 Pd3 nach [110] .....	118
Abb.66: Thermoanalyse der Verbindung $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ .....	122
Abb.67: Der 1-Phasenraum der Mischkristallphase $\alpha_2$ im untersuchten Temperaturbereich von 750 bis 1150 °C .....	126
Abb.68: (111)-Röntgenreflex der $\alpha_2$ -Phase nach 48 Tagen bei 1000 °C .....	128
Abb.69: Abbildung der Realstruktur der $\alpha_2$ -Phase mittels TEM .....	129
Abb.70: Der 3-Phasenraum $\alpha_1+\alpha_2+L$ im Anschliff .....	139
Abb.71: Das eutektische Gefüge der Probe 33 ef .....	140
Abb.72: Der 2-Phasenraum $\alpha_1+L$ im Anschliff .....	141
Abb.73: Probe 61 nf (1000-fach vergrößert) .....	142
Abb.74: Probe 39 n (Rückstreuелеktronenaufnahme, 2000-fach vergrößert) .....	143
Abb.75: Probe 19 tf (100-fach vergrößert) .....	144
Abb.76: Probe 62 tf (Rückstreuелеktronenaufnahme, 40-fach vergrößert) .....	144
Abb.77: Der 3-Phasenraum $\alpha_1+(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2+L$ im Anschliff .....	146
Abb.78: Der 2-Phasenraum $\alpha_1+(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2$ im Anschliff .....	147
Abb.79: Der 2-Phasenraum $(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2+(\text{Rh,Pd})\text{Te}_{1+x}$ im Anschliff .....	149
Abb.80: Gradientenofen mit Transportmechanik .....	150
Abb.81: Kristallisierter Schmelzkörper mit $\alpha$ -Zusammensetzung im Elektronenmikroskop (72-fach) .....	152
Abb.82: Stufenwachstum am kristallisierten Schmelzkörper mit $\alpha$ -Zusammensetzung (140-fach) .....	153



---

Abb.83: Wachstumsflächen beim Stufenwachstum am kristallisierten Schmelzkörper mit $\alpha$ -Zusammensetzung (480-fach) .....	154
Abb.84: Durchdringendes Stufenwachstum am kristallisierten $\alpha$ -Schmelzkörper (550-fach) .....	155
Abb.85: Zwillingsdomänen an den Wachstumsstufen der kristallisierten $\alpha$ -Phase (1300-fach) .....	155
Abb.86: Streifenbildung an den Wachstumsstufen der kristallisierten $\alpha$ -Phase (600-fach) .....	156
Abb.87: Wachstumsflächen am kristallisierten $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4$ -Schmelzkörper (82-fach) .....	157
Abb.88: Unregelmäßige Stufenausbildung am kristallisierten $\beta$ -Schmelzkörper (1000-fach) .....	158
Abb.89: Streifenbildung im Entmischungsgefüge des kristallisierten $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4$ -Schmelzkörpers (3200-fach) .....	158
Abb.90: Das peristeritartige Entmischungsgefüge des kristallisierten $\beta$ -Schmelzkörpers ...	160
Abb.91: Abkühlflächen am kristallisierten $\gamma$ -Schmelzkörper (72-fach) .....	162
Abb.92: Regelmäßige Ausbildung von Rinnen auf den facettenartigen Abkühlflächen des $\gamma$ -Schmelzkörpers (13-fach) .....	162
Abb.93: Streifenwachstum am kristallisierten $\gamma$ -Schmelzkörper (10000-fach) .....	163
Abb.94: Wachstumsflächen am $\gamma$ -Schmelzkörper im Auflichtmikroskopinterferometer .....	164
Abb.95: Reaktor zur Behandlung von $\text{SiO}_2$ -Glasstäben mit Te- bzw. $\text{TeO}_2$ -Dampf .....	165
Abb.96: Reaktionszone an den $\text{SiO}_2$ -Glasstäben nach der Behandlung durch $\text{TeO}_2$ -Dampf .....	166
Abb.97: $\text{TeO}_2$ -Kristallbildung am $\text{SiO}_2$ -Glas nach der Behandlung mit $\text{TeO}_2$ -Dampf .....	167
Abb.98: Relative Längenausdehnung der $\text{TeO}_2$ -Dampf ausgesetzten $\text{SiO}_2$ -Glasstäbe (1) im Vergleich zu dem unbehandelten $\text{SiO}_2$ -Glas (2) .....	168
Abb.99: $\text{TeO}_2$ -Löslichkeit in $\text{SiO}_2$ -Glas als Funktion der Diffusionsstrecke .....	169
Abb.100: EMPA und XRD der bei 1150 °C getemperten $\alpha_1$ -Phasen im Vergleich .....	177
Abb.101: EMPA und XRD der bei 1100 °C getemperten $\alpha_1$ -Phasen im Vergleich .....	179
Abb.102: EMPA und XRD der bei 1050 °C getemperten $\alpha_1$ -Phasen im Vergleich .....	183
Abb.103: EMPA und XRD der bei 1000 °C getemperten $\alpha_1$ -Phasen im Vergleich .....	186

Abb.104: EMPA und XRD der bei 950 °C getemperten  $\alpha_1$ -Phasen im Vergleich .....189

Abb.105: EMPA und XRD der bei 900 °C getemperten  $\alpha_1$ -Phasen im Vergleich .....192

Abb.106: EMPA und XRD der bei 750 °C getemperten  $\alpha_1$ -Phasen im Vergleich .....196

<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
Tab.1: Die wesentlichen platinmetallführenden Erzminerale (aus PETRASCHECK, 1992) .12	
Tab.2: Eigenschaften der Elemente Palladium, Rhodium, Tellur im Vergleich (aus GREENWOOD & EARNSHAW, 1988, sowie aus der Datei JCPDS-ICDD PDF-2, 1988) .....	13
Tab.3: Wichtige physikalische Eigenschaften der Elemente Palladium, Rhodium, Tellur im Vergleich (aus GSCHNEIDNER, 1964) .....	14
Tab.4: Natürliche, binäre Palladiumtelluride .....	15
Tab.5: Die verwendeten Chemikalien .....	28
Tab.6: SIEMENS Röntgenpulverdiffraktometer D5000 .....	36
Tab.7: HUBER Guinier Pulverkammer 621 .....	36
Tab.8: Emissionslinien der Elemente O, Rh, Pd und Te nach MACGILLAVRY et al. (1968) mit Detektorpositionen .....	38
Tab.9: Experimentelle und gefittete Daten zur näherungsweisen Berechnung der Mischungslücke zwischen den Phasen $\alpha_1$ und $\alpha_2$ im 3-Phasenraum von 900 bis 1000 °C .....	62
Tab.10: Zuordnung der mittels Thermoanalyse gefundenen Reaktionen im 3-Phasenraum $\alpha_1+\alpha_2+L$ .....	66
Tab.11: Zuordnung der thermischen Effekte an den Phasen des 3-Phasenraums $\alpha_1+(Rh_{1-x}Pd_x)_3Te_2+L$ .....	74
Tab.12: Phasenanalyse der das 2-Phasenfeld $\alpha_1+\alpha_2$ beschreibenden Probe vor und nach der Thermoanalyse unter Luftsauerstoff .....	83
Tab.13: Gitterkonstanten und Stöchiometrien der ternären Mischkristallphasen im System $Rh_3Te_2 - Pd_3Te_2$ .....	91
Tab.14: Die binären Verbindungen $RhTe_{2-x}$ , $RhTe_{2+y}$ und $PdTe_2$ im Vergleich .....	96
Tab.15: Die in dieser Arbeit bestimmten Gitterkonstanten in den Systemen $RhTe_{2-x} - PdTe_2$ und $RhTe_{2+y} - PdTe_2$ .....	101
Tab.16: Röntgenographische Daten der Mischkristallphase $(Rh_{1-x}Pd_x)_3Te_2$ für $x = 0.48$ .....	102
Tab.17: Die Strukturdaten von $(Rh_{0.52}Pd_{0.48})_3Te_2$ und $Pt_3Sb_2$ im Vergleich .....	104
Tab.18: Atomabstände in der $(Rh_{0.52}Pd_{0.48})_3Te_2$ - Struktur .....	110

Tab.19: Die Röntgenpulverdaten von Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> .....	113
Tab.20: Die Strukturdaten von Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> und Pd <sub>20</sub> Sb <sub>7</sub> .....	115
Tab.21: Atomabstände in der Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> - Struktur .....	119
Tab.22: Thermodynamische Reaktionen von Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> bei der Thermoanalyse .....	123
Tab.23: Experimentelle Daten zum Abkühlen von Pd <sub>88.5</sub> Te <sub>11.5</sub> -Schmelze (α).....	152
Tab.24: Experimentelle Daten zum Abkühlen von Pd <sub>17</sub> Te <sub>4</sub> -Schmelze (β).....	157
Tab.25: EMPA der entmischten Phasen des kristallisierten β-Schmelzkörpers .....	160
Tab.26: Experimentelle Daten zum Abkühlen von Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> -Schmelze (γ).....	161
Tab.27: Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α von verschieden behandelten SiO <sub>2</sub> -Gläsern .....	168
Tab.28: Tellurgehalte der mit TeO <sub>2</sub> -Dampf behandelten SiO <sub>2</sub> -Glasstäbe .....	170
Tab.29: Tellurlöslichkeiten in der SiO <sub>2</sub> -Reaktorwand nach der Behandlung mit TeO <sub>2</sub> -Dampf .....	170
Tab.30: Die bei 750 °C ausgelagerten Proben .....	172
Tab.31: Die bei 900 °C ausgelagerten Proben .....	173
Tab.32: Die bei 950 °C ausgelagerten Proben .....	173
Tab.33: Die bei 1000 °C ausgelagerten Proben .....	174
Tab.34: Die bei 1050 °C ausgelagerten Proben .....	174
Tab.35: Die bei 1100 °C ausgelagerten Proben .....	175
Tab.36: Die bei 1150 °C ausgelagerten Proben .....	175
Tab.37: Phasenanalyse der bei 1150 °C getemperten Proben .....	176
Tab.38: Phasenanalyse der bei 1100 °C getemperten Proben .....	178
Tab.39: Phasenanalyse der bei 1050 °C getemperten Proben .....	180
Tab.40: Phasenanalyse der bei 1000 °C getemperten Proben .....	184
Tab.41: Phasenanalyse der bei 950 °C getemperten Proben .....	187
Tab.42: Phasenanalyse der bei 900 °C getemperten Proben .....	190
Tab.43: Phasenanalyse der bei 750 °C getemperten Proben .....	193

# 1. Zusammenfassung

Bei der Verglasung hochradioaktiver Abfallösungen aus der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe (HAWC) müssen ca. 30 verschiedene Elemente, darunter die radiogenen Elemente Palladium, Rhodium und Tellur in eine feste Matrix aus Alkaliborosilikatglas eingebunden werden. Die meisten Abfalloxide werden in der Alkaliborosilikatschmelze gelöst und werden beim Abkühlen Strukturelemente der Gläser. Dies gilt jedoch nur teilweise für die Platinmetalle Palladium und Rhodium, die mit Tellur Sedimente bilden. Der technische Prozeß der Verglasung von HAWC wird hierdurch beeinträchtigt.

Zur Problemlösung wurden im Rahmen dieser Arbeit folgende Themenbereiche untersucht:

1. Aufklärung des ternären Zustandsdiagramms des Systems Pd - Rh - Te unter den „inerten“ Synthesebedingungen in SiO<sub>2</sub>-Glasreaktoren.
2. Anbinden des Zustandsverhaltens an die jeweilige Gleichgewichtstemperatur (1150 bis 750 °C).
3. Das System Pd - Rh - Te bei unterschiedlicher Verfügbarkeit von Luftsauerstoff.
4. Anbinden des durch Luftsauerstoff veränderten Phasengeschehens an das Zustandsverhalten unter den Bedingungen der komplexen Prozeßchemie in einer Laborschmelzanlage.
5. Aufklärung der ternären Mischkristallsysteme Rh<sub>3</sub>Te<sub>2</sub> - Pd<sub>3</sub>Te<sub>2</sub> und RhTe<sub>2</sub> - PdTe<sub>2</sub>.
6. Aufklärung der Kristallstruktur der Mischkristallphase (Rh<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Te<sub>2</sub> mit x = 0.48.
7. Verfeinerung der Kristallstruktur von Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub>.
8. Untersuchung der Löslichkeit von TeO<sub>2</sub> in dem SiO<sub>2</sub>-Glas der hier benutzten Reaktoren sowie die modellhafte Beschreibung des Lösungsmechanismus.

Das Zustandsdiagramm des ternären Systems Pd - Rh - Te bei den Temperaturen 1150, 1100, 1050, 1000, 950, 900 sowie 750 °C wurde unter nahezu sauerstofffreien Synthesebedingungen bestimmt. Die Mischbarkeit der bestimmten Phasen und somit der Verlauf der jeweiligen Phasengrenzen kann an die Temperatur angebunden werden.

Bei Temperaturen von 1050 °C und höher verhalten sich die hier eingesetzten SiO<sub>2</sub>-Glasreaktoren unter den sich einstellenden Bedingungen nicht mehr inert. Für die Darstellung der Löslichkeiten im jeweiligen thermodynamischen Gleichgewicht wurde dieser Sachverhalt berücksichtigt.

Zwischen 1150 und 1000 °C wird das System im Zustandsbereich bis 50 At.-% Tellur ausschließlich durch den ausgedehnten 3-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2+L$  bestimmt. Die Ausdehnung des 3-Phasenraums ist bei Temperaturen zwischen 1150 und 900 °C sehr konstant.

Im 3-Phasenraum befinden sich die beiden fcc-Mischkristallphasen  $\alpha_1$ , Rh(Pd,Te), und  $\alpha_2$ , Pd(Rh,Te), mit einer palladium- und tellurreichen Schmelzphase im Gleichgewicht.

An den 3-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2+L$  grenzen die 2-Phasenräume  $\alpha_1+L$ ,  $\alpha_2+L$  sowie  $\alpha_1+\alpha_2$  an. Der Verlauf der jeweiligen Phasengrenzen der 2-Phasenräume wurde genau bestimmt. Der Untersuchung des 2-Phasenraums  $\alpha_1+\alpha_2$  galt hierbei besonders Augenmerk.

Der 3-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2+L$  ist zwischen 1150 und 900 °C existent. Seine Lage verschiebt sich mit abnehmender Temperatur zum tellur- bzw. rhodiumreicheren Zustandsbereich des Systems.

Die Palladiumlöslichkeit der an Rhodium reichen  $\alpha_1$ -Phase beträgt mit abnehmender Auslagerungstemperatur zwischen 37 und 28 At.-%. Die  $\alpha_1$ -Phase zeigt Tellurgehalte deutlich unter 1 At.-%.

Das Löslichkeitsverhalten der palladiumreichen Mischkristallphase  $\alpha_2$  ist charakteristisch für den untersuchten 3-Phasenraum und somit auch für den technisch relevanten Zustandsbereich. Die Rh-Löslichkeit der Phase ist gegenläufig und beträgt bei 1000 °C maximal 11 At.-%, bei 1150 sowie bei 900 °C jeweils 4-5 At.%. Mit abnehmender Auslagerungstemperatur steigt der maximale Tellurgehalt der Phase von 6-7 At.-% bei 1150 °C auf 12 At.-% bei 900 °C.

In der Schmelzphase des 3-Phasenraums lösen sich 1 bis 2 At.-% Rhodium. Die Tellurgehalte steigen zwischen den Temperaturen 1150 und 900 °C von 22 auf 26 At.-%.

Bei 950, 900 und 750 °C bildet sich zusätzlich der 3-Phasenraum  $\alpha_1+(Rh_{1-x}Pd_x)_3Te_2+L$  aus. Die  $\alpha_1$ -Phase besteht hier fast ausschließlich aus Rhodium. Die Mischkristallphase  $(Rh_{1-x}Pd_x)_3Te_2$  wurde hier erstmals bestimmt. Die maximale Palladiumlöslichkeit der Phase steigt im 3-Phasenraum mit abnehmender Temperatur von  $x=0.42$  bei 950 auf  $x=0.52$  bei 750 °C. Die Ausdehnung des 3-Phasenraums verschiebt sich hierbei geringfügig zu höheren Palladiumgehalten und bezüglich der Schmelzphase (L) zu höheren Tellurgehalten. Der 3-Phasenraum  $\alpha_1+(Rh_{1-x}Pd_x)_3Te_2+L$  wird von den 2-Phasenräumen  $\alpha_1+(Rh,Pd)_3Te_2$ ,  $(Rh,Pd)_3Te_2+L$  sowie  $\alpha_1+L$  begrenzt. Die Phasengrenzen der Phasenräume  $\alpha_1+(Rh,Pd)_3Te_2$  und  $\alpha_1+L$  konnten exakt bestimmt werden.

Bei 900 °C schließt sich an den Mischkristallbereich von  $(Rh,Pd)_3Te_2$  zum tellurreichen Zustandsbereich das 2-Phasenfeld  $(Rh,Pd)_3Te_2+(Rh,Pd)Te_{1+x}$  an. Die in dieser Arbeit bei 900 °C erstmals bestimmte überstöchiometrische Mischkristallphase  $(Rh,Pd)Te_{1+x}$  löst 3 At.-% Palladium und weist Tellurgehalte von nahezu konstant 52 At.-% auf.

Bei 750 °C konnte vollständige Mischbarkeit zwischen den Phasen  $\text{RhTe}_{2-x}$  und  $\text{PdTe}_2$  bestimmt werden. Die begrenzte Rhodiumlöslichkeit der Phase  $\text{PdTe}_2$  unter Atmosphärendruck war bekannt (McCARRON et al., 1976). Die Mischkristallphase kristallisiert im trigonalen  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Typ.

In der kubischen Hochdruckmodifikation von  $\text{RhTe}_{2+y}$  mit Pyritstruktur können unter dem geringen, sich in den  $\text{SiO}_2$ -Reaktoren einstellenden Dampfdruck (5-10 bar), bei 750 °C ca. 4 und bei 600 °C maximal 12-13 At.-% Rhodium durch Palladium substituiert werden.

im ternären System Pd-Rh-Te, im 3-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2+L$ , verhalten sich die Rhodiumgehalte der  $\alpha_2$ -Phase entlang der Grenzknoten  $\alpha_1-\alpha_2$  nicht stetig. Zwischen 900 und 1000 °C kann die Entmischung von  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  numerisch an binodales Verhalten angenähert werden. Zu höheren Temperaturen öffnet sich der Solvus wieder. Die Entmischung entlang der Grenzknoten ist somit anhand eines zusammengesetzten Solvus beschreibbar. Hierfür ursächlich ist eine Veränderung im Lösungsmechanismus der  $\alpha_2$ -Phase. Die diese Veränderung kennzeichnende Phasentransformation der  $\alpha_2$ -Phase wurde bestimmt. Die Phasentransformation ist reversibel mit Hysteresen um 40°C. Die Transformationstemperatur beträgt 1078 °C.

Im 2-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2$  konnte anhand der hier bestimmten Konoden ein zum 3-Phasenraum analoges Entmischungsverhalten gefunden werden. Die Transformations-temperatur beträgt bei den höheren Rhodiumlöslichkeiten im 2-Phasenraum 1093 °C. Unterhalb 1050 °C ist die Entmischung im 2-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2$  mit abnehmender Temperatur entlang den Konoden  $\alpha_1-\alpha_2$  sowie bezüglich der Tellurgehalte zunehmend ausgeprägter.

Die im binären Randsystem Pd - Te beobachtete retrograde Tellurlöslichkeit von Palladium (KELM et al. 1990) ist auch anhand einer Phasentransformation in der  $\alpha$ -Mischkristallphase erklärbar.

In dieser Arbeit wurde der Einfluß von Sauerstoff auf das ternäre System bei eingeschränkter und freier Verfügbarkeit von Luftsauerstoff bestimmt.

Schon bei sehr eingeschränkter Verfügbarkeit von Luftsauerstoff reduzieren sich die Rhodiumgehalte der Mischkristallphasen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  deutlich. Das Rhodium der Phasen wird selektiv oxidiert und kristallisiert bei den gegebenen Temperaturen fast ausschließlich in der Hochtemperaturform des Rh(III)-Oxids,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ . Dieses scheidet sich fein-dispers in den Phasen bzw. an den Korngrenzen ab.

Das 3-Phasenfeld  $\alpha_1+\alpha_2+L$  verschiebt sich auch bei eingeschränkter Verfügbarkeit von Luftsauerstoff deutlich zu höheren Palladium- und Tellurgehalten.

Bei freier Verfügbarkeit von Luftsauerstoff verringert sich die Ausdehnung des 3-Phasenraums erheblich. Die Rhodiumgehalte der Phasen  $\alpha_2$  und Schmelze nehmen stark ab. Aggregate der  $\alpha_1$ -Phase zerfallen in einen Rh-ärmeren Kernbereich und eine Rh-reichere Randzone.

Die Tellurlöslichkeit der Phasen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  steigt unter dem Einfluß von Luftsauerstoff stark an. Sie erhöht sich gegenüber dem Zustandsverhalten unter „inerten“ Synthesebedingungen um bis zu Faktor 10.

Die Zusammensetzung der Schmelzphase verändert sich unter Luftsauerstoff in Richtung der binären im System Pd-Te. Die Gehalte an Rh und Te der Schmelzphase verringern sich somit merklich.

Der Einfluß der komplexen Prozeßchemie bei der Verglasung von HAWC auf das Zustandsdiagramm des ternären Systems Pd-Rh-Te entspricht annähernd dem bei zeitlich begrenzter Wärmebehandlung unter freier Verfügbarkeit von Luftsauerstoff.

Die beim Prozeß der Verglasung in der Laborschmelzanlage gebildeten und anschließend gereiften Sedimente können bezüglich ihrer Zusammensetzung an das hier bestimmte Phasengeschehen angebunden werden. Die Platinmetall-Tellur-Sedimentation im technischen Prozeß ist somit modellhaft beschreibbar.

In der Mischkristallreihe  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  ist die Ausbildung von Verbindungen mit verschiedenen Kristallstrukturen je nach Zusammensetzung festzustellen. Für  $0 < x < 0.12$  kristallisiert die Mischkristallphase im bekannten orthorhombisch-flächenzentrierten Gittertyp *Cmcm* der binären Phase  $\text{Rh}_3\text{Te}_2$ . Für  $0.12 < x < 0.52$  wurde erstmals ein orthorhombisch-innenzentrierter Strukturtyp der Raumgruppe *Ibam* bestimmt. Diese Mischkristallverbindungen sind isotyp mit dem Antimonid  $\text{Pt}_3\text{Sb}_2$ . Die Kristallstruktur von  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  mit  $x=0.48$  wurde verfeinert.

In dieser Arbeit wurden präzise Röntgenpulverdaten der binären Verbindung  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$  erstellt. Die Kristallstruktur des Tellurids wurde anhand der Rietveld-Methode verfeinert.  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$  ist isotyp mit dem Antimonid  $\text{Pd}_{20}\text{Sb}_7$  (WOPERSNOW & SCHUBERT, 1977). Die röntgenographisch einphasige Darstellung der Verbindung gelang durch extrem langsames Abkühlen der Palladiumtelluridschmelze mit  $2\text{ °C/h}$  in einer speziell entwickelten Apparatur. Die binäre Verbindung  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$  ist auch unter oxidierenden Bedingungen stabil.



## 2. Einführung und Problemstellung

Die Untersuchungen am ternären System Palladium-Rhodium-Tellur stehen im unmittelbaren Zusammenhang mit der Entsorgung hochradioaktiver Abfalllösungen (HAWC) aus der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe. Diese enthalten ca. 30 verschiedene Elemente (Abb.1), die vorwiegend als Oxide in eine feste Matrix einzubinden sind. Für diese Zwecke wurden spezielle Alkaliborosilikatgläser entwickelt und bereits im technischen Maßstab erprobt (KAHL et al., 1981).

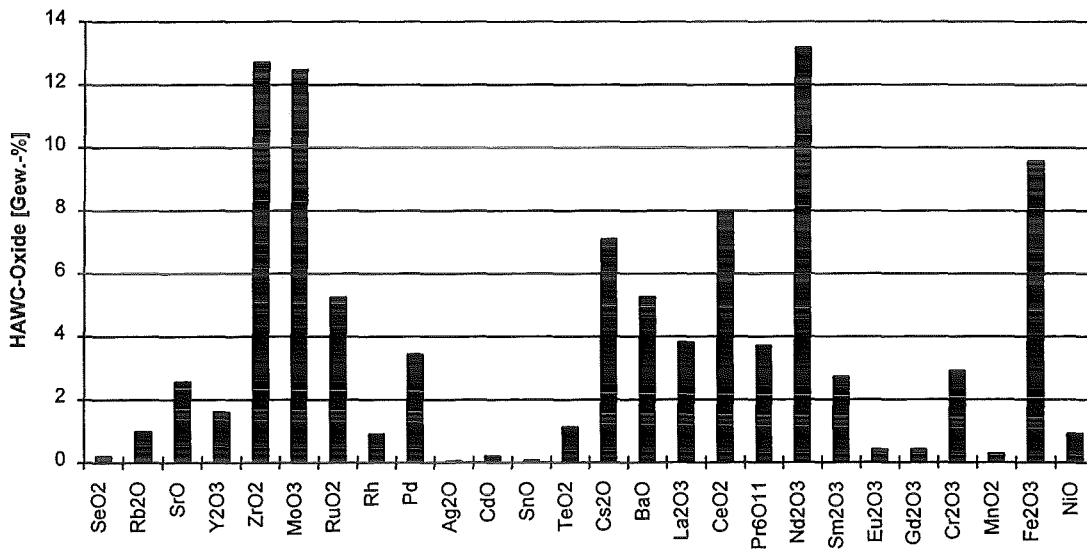


Abb. 1: Die radiogenen Hauptbestandteile von HAWC in Gew.-%, sortiert nach steigender Ordnungszahl, sowie die Anteile der Korrosionsprodukte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{NiO}$  (nach KELM et al., 1994)

Nach einem bei KfK/INE entwickelten Verfahren (PAMELA) ist es möglich, die hochradioaktiven Konzentrate in einem einstufigen, keramischen Schmelzersystem LFCM (liquid fed ceramic melter, WEISENBURGER, 1982) in Alkaliborosilikatglas einzubinden (Abb.2a). Dazu werden die in der Lösung befindlichen Oxide in einer Alkaliborosilikatschmelze bei Temperaturen um  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  homogen gelöst. Die homogenen Schmelzen werden durch freies Abkühlen in Gläser überführt.

Bei dem Prozeß wird der Glasschmelzofen kontinuierlich mit HAWC-Lösung und kugelförmiger Glasfritte beschickt (Abb.2a und 2b).

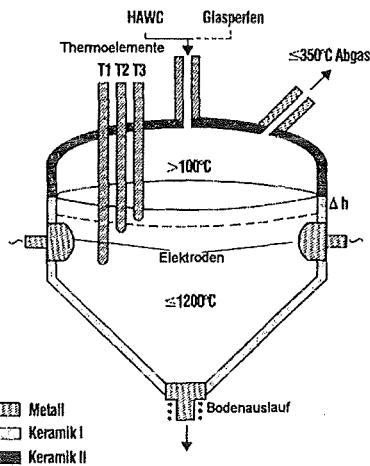


Abb.2a: Das Schema des einstufigen Schmelzersystems LFCM

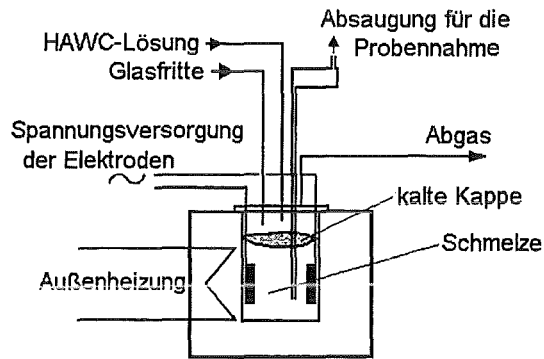


Abb.2b: Das Schema des Laborschmelzers nach KELM et al. (1988)

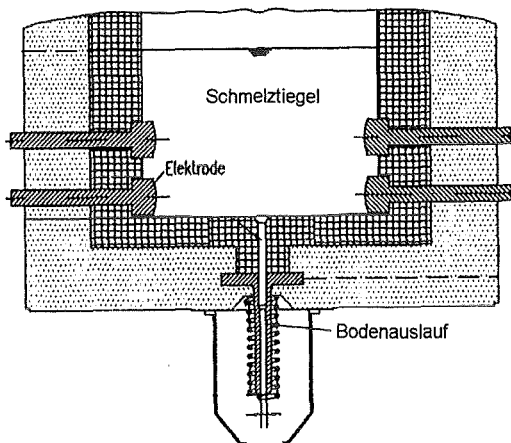


Abb.2c: LFCM-Schmelzersystem mit ebener, für Pt-Metalle ungeeigneter Bodenkonfiguration

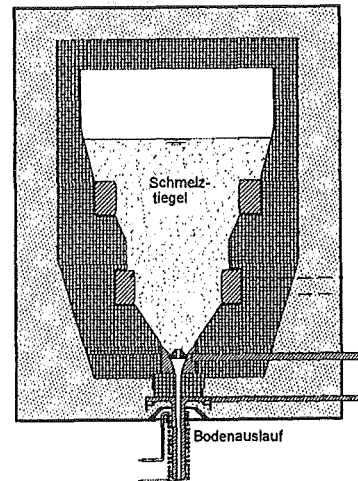


Abb.2d: LFCM-Schmelzersystem mit steiler, für Pt-Metallsuspensionen verträglicher Bodenkonfiguration

Der Schmelzofen wird direkt beheizt, die Elektroden (INCONEL 690) befinden sich in der Schmelze, die maximale Arbeitstemperatur beträgt ca. 1200 °C.

Auch bei wechselnden Konzentrationen im HAWC werden die meisten Abfalloxide in der Alkaliborosilikatglasschmelze gelöst und bauen sich nach dem Abkühlen in die Strukturelemente der Gläser ein. Dies gilt jedoch nur teilweise für die Elemente Ru, Rh, Pd und Te bzw. deren Oxide.

Bei diesem einstufigen Verfahren erfolgen Verdampfen, Kalzinieren und Verglasen simultan in einem Apparat (PENTINGHAUS, 1987a & 1987b). Die mittlere Verweilzeit von HAWC im Schmelzbad beträgt zwischen 24 und 36 Stunden. Nach jeweils 8 Stunden wird ein Teilvolumen an Schmelze abgezogen.

Ziel hierbei ist es, eine homogene Verteilung aller Elemente zu erreichen. Dies ist bis auf die radiogenen Platinmetalle Ru, Rh und Pd sowie anteilig Tellur erfolgreich. Die Löslichkeit dieser Elemente ist begrenzt, so daß separate Phasengesellschaften aus  $\text{RuO}_2$  und  $\text{Pd}_x\text{Rh}_y\text{Te}_z$  entstehen. Diese bilden sich im Verlaufe des Verglasungsprozesses temperatur- und zeitabhängig (Abb.3). Die individuellen Kristallarten der Phasen  $\text{RuO}_2$  und  $\text{Pd}_x\text{Rh}_y\text{Te}_z$  ändern ihre Größe und Zusammensetzung mit der Zeit. Sie entstehen als submikroskopische Partikel, die zunächst kolloidal verteilt bleiben, aber nach entsprechendem Wachstum zu sedimentieren beginnen.

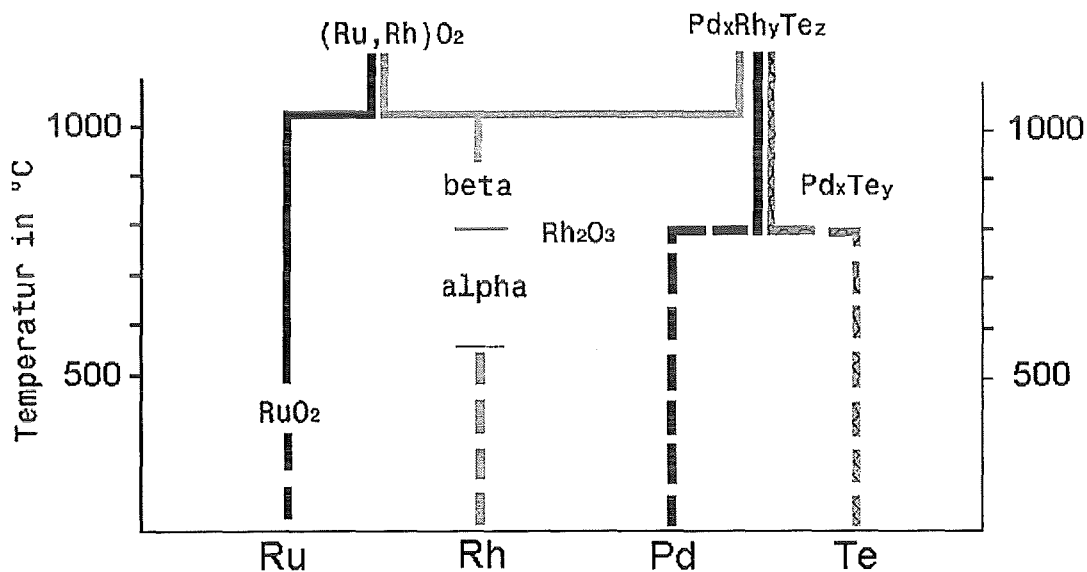


Abb.3: Reaktionsschema zur temperaturabhängigen Entwicklung der Phasen  $(\text{Ru,Rh})\text{O}_2$  und  $\text{Pd}_x\text{Rh}_y\text{Te}_z$  bei der Verglasung von HAWC

Die beobachtete Sedimentation und Akkumulation am Schmelzerboden der elektrisch leitenden Phasen  $\text{RuO}_2$  und  $\text{Pd}_x\text{Rh}_y\text{Te}_z$  führt zu einer veränderten elektrischen Leitfähigkeit im Schmelzer, sowie zu einer stark geänderten Wärmedissipation mit deutlicher Temperaturerhöhung im Unterofen.

Diese Phasengesellschaften sind nicht durch statische Tiegelexperimente herstellbar, da deren zeitliche Entwicklung bezüglich Morphologie und Zusammensetzung an die Vorgänge im Schmelzer gebunden sind. Die dazu notwendigen Experimente sind im technischen Maßstab finanziell nicht vertretbar. Aus diesem Grunde wurde ein Schmelzersystem (Laborschmelzer) entwickelt, das diese Zustände zuverlässig und reproduzierbar einzustellen erlaubt (PENTINGHAUS, 1987a, 1987b & 1994, KELM et al., 1988).

Zur Simulation der Abfallverglasung wurden nur die inaktiv verfügbaren Elemente eingesetzt. Im Simulat sind weder Aktiniden noch Technetium vorhanden.

Bei dem technischen Betrieb der PAMELA - Anlage wurde der Schmelzerbetrieb durch die in der alkaliborosilikatischen Schmelze entstandenen und anschließend sedimentierten Phasengesellschaften aus  $\text{RuO}_2$  und  $\text{Pd}_x\text{Rh}_y\text{Te}_z$  erheblich beeinträchtigt. Der Bodenbereich des Schmelzofens mußte daraufhin mehrmals neu konstruiert werden (WEISENBURGER, 1987). Nach Änderung der Bodenkonfiguration konnte ein vollständiger Austrag an platinmetallhaltigen Phasen erreicht werden (Abb.2c und Abb.2d).

Die Verglasungsversuche von HAWC - Simulaten, ohne die Zugabe der Pt-Metalle, sind jedoch mit jeder Unterbodengeometrie des Schmelzers erfolgreich. Für die Voraussage der Vergasbarkeit echter Abfälle war es notwendig, die Bildung der Platinmetallphasen zu untersuchen und im technischen System mit vollständigen Simulaten, einschließlich der teuren Platinmetalle, Testläufe durchzuführen.

Der zentrale Schnitt durch einen keramischen Schmelztiegel der Laborschmelzanlage zeigt die eingefrorenen Zustände durch Sedimentation und Alterung der Edelmetall-Tellur-Phasen (Abb.4). Der Zustände stellten sich nach einer Zudosierung von ca. 50 l Simulat ein, was in etwa dem fünfmaligen Austausch des Schmelztiegelinhaltes entspricht.

Schon nach 30 Stunden Betriebszeit bilden Partikel von Legierungen aus Pd, Rh und Te mit Ruthenium(IV)-Oxid ( $\text{RuO}_2$ ) eine fließfähige Suspension im unteren Teil der Bodenschräge des Schmelztiegels (Abb.4, 1). Die Partikeldurchmesser betragen um  $4 \mu\text{m}$  (KELM et al. 1988). Nach Betriebszeiten von mehreren 1000 Stunden werden ortsfeste Sedimente mit Partikeldurchmesser um  $20 \mu\text{m}$  im Bereich Tiegelwand/Bodenschräge beobachtet (Abb.4, 2). Am oberen Ende der Bodenschräge bildet sich grobes, nicht fließfähiges Sediment aus  $\text{RuO}_2$ -Kristallen und Platinmetall-Tellur-Tropfen mit Teilchendurchmesser um  $100 \mu\text{m}$  (Abb.4, 3).

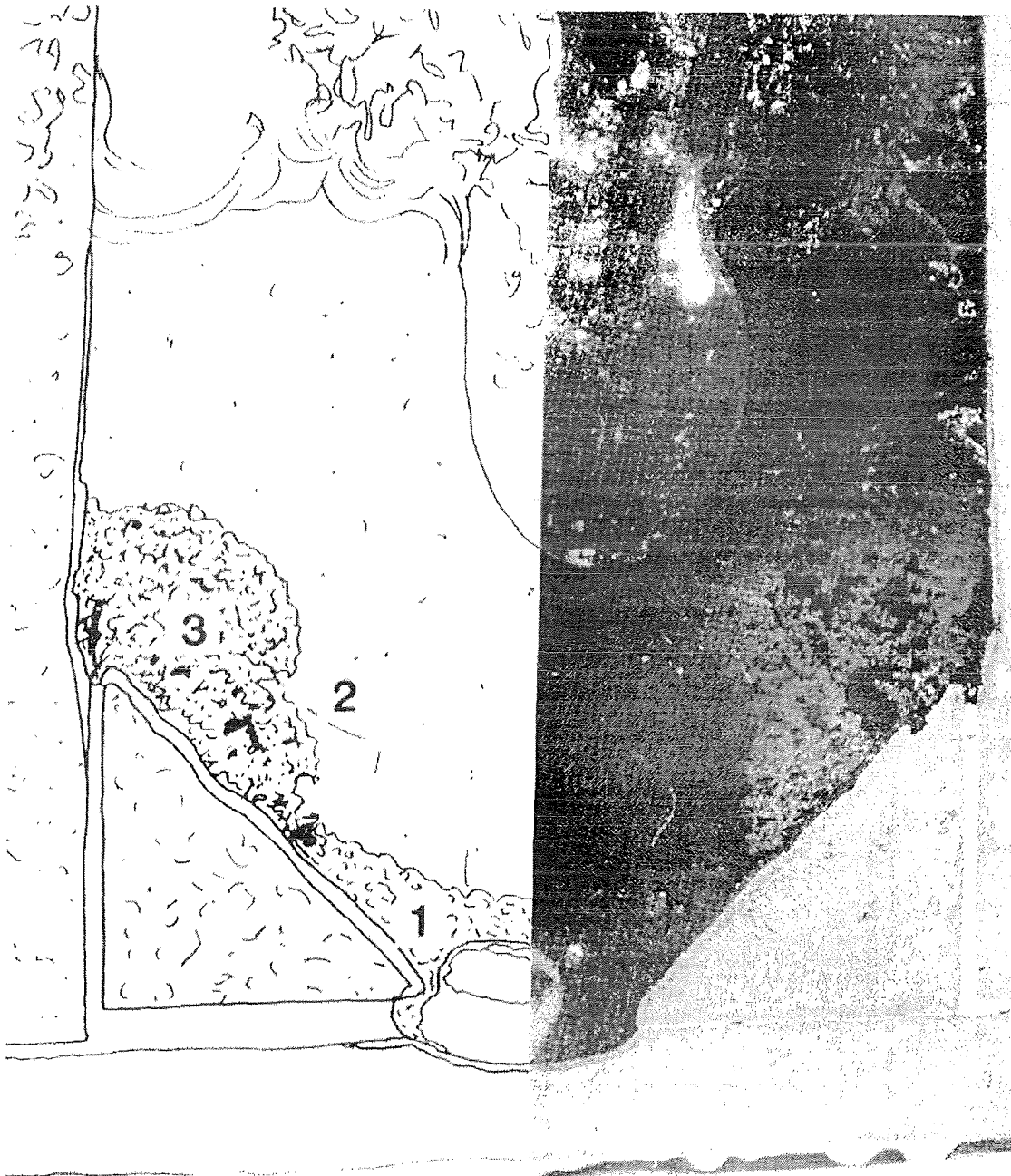


Abb.4: Zentraler Schnitt durch einen Glasschmelztiegel des Laborschmelzers  
(KNITTER, 1989, bzw. KELM et al., 1988)

- (1) feines, ungereiftes Sediment aus Platinmetall-Tellur-Legierungen
- (2) Glasprodukt mit isolierten Agglomeraten
- (3) grobes, gereiftes Sediment aus Platinmetall-Tellur-Legierungen

Von KELM et al. (1988) konnte der Zusammensetzungsbereich der im Laborschmelzer beobachteten Sedimentfraktionen gemessen werden (Abb.5).

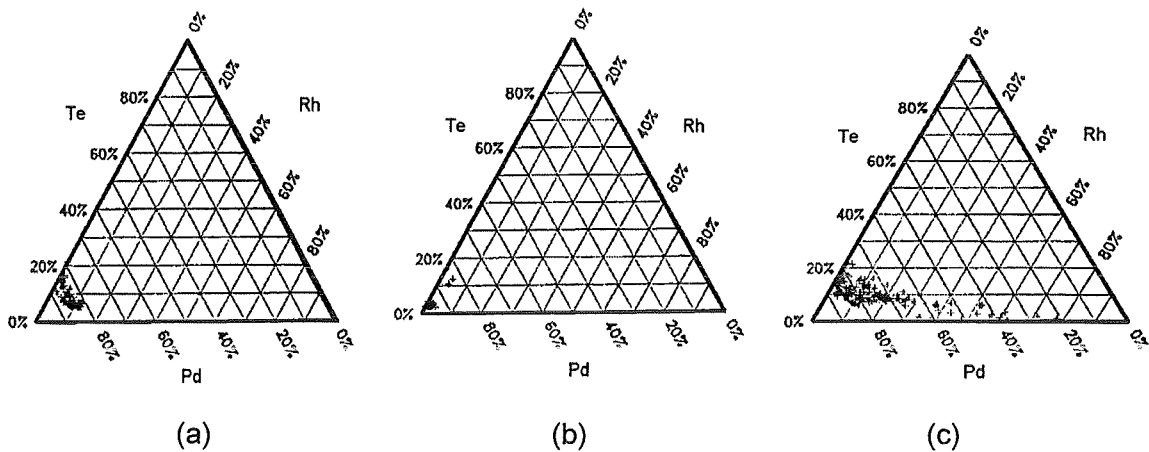


Abb.5: Zusammensetzung von Pd - Rh - Te - Teilchen, je nach Sedimentation im Laborschmelzer (KELM et al., 1988)  
(a) feines Sediment an der unteren Bodenschräge  
(b) isolierte Agglomerate in der Schmelze  
(c) grobes, gereiftes Sediment im Bereich Tiegelwand/Bodenschräge

Da das ternäre Zustandsdiagramm von Pd, Rh und Te bisher nicht untersucht war, konnten die Befunde aus dem Technikums- sowie Laborschmelzer nicht quantifiziert werden. Aus diesem Grunde wurde das System Pd-Rh-Te im Rahmen dieser Arbeit bearbeitet.

Die Untersuchungen im ternären System berücksichtigen vorrangig den technisch relevanten Zusammensetzungsbereich (siehe Abb.5). Die isothermen Schnittlagen zwischen 750 und 1150 °C liegen im Temperaturregime der technischen Verglasung von HAWC.

In der vorliegenden Arbeit wird das ternäre Zustandsdiagramm von Palladium, Rhodium und Tellur unter inerte aber auch unter oxidierender Atmosphäre, wie sie im technischen System herrscht, untersucht.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das Phasengeschehen der beteiligten Platinmetalle Pd und Rh mit Tellur bei der Konditionierung hochradioaktiver HAWC-Lösungen zu verstehen.

### 3. Bisherige Arbeiten

Die Untersuchungen am ternären System Palladium-Rhodium-Tellur setzen eine genaue Kenntnis der binären Randsysteme Pd - Rh, Rh - Te und Pd - Te voraus.

In diesem Kapitel werden die Metalle Pd, Rh und Te sowie die Zustandsdiagramme der binären Randsysteme vorgestellt.

Das System Pd - Rh zeichnet sich durch die vollständige Mischbarkeit beider Metalle bei Temperaturen oberhalb ca. 850 °C aus. Die beiden Platinmetall-Tellur-Systeme sind eutektisch. Geringe Tellurgehalte führen zu deutlich reduzierten Schmelzpunkten. Das Phasengeschehen der Systeme ist kompliziert und bislang nicht vollständig aufgeklärt.

#### 3.1 Die Elemente Palladium, Rhodium, Tellur

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Eigenschaften der Elemente Palladium, Rhodium und Tellur beschrieben.

##### 3.1.1 Die Platinmetalle Palladium, Rhodium

Die Elemente Palladium (Pd) und Rhodium (Rh) gehören zusammen mit Ruthenium (Ru), Osmium (Os), Iridium (Ir) und Platin (Pt) der Gruppe der Platinmetalle an. Diese werden der VIII. Nebengruppe zugeordnet und gelten als schwere Homologen der Metalle Eisen, Cobalt und Nickel. Zusammen mit den Elementen Silber und Gold stellen sie die acht Edelmetalle des Periodensystems dar.

Die Platinmetalle beteiligen sich nur mit  $10^{-7}$  Gew.% am Aufbau der Lithosphäre. Wirtschaftlich bedeutende Platinlagerstätten und somit auch Lagerstätten von Pd und Rh gibt es nur in den basischen bis ultrabasischen, geschichteten Massiven von Bushveld in Südafrika, Stillwater in Montana (USA) sowie in den Ni- und Cu-führenden Gabbros und Noriten von Sudbury (Kanada) bzw. Norilsk in Russland (PETRASCHECK, 1992). Von ökonomischem Interesse sind weiter die Ultrabasite der Ophiolite im nördlichen und mittleren Ural bzw. in Äthiopien.

Südafrika besitzt zusammen mit Simbabwe die weltweit größten Platinmetallressourcen (PETRASCHECK, 1992). Im Merensky-Reef des Bushveld-Komplexes liegt der Gehalt der Platinmetalle zwischen 4 und 8 ppm. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um Pt

### 3. Bisherige Arbeiten

(60 Gew.-%) und Pd (30 Gew.-%). Für das Chromitflöz UG-2, das einige hundert Meter unterhalb des Merensky-Reefs liegt, wird eine noch höhere Platinführung angenommen. Im Chromitflöz UG-2 sind die Platinmetalle mit Fe-, Cu- und Ni-führenden Sulfiden vergesellschaftet. Der Gehalt an Platin tritt hier gegenüber dem von Palladium und Rhodium zurück.

Der wichtigste Horizont mit Vererzungen von Platinmetall des Stillwater-Massifs in Montana (USA) ist das JM-Reef (PETRASCHECK, 1992). Das JM-Reef ist ca. 2 m mächtig und führt um 2 Gew.-% Sulfide wie Pentlandit, Magnetkies, Kupferkies und Pyrit, die mit edelmetallführenden Phasen verwachsen sind. Die Platinmetallgehalte betragen hier um 17 ppm. Im JM-Reef überwiegt Palladium mit einem Anteil von ca. 65 Gew.-%.

Von nur lokaler wirtschaftlicher Bedeutung sind Platinmetallseifen wie sie aus Kolumbien, West-Äthiopien, Südafrika bzw. Neuseeland bekannt sind.

Die Platinmetalle werden bei der Verwitterung freigesetzt und mechanisch bzw. in sauren Lösungen in Form chloridischer oder organischer Komplexe transportiert. In den Seifen nahe der primären Vererzungen, reichern sich besonders die immobilen, schweren Platinmetalle wie Os und Ir an. So liefern die Konglomerate des Witwatersrandes (Südafrika) neben Gold pro Jahr noch ca. 1 t Osmium und Iridium, jedoch kein Platin (PETRASCHECK, 1992). Das mobile, komplexierte Platin wird aus der Verwitterungslösung, entweder durch Änderung des pH-Wertes oder durch Reduktion, z.B. an  $\text{Fe}^{2+}$ , ausgefällt. Die Platinmetallkristalle dieser Sedimente sind von erheblicher Größe. In Tab.1 sind die bedeutendsten platinmetallführenden Erzminerale aufgelistet.

Tab.1: Die wesentlichen platinmetallführenden Erzminerale (aus PETRASCHECK, 1992)

Erzmineral	Formel	Platinmetallgehalt [Gew.-%]	Dichte [g / cm <sup>3</sup> ]
gediegen Platin, in Vergesellschaftung mit anderen Pt-Metallen und Fe	Pt(Pd, Rh, Ru,...Fe)	80 - 100	14 - 19
Cooperit	PtS	ca. 82 % Pt	ca. 9
Braggit	(Pt, Pd, Ni)S	ca. 60 % Pt, 20 % Pd	ca. 10
Sperrylith	PtAs <sub>2</sub>	bis 63 % Pt	10,6
Geversit	PtSb <sub>2</sub>	ca. 45 % Pt, zusammen mit Pd, Ir	-
Niggliit	Pt(Sn, Te)	ca 60 % Pt	-
Froodit	PdBi <sub>2</sub>	-	12,5



Einige in physikalisch-, chemischer- sowie kristallographischer Hinsicht wichtige Eigenschaften der Platinmetalle Pd und Rh sind in Tab.2 und in Tab.3 vergleichend mit denen von Tellur aufgelistet.

Tab.2: Eigenschaften der Elemente Palladium, Rhodium, Tellur im Vergleich (aus GREENWOOD & EARNSHAW, 1988, sowie aus der Datei JCPDS-ICDD PDF-2, 1988)

Eigenschaft	Palladium (Pd)		Rhodium (Rh)		Tellur (Te)	
Ordnungszahl	46		45		52	
Atommasse	106.4		102.9055		127.60	
Elektronen- konfiguration	[Kr]4d <sup>10</sup>		[Kr]4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>		[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>4</sup>	
Metallradius [Å] für 12-fach Koordination	1.37		1.34		1.40	
Effektiver Ionen- radius für 6-fach Koordination, je nach Oxidationsstufe [Å]	II	0.86	-	M <sup>2+</sup>	2.21	
	III	0.76	0.665	M <sup>4+</sup>	0.97	
	IV	0.615	0.60	M <sup>6+</sup>	0.56	
	V	-	0.55			
Elektronegativität nach Pauling	2.2		2.2		2.1	
Stabile Oxidationsstufen	2, 4		2, 3, 4		-2, 4, 6	
Schmelzpunkt [K, °C]	1825, 1552		2236, 1963		722.65, 449.5	
Siedepunkt [K, °C]	3237, 2964		3970, 3697		1261, 988	
Dichte [g / cm <sup>3</sup> ]	11.99 (bei 20 °C)		12.39 (bei 20 °C)		6.25 (bei 25 °C)	
Spezifischer elektrischer Widerstand bei 25 °C [Ω x cm]	9.93 x 10 <sup>-6</sup>		4.33 x 10 <sup>-6</sup>		1	
<b>Kristallographische Daten (aus JCPDS-ICDD PDF-2, 1988)</b>						
Kristallsystem, Raumgruppen- symbol, -nummer	kubisch F4/m-32/m , 225		kubisch F4/m-32/m , 225		hexagonal P3 <sub>1</sub> 21 , 152	
Gitterkonstante(n) [Å]	a = 3.8898		a = 3.8031		a = 4.4579(3) c = 5.9270(6)	
Elementarzell- volumen [Å <sup>3</sup> ]	58.85		55.01		102.0	
JCPDS-ICDD Karteinummer	5-681		5-685		36-1452	

Tab.3: Wichtige physikalische Eigenschaften der Elemente Palladium, Rhodium, Tellur im Vergleich (aus GSCHNEIDNER, 1964)

Eigenschaft	Palladium (Pd)	Rhodium (Rh)	Tellur (Te)
elastischer (Young's) Modulus $Y$ [ $\text{kg}/\text{cm}^2$ ]	$1.26(2) \times 10^6$	$3.80(6) \times 10^6$	$0.42 \times 10^6$
Scher-Modulus $\mu$ [ $\text{kg}/\text{cm}^2$ ]	$0.521 \times 10^6$	$1.50(3) \times 10^6$	$0.157 \times 10^6$
isotherme Kompressibilität $\Delta V/V_0 = aP + bP^2 + cP^3$	$-a = 5.423 \times 10^7$ $b = 2.358 \times 10^{12}$	$-a = 3.626 \times 10^7$ $b = 0.180 \times 10^{12}$	$-a = 42.60 \times 10^7$ $b = 38.38 \times 10^{12}$
Kompressibilität $\chi$ [ $\text{cm}^3/\text{kg}$ ]	$5.423 \times 10^{-6}$	$3.626 \times 10^{-6}$	$42.60 \times 10^{-6}$
Bulk Modulus $B$ [ $\text{Kg}/\text{cm}^2$ ]	$1.844 \times 10^6$	$2.758 \times 10^6$	$0.2347 \times 10^6$
linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha$ [ $1/^\circ\text{C}$ ]	$11.5 \times 10^{-6}$	$8.4 \times 10^{-6}$	$16.7 \times 10^{-6}$

Zwischen den Edelmetallen Palladium und Rhodium sind bezüglich Atom- und Kovalenzradien, sowie Elektronegativität und Oxidationstufen, aber auch den kristallchemischen Daten, keine wesentlichen Unterschiede erkennbar. Die Metall- bzw. Ionenradien von Palladium sind geringfügig größer als die von Rhodium. An Palladiumverbindungen werden dementsprechend größere Gitterkonstanten bestimmt als an den isotypen Verbindungen von Rhodium. Zwischen ähnlichen Verbindungen von Pd und Rh kann mit zumindest begrenzter Mischbarkeit gerechnet werden.

Das Element Tellur unterscheidet sich hinsichtlich der kristallchemischen und physikalischen Eigenschaften grundlegend von den Platinmetallen. So sind die Unterschiede der chemischen und auch der physikalischen Stoffkonstanten zwischen Tellur und den Platinmetallen Pd und Rh signifikant. Tellur besitzt einen wesentlich geringeren Schmelz- und Siedepunkt als die Platinmetalle, jedoch größere Atomradien. Die Kompressibilität von Tellur ist um Faktor 10 größer als die von Pd bzw. Rh. Die elastischen Eigenschaften von Tellur sind dagegen weniger ausgeprägt als die der Platinmetalle.

Die Metalle Palladium und Rhodium kristallisieren kubisch-flächenzentriert, Tellur dagegen in einem hexagonal-primitiven Strukturtyp.

### 3.1.2 Das Element Tellur

Das Element Tellur (Te) gehört zusammen mit den Elementen Sauerstoff (O), Schwefel (S), Selen (Se) und Polonium (Po) der VI. Hauptgruppe des Periodensystems an. Diese werden als Chalkogene (=Erzbildner) bezeichnet und sind maßgeblich am Aufbau der Erzminerale, zumeist als Oxide oder Sulfide, beteiligt.

Der Tellurgehalt der Erdkruste beträgt  $10^{-6}$  Gew.-%, das Verhältnis von Sauerstoff zu Tellur (in Gew.-%) 50 Mio. zu 1. Die Häufigkeit von Tellur ist um Faktor 10 höher als die der Platinmetalle.

Tellur findet sich zumeist als Beimengung in sulfidischen Erzen aus vorwiegend vulkanischer oder vulkanosedimentärer Entstehung. Tellur bildet mit Wismut auch eigene Erzminerale, wie Tellurobismutit  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  oder Tetradymit  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ , aus. Neben den natürlichen Bi-haltigen Palladium-Tellurid-Mineralen wie Kotulskit,  $\text{Pd}(\text{Te},\text{Bi})_{1-2}$ , und Moncheit,  $(\text{Pt},\text{Pd})(\text{Te},\text{Bi})_2$ , sind auch natürliche binäre Palladiumtelluride bekannt (Tab.4).

Tellur wird Automatenstählen und Kupferlegierungen beigemischt ( $< 1$  Gew.-%), um diese maschinell besser bearbeitbar zu machen. Die Legierung Ferrotellur mit 50-80 Gew.-% Te findet als Stabilisator für Kohlenstoff in der Eisengießerei Verwendung.

Die Tellurverbindungen sind bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften den Selenverbindungen sehr ähnlich, jedoch weit weniger toxisch. In kristallchemischer Hinsicht finden sich zwischen Telluriden und Antimoniden merkliche Übereinstimmungen.

Tab.4: Natürliche, binäre Palladiumtelluride

Mineralname	Summenformel	Gitterkonstanten [Å]	Referenz
Telargpalit	$\text{Pd}_4\text{Te}$	kubisch mit $a = 12.674$ (Sub-Zelle: $a = 3.16$ )	ELLIOTT (1965)
Keithconnit	$\text{Pd}_{3-x}\text{Te}_x$ ( $0.14 < x < 0.43$ )	hexagonal/ rhomboedrisch (R-3) $a = 11.797(1)$ $c = 11.172(2)$	ELLIOTT (1965) bzw. WOPERSNOW & SCHUBERT (1977)
Telluropalladinit	$\text{Pd}_9\text{Te}_4$	monoklin ( $P2_1/c$ ) $a = 7.458(1)$ $b = 13.938(1)$ $c = 8.839(1)$ $\beta = 91.97(1)^\circ$	MATKOVIC & SCHUBERT (1978)  bzw. CABRI et al. (1979)
Kotulskit	$\text{PdTe}$	hexagonal ( $P6_3/mnc$ ) $a = 4.152$ $c = 5.672$	ELLIOTT (1965) bzw. SHUNK (1969)
Merenskyit	$\text{PdTe}_2$	hexagonal ( $P-3m$ ) $a = 4.042(5)$ $c = 5.124(8)$	ELLIOTT (1965) SHUNK (1969) HOFFMANN & MacLEAN (1976)

### 3.2 Das System Palladium - Rhodium

Das binäre System Palladium-Rhodium wurde von RAUB et al. (1959) erstmals untersucht. Beide Metalle kristallisieren kubisch-flächenzentriert und bilden oberhalb der kritischen Temperatur von ca. 850 °C eine lückenlose Mischkristallreihe. Zwischen den jeweiligen

Löslichkeiten und der Gitterkonstante besteht ein linearer Zusammenhang. Die Lösung ist nahezu ideal, somit können die Platinmetallgehalte der Mischkristallphasen anhand der Vegardschen Gerade hinreichend gut abgeschätzt werden (Abb.6).

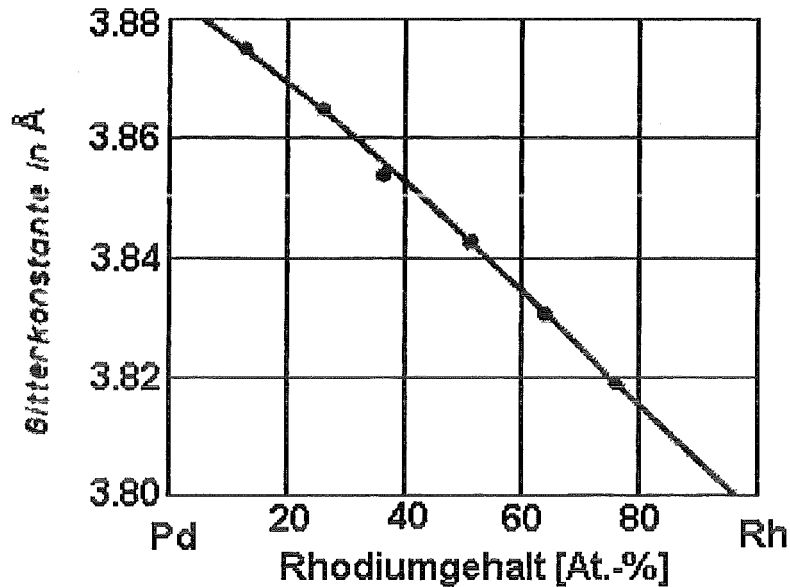


Abb.6: Zusammenhang von Gitterkonstante und Rhodiumlöslichkeit der  $\alpha$ - Mischkristallphase im System Pd - Rh (RAUB et al., 1959)

Unterhalb der kritischen Temperatur von ca. 850 °C entmischt das binäre System. Im Subsolidus bildet sich hierbei eine ausgedehnte Mischungslücke aus, die von RAUB et al. (1959) anhand röntgenographischer und mikroskopischer Methoden bestimmt werden konnte (Abb.7). Die kritische Temperatur der Mischungslücke wurde von RAUB et al. (1959) mit 845 ( $\pm 5$ ) °C angegeben.

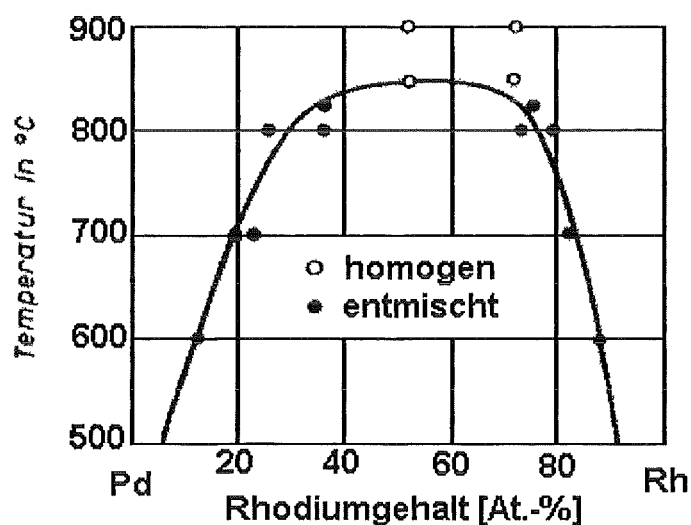


Abb.7: Die Mischungslücke im binäre System Palladium - Rhodium (RAUB et al., 1959)

Die binodale Entmischung im binären System Pd - Rh kann in guter Näherung anhand der Wechselwirkungsparameter  $W_{G1}$  und  $W_{G2}$ , den sogenannten Margules-Parametern (MARGULES, 1895 und THOMPSON, 1967), numerisch bestimmt werden.

Hierbei ergibt sich die Änderung der freien Enthalpie einer realen Mischung eines Systems ( $\Delta G^{\text{real}}$ ) aus der Differenz der realen freien Enthalpie ( $G^{\text{real}}$ ) und der freien Enthalpie der mechanischen Mischung ( $G^{\text{mech}}$ ). Diese Differenz entspricht der Summe aus der Änderung der freien Enthalpie der idealen Mischung ( $\Delta G^{\text{id}}$ ) und der Änderung der freien Exzeßenthalpie ( $\Delta G^{\text{ex}}$ ). Somit gilt:

$$\Delta G^{\text{real}} = G^{\text{real}} - G^{\text{mech}} = \Delta G^{\text{id}} + \Delta G^{\text{ex}} .$$

Die Änderung der freien Enthalpie idealer Mischungen ( $\Delta G^{\text{id}}$ ) sowie die Änderung der freien Exzeßenthalpie ( $\Delta G^{\text{ex}}$ ) definieren sich wie folgt:

$$\Delta G^{\text{id}} = RT (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$

$$\Delta G^{\text{ex}} = X_1 X_2 (W_{G1} X_2 + W_{G2} X_1).$$

Die Änderung der freien Enthalpie einer realen Mischung ( $\Delta G^{\text{real}}$ ) läßt sich über die Margules-Parameter  $W_{G1}$ ,  $W_{G2}$  durch den Ausdruck:

$$\Delta G^{\text{real}} = RT (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) + X_1 X_2 (W_{G1} X_2 + W_{G2} X_1) \text{ bestimmen.}$$

Die Margules-Parameter haben in erster Näherung die Bedeutung freier, molarer Exzeßenthalpien, die sich aus Enthalpie- und Entropie- Term zusammensetzen:

$$W_{G1} = W_{H1} - T W_{S1} ; \quad W_{G2} = W_{H2} - T W_{S2} .$$

Die Margules-Parameter erhält man nach Lösen der beiden linearen Gleichungen (THOMPSON, 1967):

$$\begin{aligned} RT \ln (1-X_1) + X_1^2 W_{G1} + 2 (1-X_1) X_1^2 (W_{G2} - W_{G1}) \\ = RT \ln (1-X_2) + X_2^2 W_{G1} + 2 (1-X_2) X_2^2 (W_{G2} - W_{G1}) \\ RT \ln X_1 + (1-X_1)^2 W_{G2} + 2 X_1 (1-X_1)^2 (W_{G1} - W_{G2}) \\ = RT \ln X_2 + (1-X_2)^2 W_{G2} + 2 X_2 (1-X_2)^2 (W_{G1} - W_{G2}) . \end{aligned}$$

Mit Hilfe des Computerprogramms BINARY (KAIPING, 1986), das den beschriebenen Algorithmus verwendet, wurde, unter der Voraussetzung linearer Temperaturabhängigkeit der Margulesparameter, die Binode berechnet. Die von RAUB et al. (1959) bestimmten Löslichkeiten dienen hierfür als Grundlage.

In Abb.8 werden die hier berechneten Löslichkeiten mit den Daten anderer Autoren verglichen. SHIELD & WILLIAMS (1987) bestimmten den Verlauf der Mischungslücke über elektrische Widerstandsmessungen, WOLVERTON et al. (1993) dagegen anhand der effektiven Cluster-Wechselwirkungen (ECI'S = effektive-cluster interactions). Den Berechnungen mit dem ECI-Algorithmus werden physikalische Eigenschaften (Bulk-Modulus, Scher-Modulus) zu Grunde gelegt.

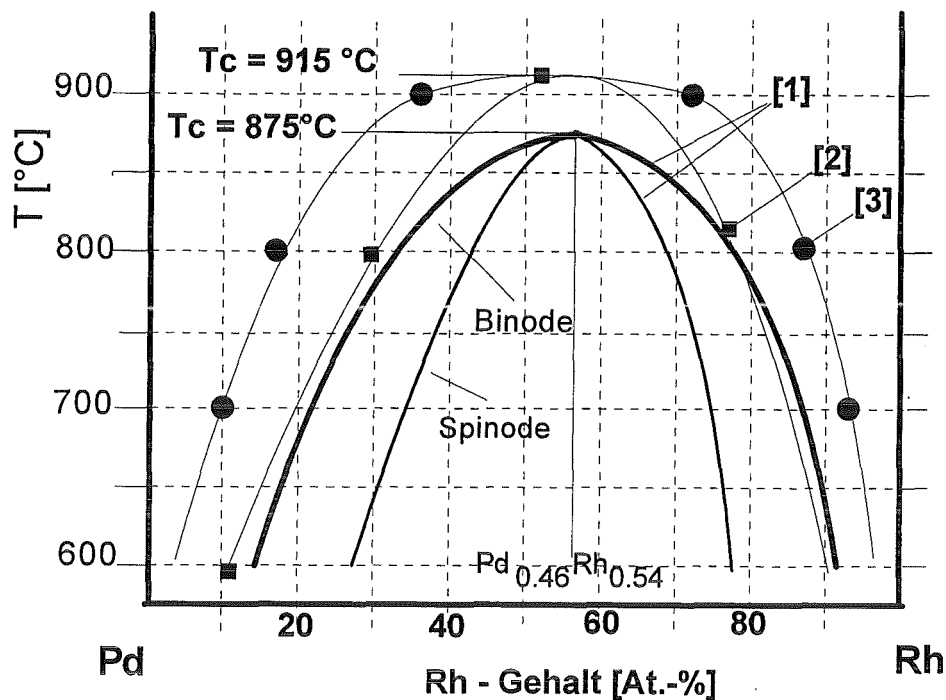


Abb.8: Die Entmischung im System Pd - Rh

- [1] Berechnung anhand der Margules-Parameter, ohne Verzerrung  
 [2] nach SHIELD & WILLIAMS (1987)  
 [3] WOLVERTON et al. (1993)

Die Entmischung im binären System beschreibt einen binodalen Verlauf. Die berechnete kritische Temperatur der Mischungslücke beträgt 875 °C. Die kritische Zusammensetzung kann mit 46 At.-% Pd, 54 At.-% Rh angegeben werden. Die spinodale Entmischung beschreibt hier den idealen, kohärenten, *strainfreien* Fall. Unter den realen Bedingungen der kondensierten Phasen unterscheiden sich die kritischen Parameter von Binode und Spinode um den Betrag, der die Verzerrungsenergie im Festkörper repräsentiert.

Die anhand der Margules-Wechselwirkungsparameter berechnete kritische Temperatur ist um ca. 25 °C höher als die experimentell von RAUB et al. (1959) ermittelte.

Von SHIELD & WILLIAMS (1987) wurde die kritische Temperatur des Solvus anhand elektrischer Widerstandsmessungen mit 915 °C angegeben. Der Rhodiumgehalt beträgt hierbei 52 At.-%. Die von SHIELD & WILLIAMS (1987) bestimmten kritischen Größen sind mit denen von WOLVERTON et al. (1993) nahezu identisch. Die anhand der effektiven Cluster-Wechselwirkungen berechnete Mischungslücke ist jedoch bei höheren Temperaturen (um 900 °C) deutlich ausgeprägter.

Die angegebenen kritischen Temperaturen der Autoren SHIELD & WILLIAMS (1987) und WOLVERTON et al. (1993) liegen mit 915 °C um ca. 70 ° höher als die von RAUB et al. (1959) ausschließlich anhand experimenteller Methoden bestimmte.

Die hier mittels Margules-Parameter berechnete kritische Temperatur liegt mit 875 °C zwischen den Werten der Autoren.

Experimentelle Daten zur Bestimmung des Verlaufs von Liquidus- und Soliduskurve im binären System Pd - Rh sind bislang nicht verfügbar. Diese können jedoch aus den Schmelzpunkten extrapoliert werden.

Aus diesem Grunde wurde hier das binäre System Pd - Rh mit Hilfe des Computer-Programms THERMO-CALC (SUNDMAN, 1992) über die freien Gibbs-Enthalpien der reinen Elemente unter der Annahme idealer Mischung berechnet (Abb.9).

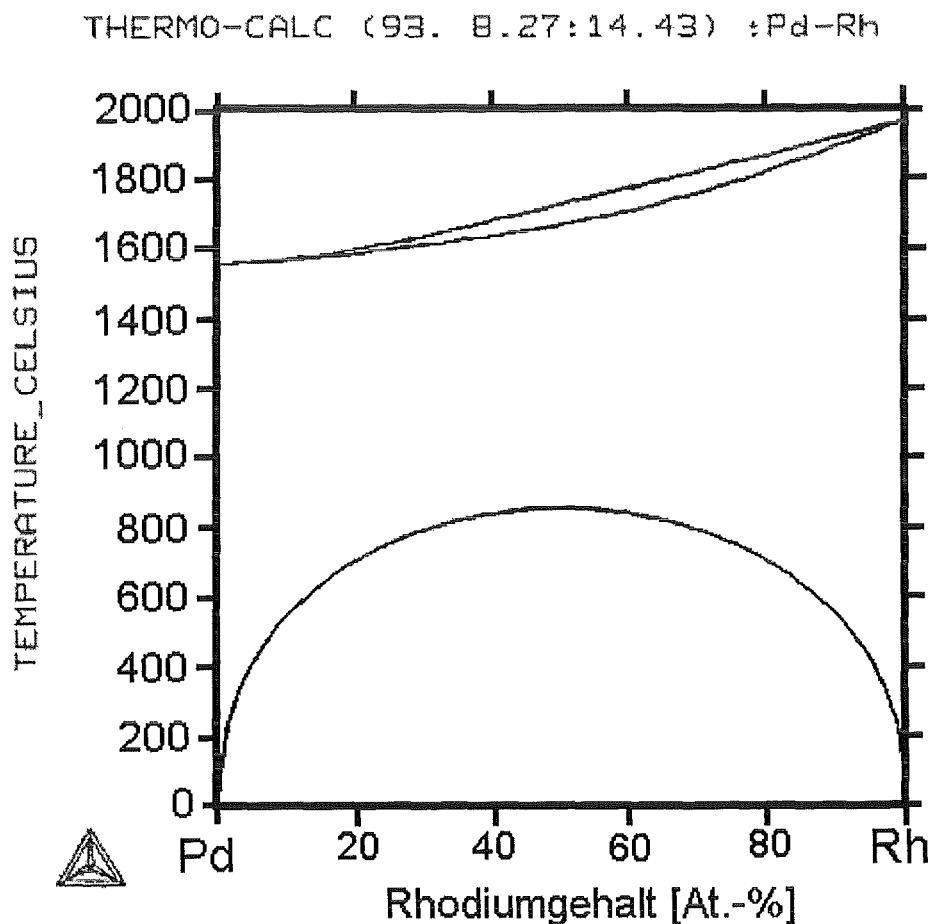


Abb.9: Das System Pd - Rh (berechnet anhand der freien Gibbs-Enthalpien)

Der mittels der Gibbs-Enthalpien bestimmte Solvus ist symmetrisch, die kritische Temperatur beträgt ca. 850 °C. Das 2-Phasengebiet zwischen der Liquidus- und der Soliduskurve ist schmal und linsenförmig.

Bei den Untersuchungen am ternären System Pd - Rh - Te ist im platinmetallreichen Zustandsbereich bei Temperaturen unterhalb 850 °C mit einer erheblichen Einflußnahme der ausgedehnten Mischungslücke zu rechnen. In dieser Arbeit wird die in diesem Zusammenhang entmischte, rhodiumreiche Phase als  $\alpha_1$  und die entmischte, palladiumreiche Phase als  $\alpha_2$  bezeichnet.

### 3.3 Das System Rhodium - Tellur

Das Zustandsdiagramm des binären Systems Rh - Te wurde zuletzt von DING et al. (1990) im Zustandsbereich von 0-64 At.-% Te zwischen 500 und 1250 °C mittels metallographischer Methoden, Röntgenbeugung, Elektronenstrahlmikrosonde und Thermoanalyse untersucht (Abb.10). In der Arbeit von KJEKSHUS et al. (1978) wird der Zustandsbereich von 66-74 At.-% Te beschrieben.

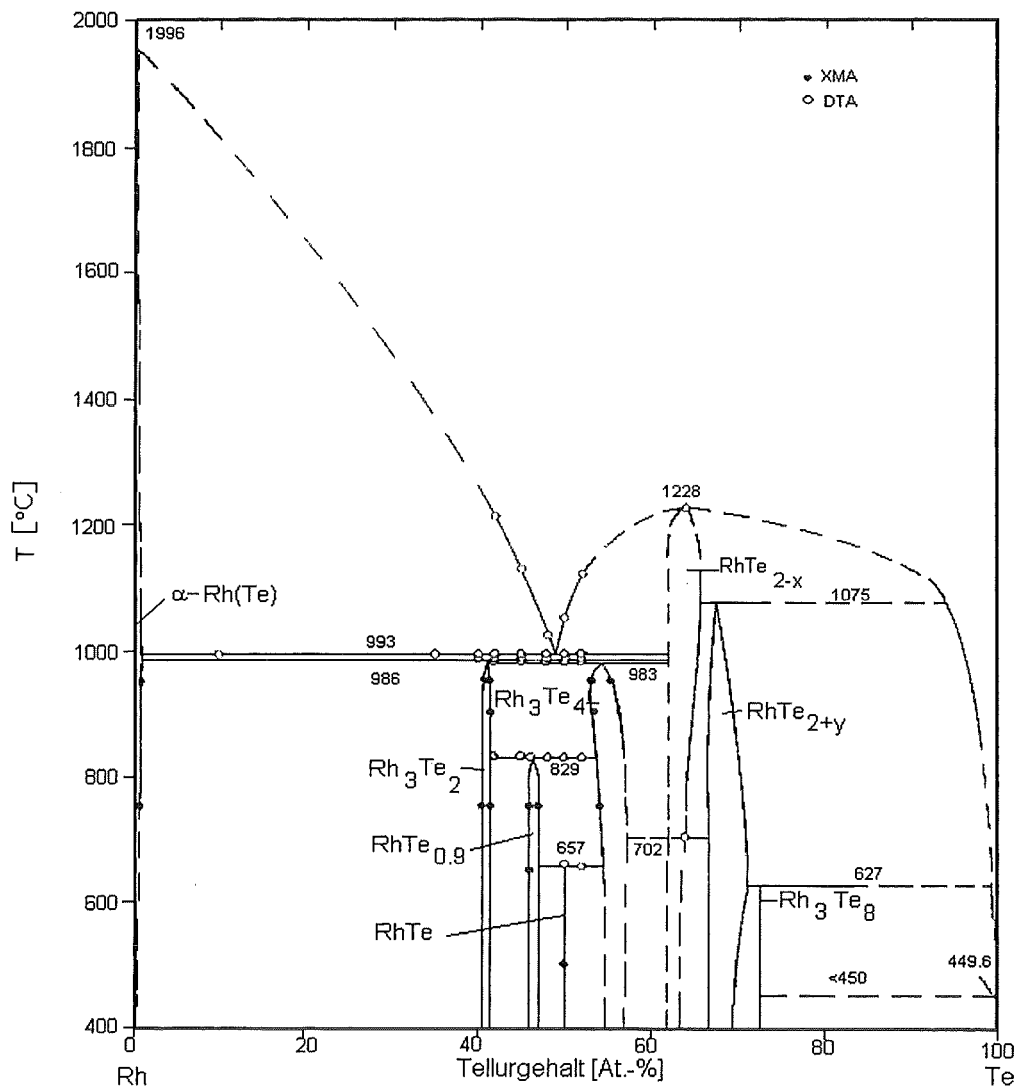


Abb.10: Das binäre System Rhodium-Tellur nach DING et al. (1990)



Das Zustandsdiagramm des binären Systems Rh - Te kann im rhodiumreichen Zustandsbereich durch das eutektische System Rh -  $\text{RhTe}_{2-x}$  beschrieben werden. Die eutektische Temperatur beträgt  $993\text{ }^{\circ}\text{C}$ , die eutektische Zusammensetzung  $51\text{ At.-% Rh}$  und  $49\text{ At.-% Te}$ . Die maximale Tellur-Löslichkeit im metallischen Rhodium beträgt zwischen  $983$  und  $993\text{ }^{\circ}\text{C}$  weniger als  $1\text{ At.-%}$ . Die Gitterkonstante  $a$  des Metalls vergrößert sich durch die Substitution geringfügig von  $3.8031(2)$  auf  $3.805(1)\text{ \AA}$ .

Die dimorphe Verbindung  $\text{RhTe}_{2-x}$  schmilzt kongruent bei  $1228\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die rhodiumreichste Phase  $\text{Rh}_3\text{Te}_2$  zerfällt oberhalb  $986\text{ }^{\circ}\text{C}$  in  $\beta\text{-RhTe}_{2-x}$  und  $\alpha\text{-Rh}(\text{Te})$ . Die von DING et al. gefundene Phase  $\text{RhTe}_{0.87}$ , auch als  $\text{RhTe}_{1-y}$  bezeichnet, zersetzt sich bei  $829\text{ }^{\circ}\text{C}$  in die Phasen  $\text{Rh}_3\text{Te}_2$  und  $\text{Rh}_3\text{Te}_4$ . Das Röntgenspektrum von  $\text{RhTe}_{0.87}$  ist bislang nicht zu indizieren.

Die hexagonale Phase  $\text{RhTe}$  ist bis  $657\text{ }^{\circ}\text{C}$  stabil. Darüber zerfällt sie in  $\text{RhTe}_{0.87}$  und  $\text{Rh}_3\text{Te}_4$ . Das Tellurid  $\text{Rh}_3\text{Te}_4$  zersetzt sich oberhalb  $983\text{ }^{\circ}\text{C}$  in die Phasen  $\text{Rh}_3\text{Te}_2$  und  $\beta\text{-RhTe}_{2-x}$ . Die Verbindungen  $\text{RhTe}_{2+y}$  und  $\text{Rh}_3\text{Te}_8$  zerfallen bei  $1075$  bzw.  $627\text{ }^{\circ}\text{C}$  peritektisch in  $\beta\text{-RhTe}_{2-x}$  und Schmelze bzw.  $\text{RhTe}_{2+y}$  und Schmelze.

Nach KLEYKAMP (1994) wird für die Verbindung  $\text{RhTe}_{2-x}$  mit  $x$  bis zu  $0.7$  eine wesentlich größere Phasenbreite angenommen, so daß das Tellurid  $\text{Rh}_3\text{Te}_4$  als eigenständige Verbindung nicht existent ist. Das Tellurid  $\text{RhTe}$  ist nicht stöchiometrisch und kann bis zu  $53\text{ At.-% Te}$  lösen. Die Verbindung  $\text{Rh}_3\text{Te}_2$  zerfällt bei  $480\text{ }^{\circ}\text{C}$  in  $\alpha\text{-Rh}(\text{Te})$  und  $\text{RhTe}_{1-y}$  (Abb.11).

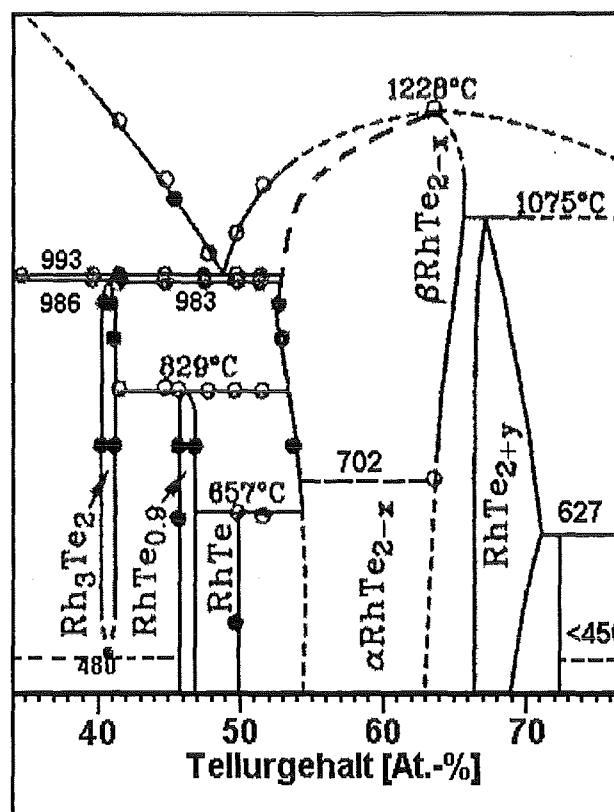


Abb.11: Das System Rh - Te modifiziert nach KLEYKAMP (1994)

In dieser Arbeit werden die Änderungen nach KLEYKAMP (1994) berücksichtigt.

Bei Temperaturen oberhalb 1000 °C treten im platinmetallreichen Teil des Systems ausschließlich die Phasen  $\alpha$  und Schmelze auf.

Unterhalb der eutektischen Temperatur kann eine Mischkristallbildung der Telluride  $\text{Rh}_3\text{Te}_2$ ,  $\text{RhTe}_{0.87}$ ,  $\text{RhTe}$ ,  $\text{RhTe}_{2-x}$  und  $\text{RhTe}_{2+y}$  mit Palladium erwartet werden.

#### 3.4 Das System Palladium - Tellur

Das System Palladium-Tellur war bislang Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Der Arbeit von KELM et al. (1990) gilt hier besonderes Augenmerk. Sie beschreibt das Zustandsdiagramm von 0-28 At.-% Te (Abb.12). Von CHATTOPADHYAY et al. (1986) wurde das binäre System im Zustandsbereich von 0-50 At.-% Te untersucht, während sich IPSEY und SCHUSTER (1986) dem Zustandsbereich von 20-100 At.-% Tellur zuwandten. OKAMOTO (1992) faßt die Ergebnisse aller Autoren zusammen (Abb.13).

Das Zustandsdiagramm des binären Systems Pd - Te läßt sich im Zustandsbereich von 0-30 At.-% Te durch das eutektische System aus  $\alpha$ -Pd(Te) und  $\delta''$ -Pd<sub>3</sub>Te<sub>3</sub> beschreiben. Die eutektische Temperatur beträgt 773 °C bei einem Gehalt von 23 At.-% Te.

Von KELM et al. (1990) wurde der Verlauf von Solidus und Liquidus im Bereich bis 30 At.-% Te erstmals genau bestimmt. Auffällig ist hier der retrograde Verlauf der Soliduskurve zwischen 1000 und 1200 °C sowie der, im Gegensatz zum System Rh - Te, sehr breite Löslichkeitsbereich der  $\alpha$ -Mischkristallphase.

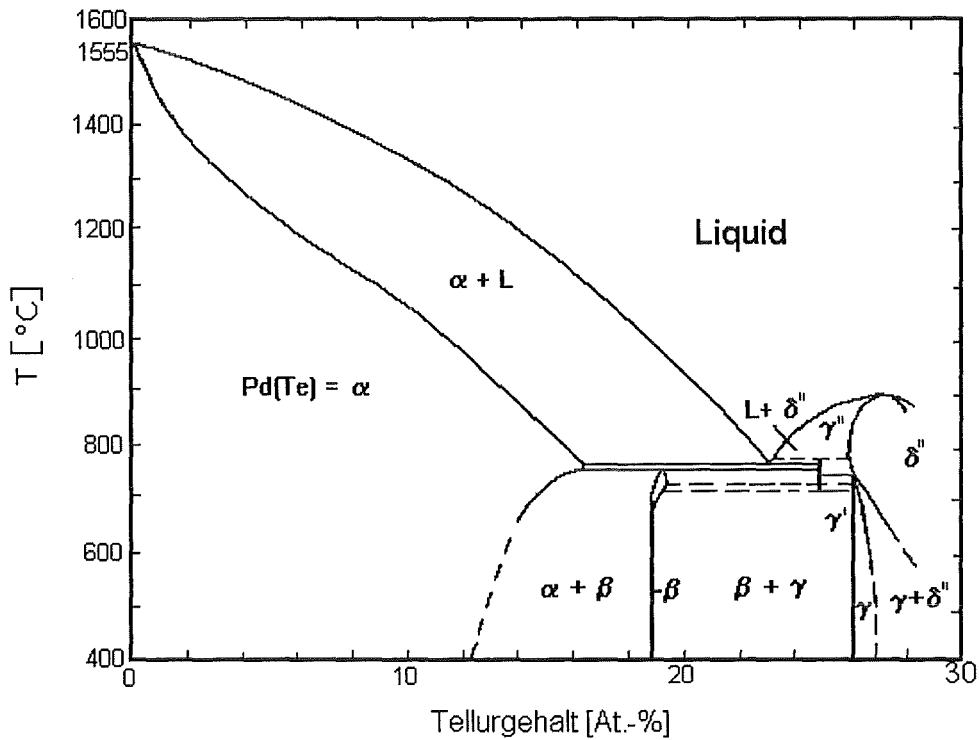
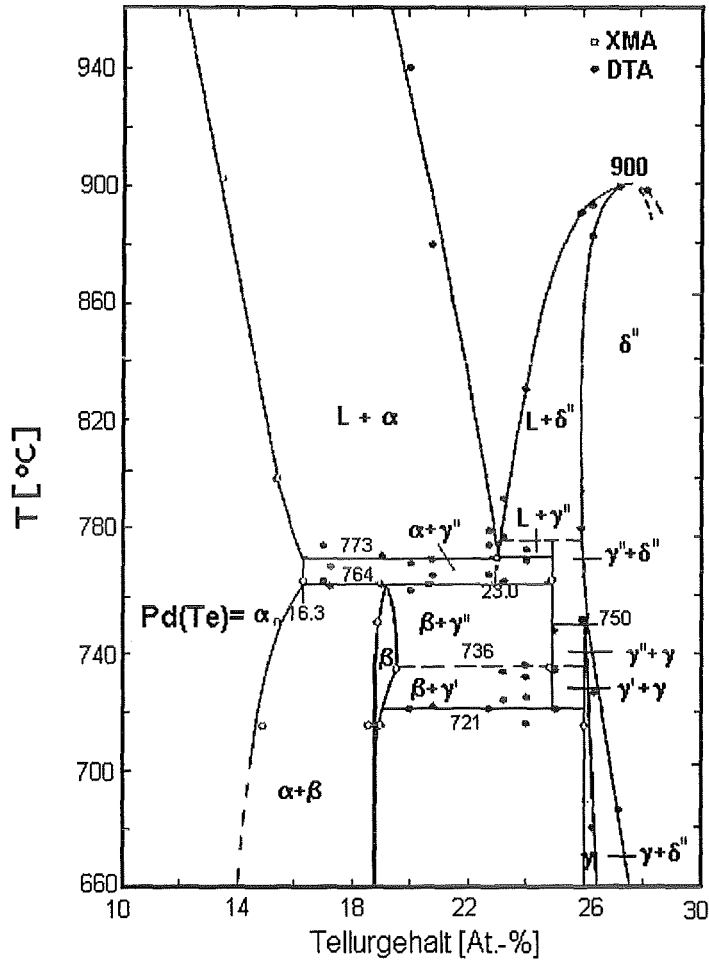


Abb.12: Das System Palladium-Tellur von 0 - 28 At.-% Tellur (KELM et al., 1990)

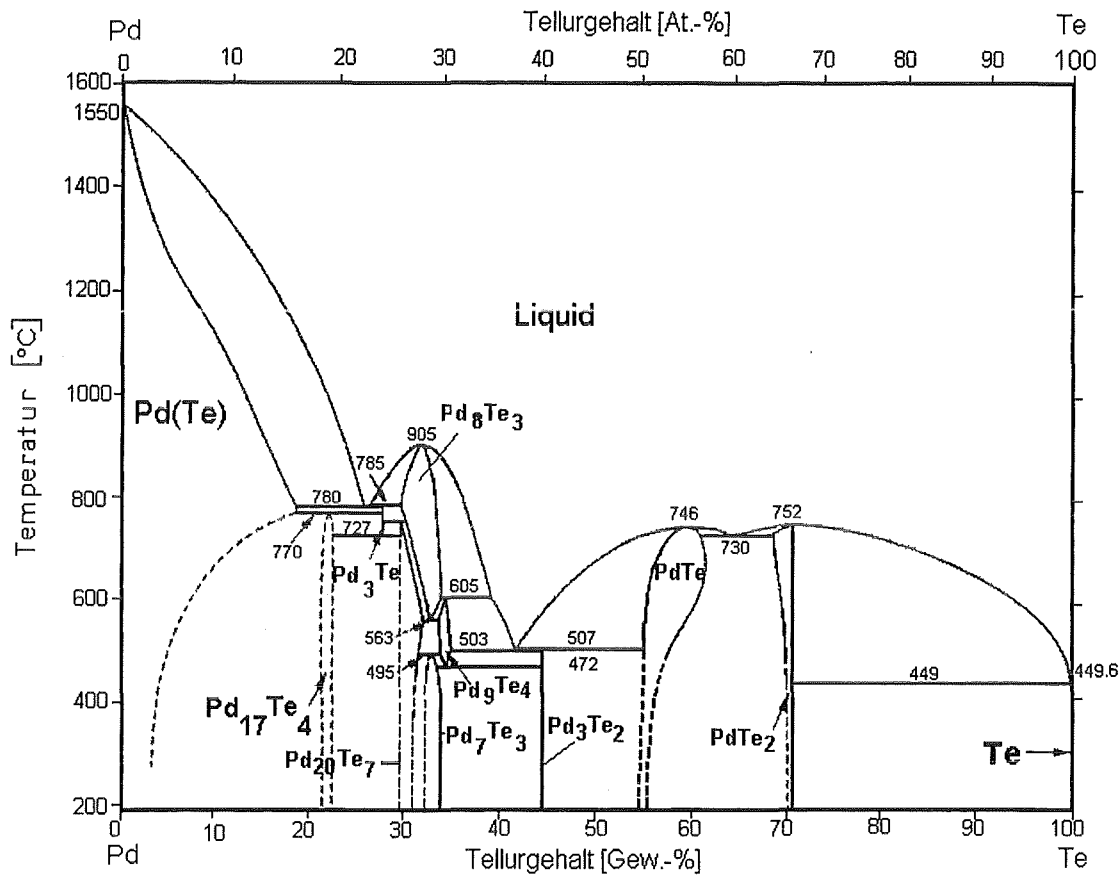


Abb.13: Das System Palladium-Tellur (OKAMOTO, 1992)

Die maximale Tellurlöslichkeit der Mischkristallphase  $\alpha$ -Pd(Te) beträgt bei 770 °C 16.3 At.-%. Die Gitterkonstante  $a$  der Phase ändert sich in erster Näherung linear als Funktion des Te-Gehalts und steigt um 0.0045 Å pro At.-% gelöstem Tellur.

Bei genauer Untersuchung der Mischbarkeit von Te in Pd ist jedoch eine deutliche Abweichung zu dem Verhalten idealer Lösungen festzustellen. So kann bis zu einer Löslichkeit von 12 At.-% Te im  $\alpha$ -Mischkristall ein negatives Exzeßvolumen bestimmt werden (Abb.14). Nach einem Mischungsmodell - *misfit energy model* - nach CHRISTIAN (1981), siehe auch KROLL et al. (1995), können unter Einbeziehung der elastischen Stoffkonstanten wie Scher-Modulus und Bulk-Modulus, die Exzeßvolumina quantifiziert werden.

Alternativ ist das Exzeßvolumen auch anhand der Margules-Parameter aus experimentellen Löslichkeitsdaten bestimmbar.

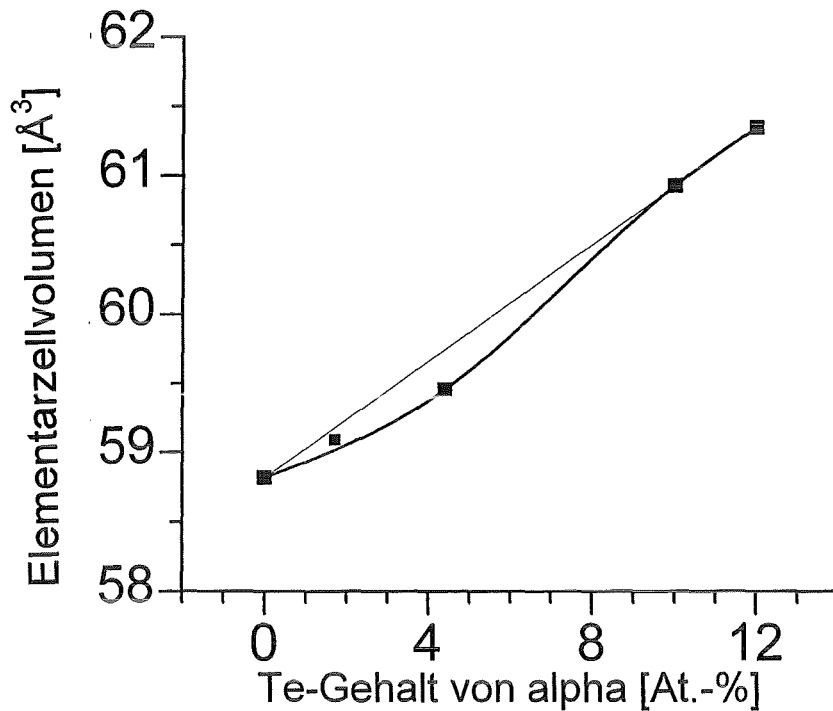


Abb.14: Das negative Exzeßvolumen im Lösungsverhalten von Te in Pd im Vergleich zum Verhalten der idealen Lösung

Das Exzeßvolumen der Phase  $\alpha$ -Pd(Te) bis 12 At.-% Te kann mit Hilfe des Lösungsmodells nach CHRISTIAN (1981) mit  $-0.0002$  J/bar entsprechend  $-0.013$  Å<sup>3</sup> angegeben werden. Mittels der Margules-Parameter wird mit  $-0.0022(20)$  J/bar ( $= -0.15(10)$  Å<sup>3</sup>) ein größeres, negatives Exzeßvolumen bestimmt. Aufgrund der geringen Anzahl an Meßdaten sind jedoch die berechneten Fehlerbreiten groß.

Im binären System Pd - Te sind im Subsolidus des Te-armen Bereiches bis 30 At.-%Te drei verschiedene Palladiumtelluride stabil.

Die Pd-reichste Verbindung Pd<sub>17</sub>Te<sub>4</sub> (KELM et al., 1990) löst 19 At.-% Te und zerfällt bei 764 °C in die Phasen  $\alpha$ -Pd(Te) und  $\gamma'$ -Pd<sub>3</sub>Te. Die Phase Pd<sub>3</sub>Te ist dimorph. Die Modifikation  $\gamma'$  ist bei Temperaturen unterhalb 736 °C stabil und zerfällt unter 721 °C in die Telluride Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub> ( $\gamma$ , 26 At.-% Te) und Pd<sub>17</sub>Te<sub>4</sub> ( $\beta$ ). Die Verbindung Pd<sub>8</sub>Te<sub>3</sub> (Pd<sub>3-x</sub>Te) löst 27.5 At.-% Te und schmilzt kongruent bei 905 °C.

Das Zustandsdiagramm läßt sich bei mittleren Tellurgehalten (33-50 At.-% Te) durch das eutektische System aus den beiden kongruent schmelzenden Phasen  $\delta''$ -Pd<sub>8</sub>Te<sub>3</sub> sowie PdTe beschreiben. Aus diesen Verbindungen entstehen peritektisch die Telluride Pd<sub>9</sub>Te<sub>4</sub> und Pd<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>. Diese liegen am eutektischen Punkt (503 °C, 37 At.-% Tellur) nebeneinander vor.

In diesem Zustandsbereich lassen sich drei Verbindungen unterscheiden:

Die Verbindung  $\text{Pd}_7\text{Te}_3$  ( $\text{Pd}_{2.5}\text{Te}$ ) zersetzt sich oberhalb  $495\text{ °C}$  in die Telluride  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$  ( $\gamma$ ) und  $\text{Pd}_9\text{Te}_4$ . Die Phase  $\text{Pd}_3\text{Te}_2$  zerfällt bei  $507\text{ °C}$  peritektisch in die Verbindung  $\text{PdTe}$  und in Schmelze.

Bei Tellurgehalten über 50 At.% sind die Telluride  $\text{PdTe}$  und  $\text{PdTe}_2$  existent.

Die bei  $746$  bzw.  $752\text{ °C}$  kongruent schmelzenden, binären Verbindungen  $\text{PdTe}$  und  $\text{PdTe}_2$  bilden ein eutektisches System. Die eutektische Temperatur beträgt  $730\text{ °C}$  bei einem Gehalt von 60 At.-% Te.

Das Lösungsverhalten von Tellur in den Platinmetallen Rh und Pd ist signifikant verschieden.

Während Rhodium nur weniger als 1 At.-% Te lösen kann, ist die Tellurlöslichkeit in Palladium mit ca. 16 At.-% außerordentlich hoch.

Die Phasenfeldaufteilung im Zustandsdiagramm des ternären Systems Pd - Rh - Te wird durch das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten maßgebend beeinflusst.

## 4. Experimente

In diesem Kapitel wird der experimentelle Rahmen der durchgeführten Untersuchungen aufgezeigt. Die Herstellung geeigneter Proben für die Untersuchungen am ternären System Pd - Rh - Te ist Gegenstand von Kap. 4.1. In Kap. 4.2 werden die angewandten analytischen Methoden vorgestellt.

### 4.1 Probenherstellung

Im folgenden wird die Herstellung von Proben für die Untersuchung des ternären Systems Pd - Rh - Te beschrieben.

#### 4.1.1 Probenvorbereitung

Die Metallpulver von Palladium, Rhodium und Tellur (Tab.5) werden mit einer Analysenwaage stöchiometrisch mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.1$  mg eingewogen. Anschließend werden die Pulvergemische mittels eines Hartmetallpresswerkzeugs in Kombination mit einer hydraulischen Presse (Paul-Otto WEBER) unter einer Stempelauflagekraft von 20 kN (Preßdruck = 707 MPa = 7.07 kbar) tablettiert.

Die Tabletten (3-5 g) werden zur Legierungsbildung in einem Lichtbogenofen (BÜHLER) bei Temperaturen um 3000 °C geschmolzen (Abb.15). Dieses Verfahren führt zu einer Homogenisierung der Proben, was für ein rasches Einstellen der späteren thermodynamischen Gleichgewichtslage unter Auslagerungsbedingungen notwendig ist.

Es birgt jedoch die Gefahr des Abdampfens merklicher Mengen an Tellur. Tellur schmilzt bereits bei 449.5 °C und zeigt schon ab 1000 °C einen merklichen Dampfdruck. Proben mit Tellurgehalten größer 20 At.-% werden aus diesem Grunde nicht im Lichtbogen geschmolzen.

Diese Proben werden zur Legierungsbildung alternativ in Kieselglasampullen bei Temperaturen zwischen 1100 und 1200 °C aufgeschmolzen.

Aufgrund der erheblichen Tellurfugazität von 1 bis 5 bar besteht hierbei jedoch durch explosionsartiges Zerplatzen des Reaktors die Gefahr eines Totalverlusts von Probe bzw. des Experimentators.

Tab.5: Die verwendeten Chemikalien

Zur Synthese		
Substanz	Reinheit	Hersteller
Pd-Pulver	99 %	Heraeus
Rh-Pulver, 50-100 mesh	99 %	Heraeus
Te-Pulver, 200 mesh	99.9 %	Ventron
Argon 6.0	99.9999 %	L'Air Liquid, Alphagaz
SiO <sub>2</sub> -Glasrohr, 6 und 10 mm	99.98 %	Heraeus
Zum Laborgebrauch		
Ethanol	p.a.	Roth
Aceton	p.a.	Merck
Flüssigstickstoff	p.a.	Messer-Griesheim
Sauerstoff 4.5	99.995 %	AGA
Wasserstoff 6.0	99.9999 %	Messer-Griesheim

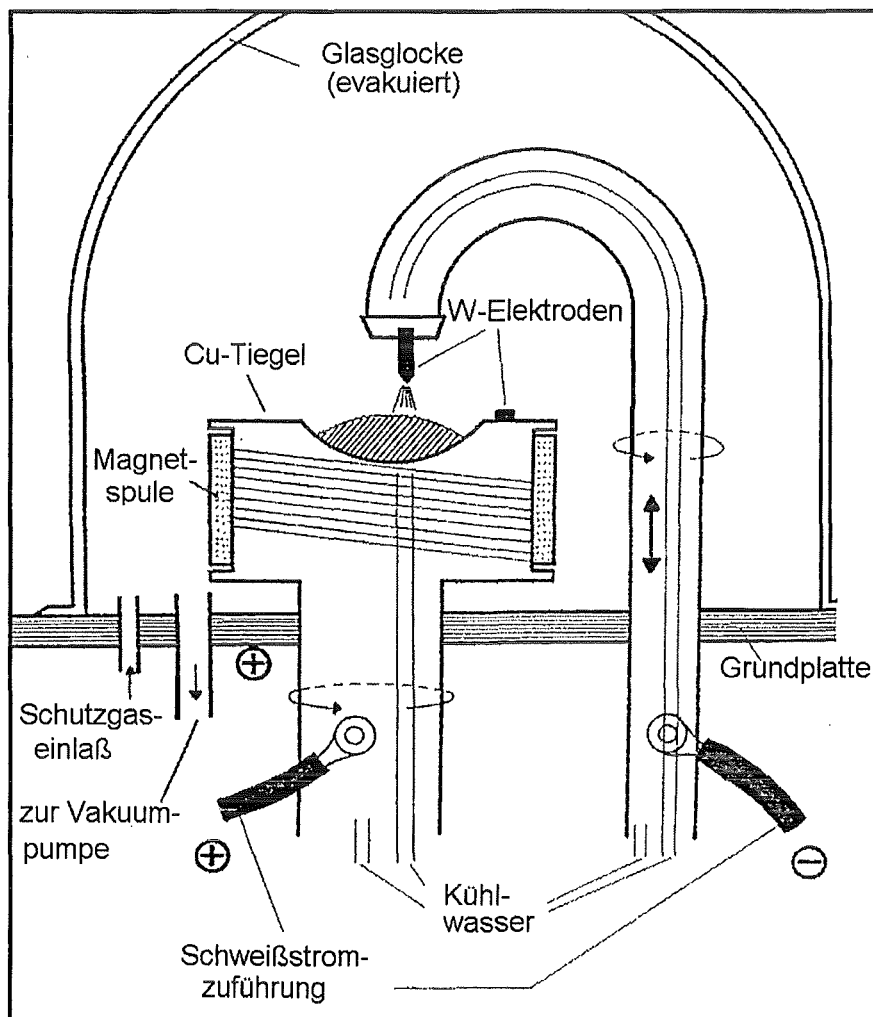


Abb.15: Schematischer Aufbau eines Lichtbogenofens



Der Lichtbogenofen besitzt einen vakuumdichten Ofenraum mit schwenkbarer und vertikal beweglicher Wolframkathode. Mehrere Schmelztiegel (Kupfer) sind drehbar angeordnet und dienen als Anoden. Kathode und Anoden sind wassergekühlt, um ein Verschweißen mit der Probe zu verhindern. Der Lichtbogen wird durch Kontakt mit der Wolframelektrode gezündet und auf die einzelnen Proben geführt. Diese beginnen zu schmelzen und in sich selbst zu rotieren, wodurch eine gute Durchmischung der legierten Komponenten gewährleistet wird. Mit steigenden Tellurgehalten schäumen die Probenkörper jedoch auf und entgasen. Hierbei kann Probenmaterial den Kupfertiegel verlassen. Die Massenverluste, durch die Behandlung mit dem Lichtbogen, belaufen sich im Mittel um 0.5 bis 3 Gew.-% der Gesamteinwaage.

Nach dem Schmelzen zur Legierungsbildung werden die Proben mit einer für diese Anwendung speziell ausgelegten Schwingmühle der Fa. RETSCH (MM-2) pulverisiert. Die Schwingmühle ermöglicht ein Zermahlen unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff (-193 °C). Die Reduzierung der Duktilität der Edelmetalle und deren Legierungen beim Mahlvorgang ist notwendig, um ein hinreichend homogenes Pulver für die anschließende Wärmebehandlung bzw. für röntgenographische Untersuchungen zu erhalten.

Bei Proben mit hohen Palladium- und geringen Tellurgehalten kann trotz der Kühlung beim Zermahlen die Ausbildung von Plättchen nicht vollkommen unterbunden werden.

Das anschließende Auslagern der Proben bei Temperaturen von 750 und 1150 °C muß im geschlossenen System unter Vakuum oder in Argon-Atmosphäre erfolgen. Im offenen System würde Tellur inkongruent verdampfen, die Metalle, vorrangig Rhodium, würden oxidieren. Für das Auslagern im geschlossenen System wurde ein Abschmelzstand für Kieselglasampullen entwickelt, der es ermöglicht, Ampullen beliebig oft mit Argon zu spülen und zu evakuieren, bis ausreichend gute Konditionen vorherrschen (Abb.16).

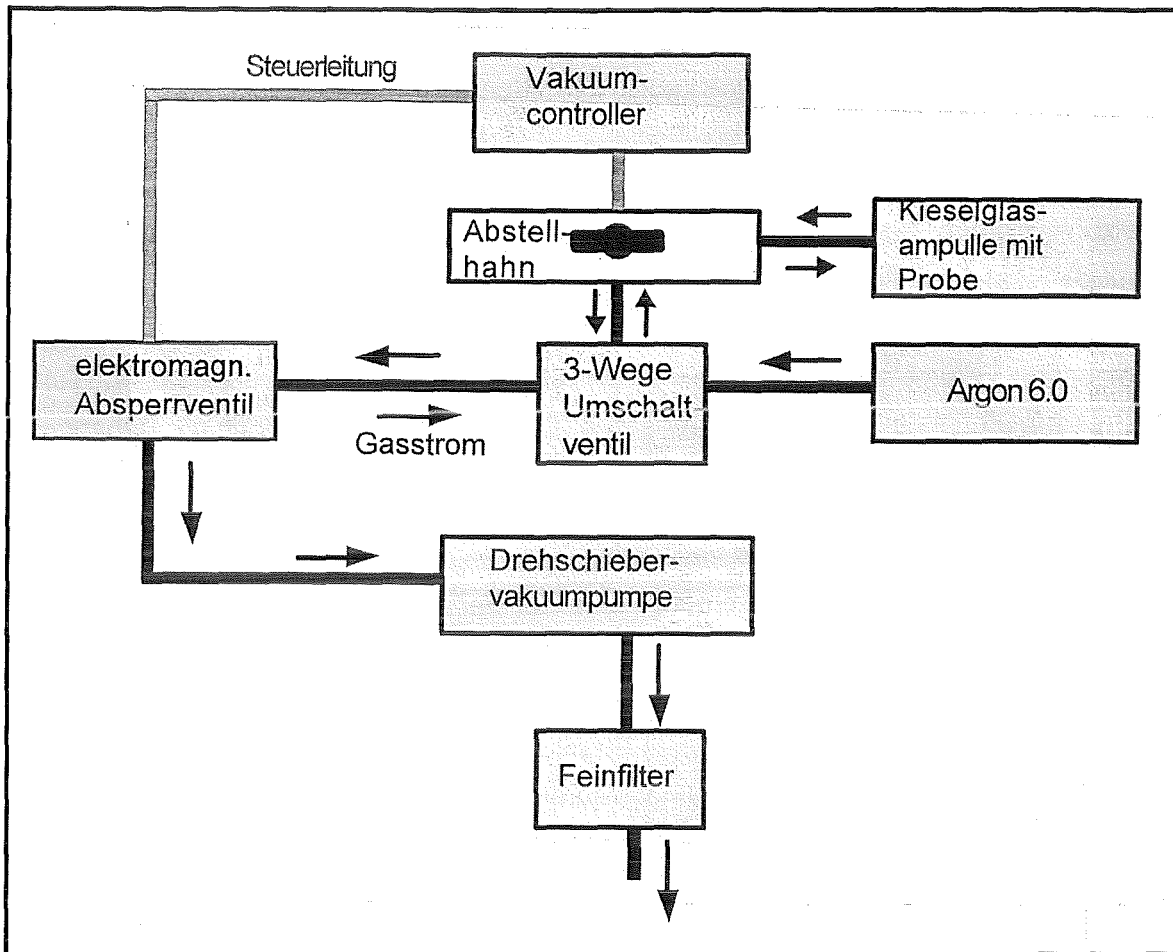


Abb. 16: Flußdiagramm des Abschmelzstandes zum Tempern von Proben in Kieselglasampullen unter definierter Schutzgasatmosphäre

Die Kieselglasampullen werden mit den tablettierten Proben gefüllt, mit Abschmelzstellen versehen, an die Apparatur angeschlossen und evakuiert. Nach Erreichen eines variabel einstellbaren Druckes, hier 1 mbar, schließt das elektromagnetische Absperrventil. Über das 3-Wege-Umschaltventil wird die Ampulle mit Schutzgas gefüllt und anschließend erneut evakuiert. Nach 5 bis 10 Zyklen werden die Ampullen abgeschmolzen.

#### 4.1.2 Wärmebehandlung

Die Wärmebehandlung der eingeschmolzenen Proben erfolgt in einem vertikalen Rohrfen der Fa. PYROX (B130). Dieser kann im Dauerbetrieb bei Temperaturen bis zu 1850 °C betrieben werden (Abb. 17).

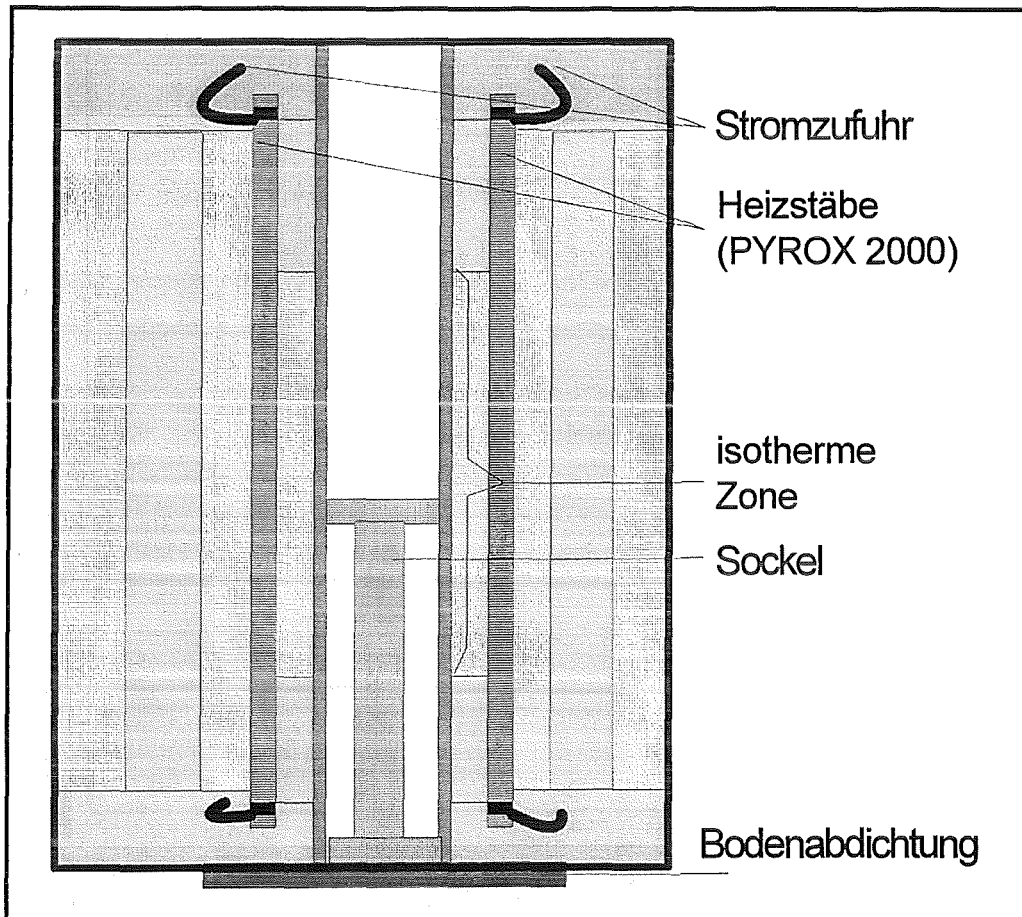


Abb.17: Vertikaler Rohrofen (PYROX B130) mit eingelassenem Boden (Maßstab 1:10)

Die Heizelemente des Ofens (PYROX 2000) bestehen aus einem oxidischen Gemisch von Chromoxid und Lanthanoxid und zeigen die für Oxide seltene Eigenschaft sowohl äußerst warmfest (Schmelzpunkt = 2.500 °C), als auch bereits bei Raumtemperatur elektrisch leitfähig zu sein. Zur besseren Beschickung des vertikalen Rohrofens wurde im Bereich der isothermen Zone ein Zwischenboden eingelassen. Das untere Ende des Arbeitsrohres wurde abgedichtet, um Kamineffekte auszuschließen.

Die Temperaturregelung des Rohrofens erfolgt durch einen mikroprozessorgesteuerten Programmregler der Fa. WEST (2050). Trotz der enormen thermischen Kapazität des großen Rohrofens erfolgt eine Temperaturänderung rasch und ohne den Sollwert zu überschreiten.

Der Ofen wurde zur Beschickung mit einem speziellen Synthesetiegel ausgestattet (Abb.18).

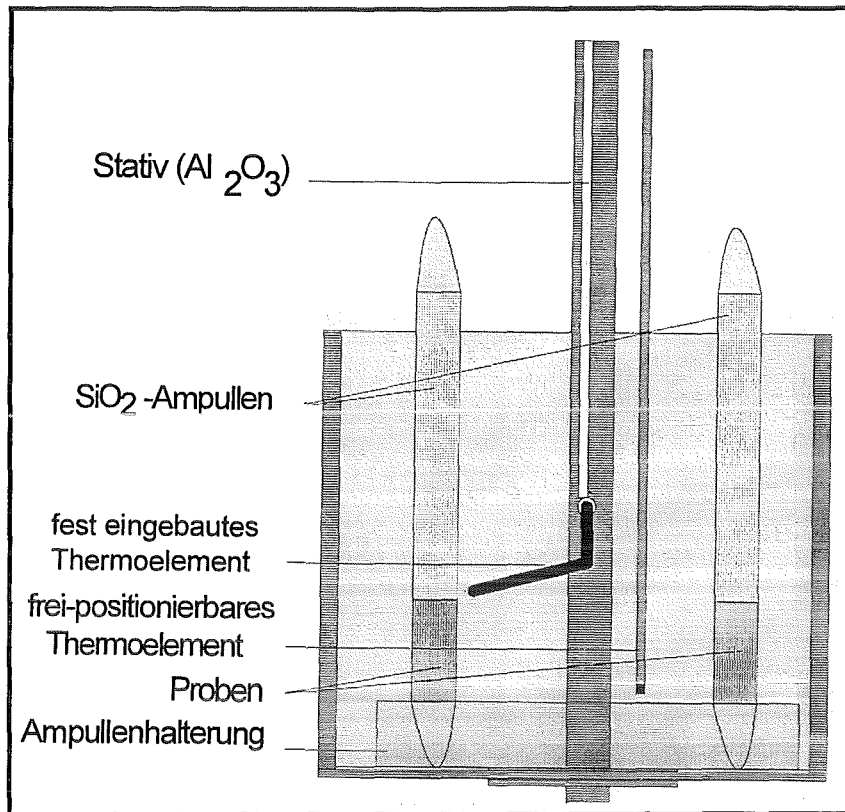


Abb.18: Synthesetiegel mit Ampullen und Thermoelementen

Mittels Stativ wird der Synthesetiegel zusammen mit den eingeschmolzenen Proben und dem fest eingebautes Thermoelement in den Rohrofen eingeführt. Die Anordnung der Thermoelemente ermöglicht eine exakte Bestimmung der Auslagerungstemperatur.

Die Dauer der Wärmebehandlung reicht von 3 bis 240 Tagen und richtet sich nach der Probenstöchiometrie, insbesondere dem Gehalt an Tellur und der Auslagerungstemperatur. Alle 2 bis 4 Tage werden die Syntheseampullen auf Rekristallisation sowie Rißbildungen kontrolliert und gegebenenfalls erneuert. Ein hoher Tellurdampfdruck reduziert die Standzeit der Ampullen erheblich.

Die Proben werden nach Beendigung der Wärmebehandlung in Wasser abgeschreckt.

### 4.1.3 Probenauswahl

Die Stöchiometrien der zur Untersuchung des ternären Systems hergestellten Proben können den Tab.30 bis 36 (Anhang D) entnommen werden.

Anhand der Proben soll das Phasengeschehen im platinmetallreichen Zustandsbereich vollkommen aufgeklärt werden. Dazu wird zunächst versucht, durch die geeignete Wahl der Probenlagen, Mehrphasenfelder zu lokalisieren. Die Untersuchung der angrenzenden Phasenfelder erfolgt im Anschluß.

## 4.2 Analytik

Die in dieser Arbeit für die Untersuchungen am Ternärsystem hergestellten Proben wurden qualitativ mit metallographischen Methoden wie Auflichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Zur Aufklärung des Phasenbestands wurden als röntgenographische Verfahren die Röntgenbeugung an Kristallpulvern (XRD) mittels Röntgendiffraktometer und Pulver-Guinierkammer angewandt. Zur quantitativen Phasenanalyse fand die wellenlängendispersive Methode der Elektronenstrahlmikrosondenanalyse (EMPA) Anwendung. Thermoanalytische Methoden wie DTA, TGA, DSC, Dilatometrie (Netzsch STA 409) wurden eingesetzt, um das thermische Verhalten von Phasen und Phasenräumen im Ternärsystem zu bestimmen. Das Verfeinern bzw. Aufklären von Kristallstrukturen erfolgte mit der Rietveld-Methode. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, Jeol 2000FX) wurde angewandt, um Entmischungen im submikroskopischen Bereich sowie Merkmale der Realstruktur wie Clusterbildung, Versetzungen und Zwillingsbildung aufzuklären.

### 4.2.1 Probenvorbereitung

Die erfolgreiche Anwendung der Analysenmethoden mittels Auflichtmikroskop und Elektronenstrahlmikrosonde setzt Probenanschliffe von hoher Qualität voraus.

Zur Präparation der sehr weichen, duktilen und durch abdampfendes Tellur stark porösen Proben werden diese zunächst zersägt (Isomet, Fa. Buehler) und im Vakuum in Epoxidharz (Epofix, Fa. Struers) eingebettet. Mit Schleifpapier (800 grit) müssen die Proben solange facettenfrei angeschliffen werden, bis keine Sägespuren mehr zu erkennen sind. Das anschließende Bearbeiten der Proben mit feinem Schleifpapier (1200 grit und feiner) kann erst beendet werden, wenn Kratzspuren des vorherigen Schleifvorgangs nicht mehr vorhanden sind und die Korngrenzen des Gefüges sichtbar werden.

Die Proben werden nach dem Schleifvorgang nacheinander mit Diamantpasten der Korngrößenfraktionen 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  und 0.25  $\mu\text{m}$  poliert.

Die Anschliffe sind nach Beendigung der einzelnen Polierschritte im Ultraschallbad zu reinigen. Zu langes Polieren führt zu Reliefbildungen. Phasen mit geringerer Schleifhärte werden stärker abgetragen. Dies beeinträchtigt die Qualität der anschließenden Phasenanalyse. Auf ein Ätzen der Anschliffe wurde verzichtet.

### 4.2.2 Auflichtmikroskopie

Die Auflichtmikroskopie erweist sich für eine schnelle qualitative Bewertung der hier hergestellten Glühpoben als unverzichtbar. In dieser Arbeit wurden Mikroskope der Firmen Leitz (Orthoplan), Zeiss und Reichert - Jung (MeF3) verwendet. Die jeweiligen Phasen der Proben können im Anschliff unterschieden werden. Die Mengenanteile sind abzuschätzen.

Die Untersuchung der Phasen nach Reflexionsvermögen, Aggregatformen, Porenräumen, Schleifhärten, Saumbildungen sowie der Bildung oxidischer Fremdphasen bildet die Grundlage für die Interpretation der mittels Röntgenbeugung (XRD) und Elektronenstrahlmikrosonde (EMPA) erzeugten Analysendaten.

### 4.2.3 Röntgenbeugung (XRD)

In dieser Arbeit wurde die Methode der Röntgenbeugung an kristallinen Pulvern (XRD) zur qualitativen Phasenanalyse angewandt. Die röntgenographischen Untersuchungen wurden mit einem computergesteuerten Röntgendiffraktometer der Fa. Siemens (D5000) sowie einer Guinier-Kammer der Fa. Huber (System 600) durchgeführt (Tab.6, Tab.7). Beide Geräte werden mit Feinfokusröntgenröhren (FF 60/04 Cu) sowie Primärpräzisions-monochromatoren (Huber 611, Quarz) betrieben. Die Auswertung der mit dem Röntgendiffraktometer D5000 erzeugten Daten erfolgte mit dem Software-Paket DIFFRAC AT V3.2 (Fa. Siemens), alternativ mit dem Programm GUF1 3.02 (DINNEBIER, 1993).

Die in der Guinierkamera belichteten Röntgenfilme (KODAK SB 392) wurden mit dem elektronischen Filmablesegerät PEFIAG und der zugehörigen Software JAGOKOR (Universität Münster, 1989) ausgewertet. Das Ablesegerät verfügt über eine elektronische Zählleiste (HEIDENHAIN LS 703), die es ermöglicht, die hier erhaltenen  $4\theta$ -Lagen mit einer Genauigkeit von  $3/1000 \text{ }^\circ 4\theta$  abzulesen. Die Software JAGOKOR korrigiert die gemessenen Reflexlagen durch interne Standards anhand linear-numerischer Verfahren oder mittels Polygonzug.

Die angewandten Röntgenpulvermethoden ergänzen sich. Die Ermittlung von Phasenbestand, Halbwertsbreiten und amorphen Anteilen gelingt mit dem Pulverdiffraktometer. Zur Erstellung hochpräziser Röntgenpulverdaten ist das Guinierverfahren die Methode der Wahl.

Zur quantitativen Phasenanalyse wurden die gemessenen Netzebenenabstände (d-Werte) mit veröffentlichten Röntgenpulverdaten der JCPDS-ICDD PDF-2 Datenbank bzw. mit den

publizierten Daten der jeweiligen Autoren verglichen. Hierfür wurde ein Computerprogramm erstellt.

Die Berechnung bzw. Verfeinerung von Gitterkonstanten erfolgte mit den Fortran-Programmen LSUCRE-87 (GARVEY, 1985) und LCLSQ 8.4 (BURNHAM, 1991). Letzteres gestattet die Berechnung des *Figure of Merit* (FOM) nach SMITH & SNYDER (1979). Dieser stellt eine Qualitätskennzeichnung für Röntgendaten dar.

Röntgendaten, die anhand der veröffentlichten nicht erschlossen werden konnten, wurden mit dem Programm TREOR (VISSER, 1969) zu indizieren versucht, um sie einer theoretischen Elementarzelle zuzuordnen.

Das Fortran-Computerprogramm WYRIET3 (SCHNEIDER, 1992) wurde angewandt, um Kristallstrukturen einiger Verbindungen anhand ihrer Röntgenpulverdaten zu verfeinern bzw. zu bestimmen.

Mit dem Programm ATOMS (DOWTY, 1993) wurden die Strukturen nach der Verfeinerung gezeichnet.

Die Anwendung der Methode der Röntgenbeugung gestaltet sich bei den Untersuchungen des ternären Systems schwierig. Die  $\alpha$ -Mischkristallphasen  $\alpha_1$ , Rh(Pd,Te) und  $\alpha_2$ , Pd(Rh,Te) zeigen Halbwertsbreiten der Größenordnung  $0.3 - 1^\circ 2\theta$ , die sich durch hohe Versetzungsdichten in den Realstrukturen erklären. Die Gitterkonstanten der Phasen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  sind dennoch erfolgreich zu verfeinern.

Bei Temperaturen um  $1000^\circ\text{C}$  koexistiert im vorrangig untersuchten Zustandsbereich eine Pd- und Te-reiche Schmelzphase. Diese erstarrt beim Abkühlen eutektisch und zumeist ohne erkennbare Kristallinität. Im Röntgenpulverdiagramm ist die erstarrte Schmelze nur anhand eines Reflexes charakterisierbar.

Die publizierten Röntgenpulverdaten binärer Palladium- und Rhodiumtelluride sind bis auf wenige Ausnahmen mit *Figure of Merit* kleiner als 10, von schlechter Qualität sowie nicht indiziert. Die qualitative Analyse der Telluride ausschließlich anhand der Röntgenbeugung ist nicht eindeutig.

Mittels röntgenographischer Methoden gelingt der Nachweis der vollständig kristallisierten oxidischen Fremdphasen (z.B.  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Rh,Pd})\text{O}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) sicherer als mit der wellenlängendispersiven Analyse (EMPA). Die oxidischen Phasen bilden sich zumeist feindispers in den Phasen und an den Korngrenzen und werden aufgrund deren geringen Korngrößen (ca.  $1\ \mu\text{m}$ ) mit der Elektronenstrahlmikrosonde bei Serienmessungen in der Regel nicht erkannt.

Tab.6: SIEMENS Röntgenpulverdiffraktometer D5000

<b>SIEMENS Röntgenpulverdiffraktometer D5000</b>	
Fokussierungsprinzip	Bragg-Brentano, in Reflexion
Probenkreis	$\theta$
Meßkreis	$2\theta$
Monochromator	Quarz-Einkristall-Primärmonochromator (Johansson Prinzip)
Detektion	Szintillationszähler
Röhre, Röhrenleistung	FF 60/04, 1200 W
Anregungsspannung	40 kV ( $\pm 0.02\%$ )
Heizstrom	30 mA ( $\pm 0.02\%$ )
gewählter Meßmodus	step scan
gewählte Schrittweite	0.01 bis 0.02 °/step
gewählte Meßzeit	3 - 10 s/step
erhaltene Reproduzierbarkeit	$\pm 0.003^\circ 2\theta$

Tab.7: HUBER Guinier Pulverkammer 621

<b>HUBER Guinier Pulverkammer 621</b>	
Fokussierungsprinzip	Seemann - Bohlin, asymmetrisch, Transmission
Monochromator	Quarz-Einkristall-Primärmonochromator (Johansson Prinzip)
interner Standard	Si NBS SRM 640, $a = 5.43088 \text{ \AA}$
Detektion	KODAK-Diagnostic Film, SB-392
Röhre, Röhrenleistung	FF 60/04, 1200 W
Anregungsspannung	40 kV ( $\pm 5\%$ )
Heizstrom	30 mA ( $\pm 5\%$ )
gewählte Belichtungszeit	24 h
Ablesung	elektronisches Filmablesegerät PEFIAG
Reproduzierbarkeit der Ablesung	$\pm 0.003^\circ 4\theta$



#### 4.2.4 Elektronenstrahlmikrosondenanalyse (EMPA)

Mit Elektronenstrahlmikrosonden der Firmen Cameca und Jeol (Superprobe 733) wurden an den Phasen der Proben die Elementgehalte quantitativ bestimmt. Das Gerät der Fa. Jeol wurde für den hier anstehenden Meßbetrieb optimiert.

Bei der wellenlängendispersiven Analyse mittels Elektronenstrahlmikrosonde wird ein Elektronenstrahl auf eine Phase der angeschliffenen, mit Kohlenstoff bedampften Probe gelenkt und die von den Elementen der Phase emittierte charakteristische Röntgenstrahlung registriert. Der Probenstrom beträgt bei den hier durchgeführten Analysen 5-50 nA und wird mit einer Spannung von 10 bis 20 kV, mindestens der dreifachen kritischen Spannung der Röntgenquanten, beschleunigt. Mit der Beschleunigungsspannung läßt sich die Eindringtiefe und mit dem Strahlstrom die Größe des Elektronenstrahls variieren. Die Eindringtiefe des Strahls ist auf die jeweilige Korngröße der zu analysierenden Phase anzupassen. Werden Spannung und Strom zu klein gewählt, verschlechtert sich die Zählstatistik der registrierten Röntgenquanten und die Standardabweichungen werden groß ( $> 5\%$ ).

Zur wellenlängendispersiven Analyse werden die Intensitäten der elementspezifischen Röntgenlinien mit denen von Standards verglichen. Die Elementgehalte in Gew.-% werden nach Korrektur der relativen Intensitäten anhand der Algorithmen ZAF (Jeol) bzw.  $\phi\rho Z$  (Cameca) erhalten. Modernere Analysensysteme berechnen die Elementgehalte anhand der integralen Reflexintensitäten.

Die Registrierung der charakteristischen Röntgenquanten von Palladium, Rhodium und Tellur gelingt durch PET-Detektorkristalle. Zur Sauerstoffbestimmung wurde das Gerät mit einem LIT1-Multilayerkristall ausgestattet. Für die Elementanalyse stehen folgende Emissionslinien zur Auswahl (Tab.8):

Tab.8: Emissionslinien der Elemente O, Rh, Pd und Te nach MACGILLAVRY et al. (1968) mit Detektorpositionen

Linie		Element (OZ)			
		Sauerstoff (8)	Rhodium (45)	Palladium (46)	Tellur (52)
$K\alpha$	Wellenlänge [Å]	23.71	(0.61763)	(0.5869)	(0.4557)
	kritische Spannung [KeV]	0.525	(20.165)	(21.121)	(27.189)
	rel. Intensität	100	-	-	-
	Detektorposition LIT1 [mm]	107.0	-	-	-
$L\alpha_2$	Wellenlänge [Å]	-	4.60528	4.37572	3.29835
	kritische Spannung [KeV]	-	2.692	2.833	3.758
	rel. Intensität	-	10	10	10
	Detektorposition PET [mm]	-	147.51	140.16	105.65
$L\alpha_1$	Wellenlänge [Å]	-	4.59727	4.36760	3.28909
	kritische Spannung [KeV]	-	2.696	2.838	3.769
	rel. Intensität	-	100	100	100
	Detektorposition PET [mm]	-	147.25	139.89	105.35
$L\beta_1$	Wellenlänge [Å]	-	4.37392	4.14596	3.07666
	kritische Spannung [KeV]	-	2.834	2.990	4.029
	rel. Intensität	-	42	42	75
	Detektorposition PET [mm]	-	140.10	132.80	98.55
$L\beta_2$	Wellenlänge [Å]	-	4.1305	3.9087	2.88207
	kritische Spannung [KeV]	-	3.001	3.171	4.301
	rel. Intensität	-	10	25	17
	Detektorposition [mm]	-	132.31	125.20	92.31

Die Elementanalyse von Sauerstoff erfolgt anhand der  $K\alpha$ -Emissionslinie. Die Gehalte von Rhodium und Tellur werden in dieser Arbeit über die intensiven  $L\alpha_1$ -Linien bestimmt. Die Bestimmung der Palladiumgehalte wird durch die Überlagerung von Rhodium-Emissionslinien erschwert. Die stärkste Pd-Linie ( $L\alpha_1$ ) und die zweitstärkste Rh-Linie ( $L\beta_1$ ) sowie die zweitstärkste Pd-Linie ( $L\beta_1$ ) und die drittstärkste Rh-Linie ( $L\beta_2$ ) befinden sich jeweils im gleichen Energiefenster des Detektors und können nicht aufgelöst werden. Reflexüberlagerungen der Linien Pd( $L\alpha_1$ ) durch Rh( $L\beta_1$ ) sowie Pd( $L\beta_1$ ) durch Rh( $L\beta_2$ ) sind die Folge. Die Intensitäten der Rh-Linien addieren sich zu den Intensitäten der Pd-Linien hinzu und die Palladiumgehalte werden zu hoch bestimmt. In Abb.19 wird anhand experimenteller Daten gezeigt, wie der Palladiumgehalt aufgrund der Überlagerung der Linie Pd( $L\alpha_1$ ) durch Rh( $L\beta_1$ ) mit zunehmenden Rhodiumgehalten verfälscht wird.

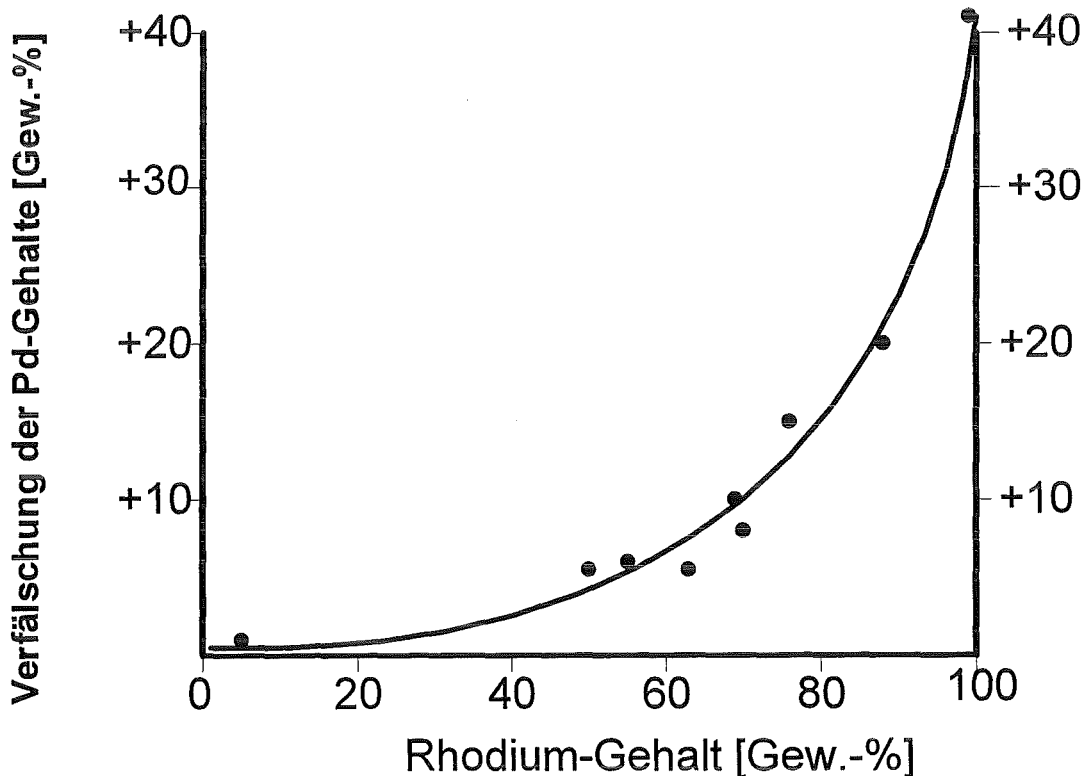


Abb.19: Verfälschung gemessener Pd-Gehalte bei fehlerhafter Wahl der Emissionslinien mit zunehmendem Rh-Gehalt

Zur Bestimmung von Palladiumgehalten in rhodiumhaltigen Proben können die zwei intensivsten Emissionslinien von Palladium ( $L\alpha_1$ ,  $L\beta_1$ ) daher nicht herangezogen werden. Die quantitative Analyse von Palladium erfolgt in dieser Arbeit anhand der  $L\beta_2$ -Linie. Diese ist mit einer relativen Intensität von 25 zwar schwach, unterliegt jedoch keiner Überlagerung von anderen Emissionslinien. Die Nachteile bezüglich Nachweisgrenze und Standardabweichungen können durch längere Meßzeiten weitgehend kompensiert werden.

## 5. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen am ternären System Palladium - Rhodium - Tellur vorgestellt.

Das Zustandsdiagramm des ternären Systems bei 1150, 1100, 1050, 1000, 950, 900 und 750 °C wird beschrieben (Kap.5.1). Der Einfluß von Sauerstoff auf das ternäre System wird geprüft. Auf die Veränderungen im Zustandsverhaltens des ternären Teilsystems unter den prozeßchemischen Bedingungen der Verglasung von HAWC wird Bezug genommen (Kap.5.2). Die Mischkristallbildung in den ternären Mischphasen  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  und  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)\text{Te}_2$  wird aufgeklärt (Kap.5.3 und Kap.5.4). Die Kristallstruktur der Mischkristallverbindung  $(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2$  wird bestimmt (Kap.5.5). Die binäre Verbindung  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$  kann synthetisiert, ihre Kristallstruktur verfeinert werden (Kap.5.6).

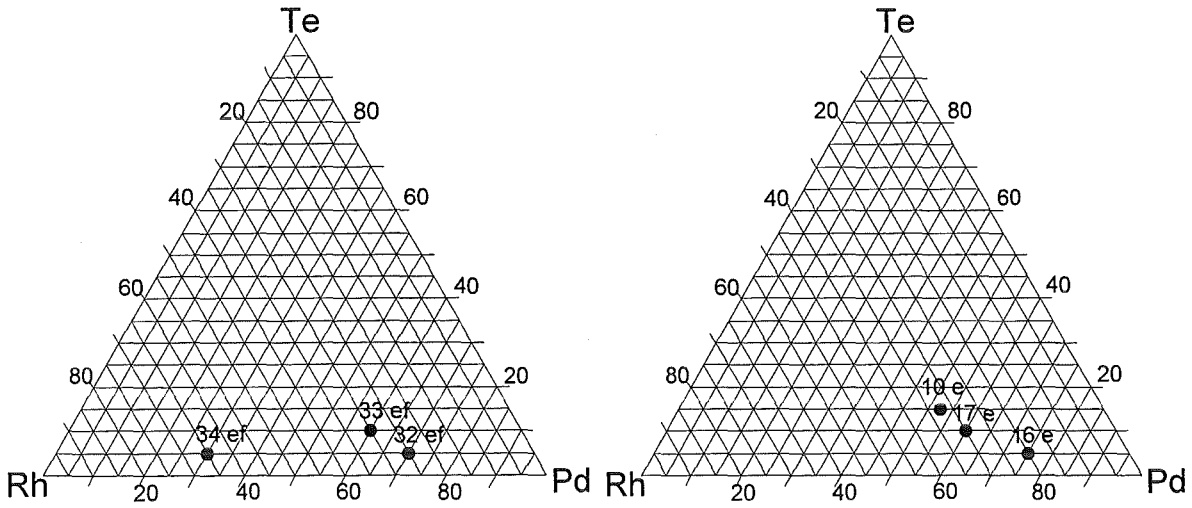
### 5.1 Das ternäre System Palladium - Rhodium - Tellur

In diesem Kapitel wird das Zustandsdiagramm des ternären Systems Pd - Rh - Te bei den Temperaturen 1150, 1100, 1050, 1000, 950, 900 und 750 °C vorgestellt. Er wird angenommen, daß die Auslagerungszeiten für die Temperaturen von 950 bis 1150 °C für thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen ausreichend sind.

Die Analysendaten aus den qualitativen Methoden der Mikroskopie metallographischer Anschliffe (Anhang A) und der Röntgenbeugung an kristallinen Pulvern (XRD) bestätigen die Meßdaten der quantitativen Analyse mittels Elektronenstrahlmikrosonde (EMPA) weitgehend (siehe Anhang E). Für die jeweiligen Auslagerungstemperaturen werden die ternären Phasengleichgewichte qualitativ und quantitativ beschrieben und anhand der isothermen Schnittlagen dargestellt.

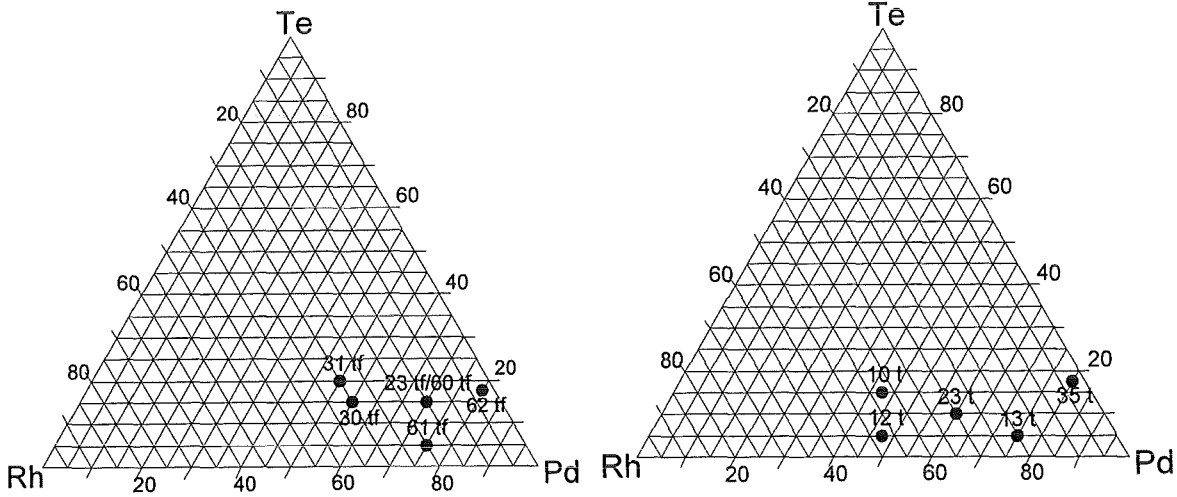
In diesem Kapitel wird das ternäre System Pd - Rh - Te vom einfacheren Zustandsverhalten bei 1150 bzw. 1100 °C (Kap.5.1.1) schrittweise zu dem mit abnehmender Auslagerungstemperatur komplexeren Zustandsverhalten entwickelt (Kap.5.1.2 bis Kap.5.1.4). Die niedrigste Auslagerungstemperatur beträgt 750 °C.

In Abb.20 sind die für die Beschreibung des Zustandsverhaltens im Ternärsystem wichtigsten Probelagen dargestellt.



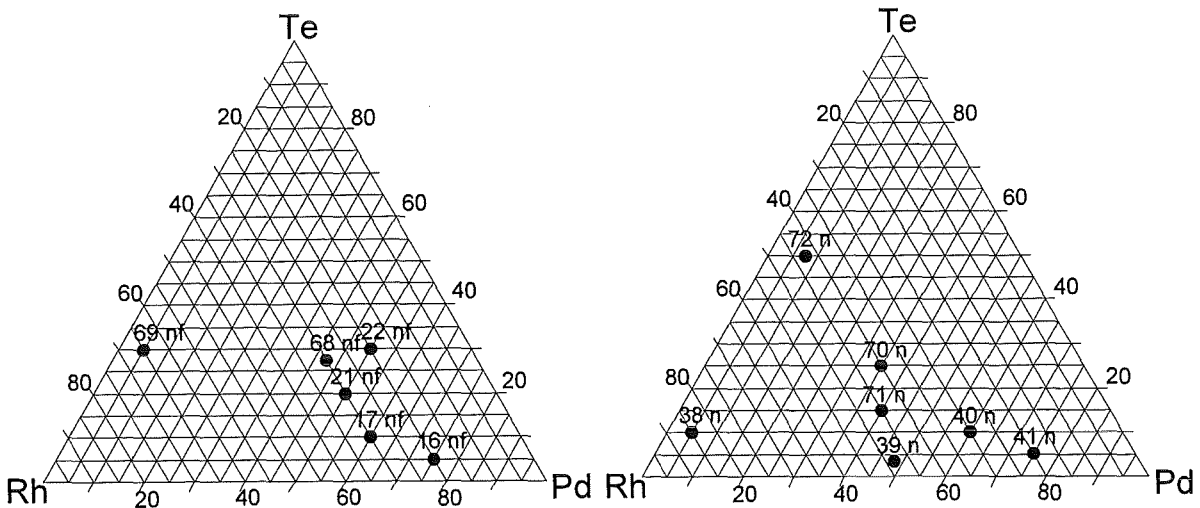
(a)  $T = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$

(b)  $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$



(c)  $T = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$

(d)  $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$



(e)  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$

(f)  $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

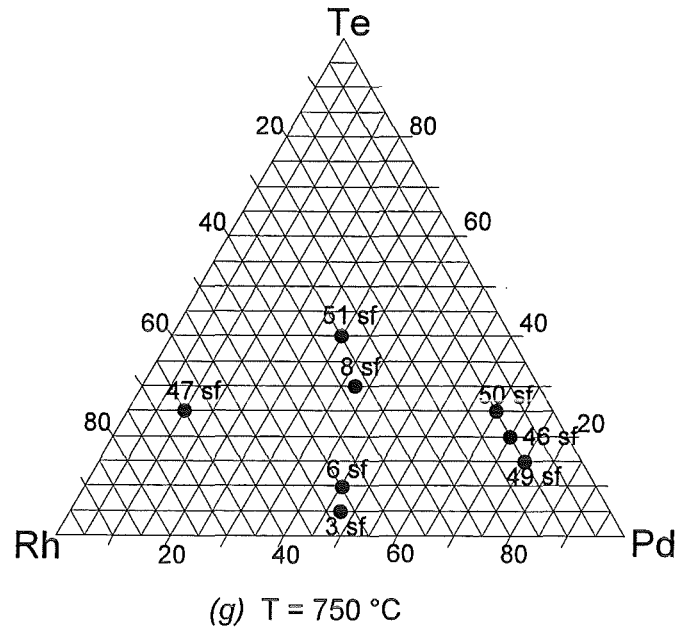


Abb.20: Die wichtigsten Proben zur Bestimmung der Phasenaufteilung des ternären Systems Pd - Rh - Te bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen

Die Daten der jeweiligen Analysen sind in 7 isothermen Schnittlagen zusammenfaßt (Abb.23 bis Abb.29).

Das Zustandsverhalten des ternären Systems wird zwischen 1150 und 900 °C von dem ausgedehnten 3-Phasenraum aus  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und Schmelze ( $\alpha_1+\alpha_2+L$ ) bestimmt (Abb.21). Im Unterschied zum binären System Pd - Rh existiert im ternären System bei Temperaturen oberhalb einschließlich 900 °C eine ausgedehnte Mischungslücke zwischen der Rh-reichen  $\alpha_1$ -Phase und der Pd-reichen  $\alpha_2$ -Phase. Im 3-Phasenraum koexistieren die beiden Mischkristallphasen  $\alpha_1$ , Rh(Pd,Te) und  $\alpha_2$ , Pd(Rh,Te) mit einer Pd- und Te-reichen Schmelze.

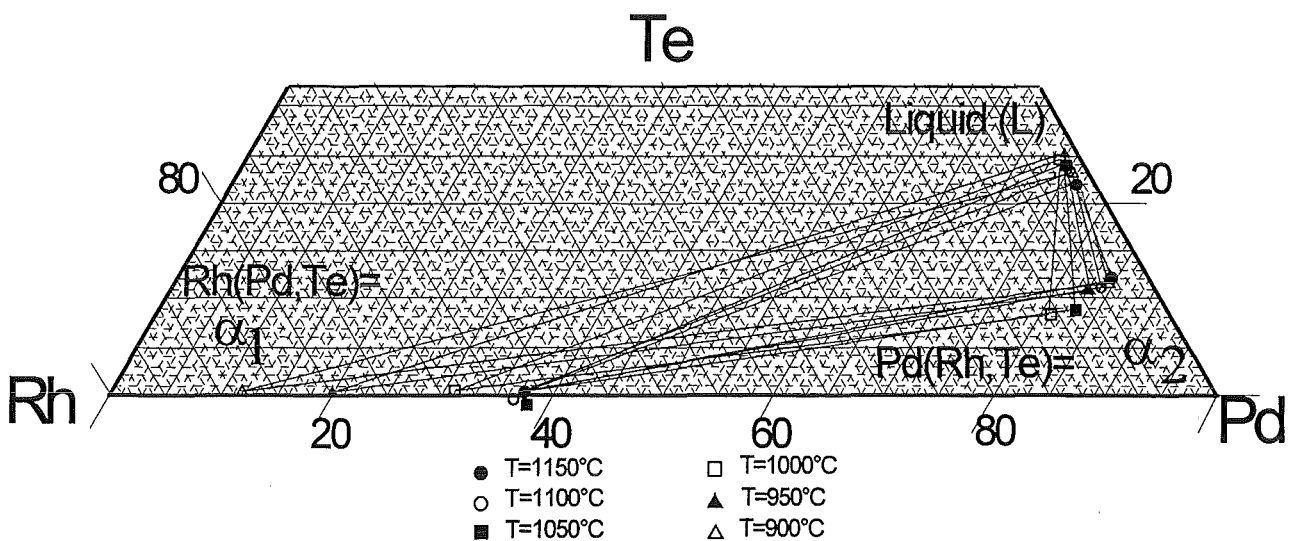


Abb.21: Der experimentell ermittelte 3-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2+L$

Wie anhand des 3-Phasenraums  $\alpha_1+\alpha_2+L$  in Abb.21 festzustellen ist, ist es *nicht* möglich, die experimentell bestimmten Zusammensetzungen der  $\alpha_2$ -Phase unter der Voraussetzung, daß für das ternäre System jeweils thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen vorliegen, an die Temperatur anzubinden. Bei Temperaturen zwischen 900 und 1000 °C nehmen die Tellurgehalte der  $\alpha_2$ -Mischkristallphase des 3-Phasenraums  $\alpha_1+\alpha_2+L$  von 10-11 At.-% auf 7 At.-% ab. Zu höheren Temperaturen dagegen steigt der in der  $\alpha_2$ -Phase gemessene Tellurgehalt wieder an und beträgt bei 1150 °C zwischen 11 und 12 At.-%. Dies entspricht in etwa der gemessenen Tellurlöslichkeit bei 900 °C.

Diese gegenläufige Tellurlöslichkeit bedingt das Schneiden der Grenzknoten  $\alpha_1-\alpha_2$  des 3-Phasenraums  $\alpha_1+\alpha_2+L$ . Der experimentell bestimmte Tellurgehalt der  $\alpha_2$ -Phase ist bei Temperaturen oberhalb 1000 °C mit den Phasenregeln nicht vereinbar. Die gemessenen Zusammensetzungen beschreiben hierbei nicht das thermodynamische Gleichgewicht des ternären Systems.

Unstimmigkeit findet sich weiter in der Zusammensetzung der Schmelzphase bei 900 °C. Der Tellurgehalt der Schmelze bei 900 °C ist geringer als aus den Zusammensetzungen zwischen 950 und 1150 °C zu erwarten ist. Die im 3-Phasenraum bei 900 °C bestimmte Grenzknoten  $\alpha_1-L$  schneidet die Konode der Schnittlage bei 950 °C. Dies ist durch die nicht erreichte Gleichgewichtseinstellung der bei 900 °C ausgelagerten Probe zu erklären. Die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit im ternären System zwischen 950 und 900 °C kann auch durch deutlich längere Reaktionszeiten nicht vollständig kompensiert werden. Die Zusammensetzung der bei 900 °C abgeschreckten Schmelzphase ist jedoch aus den Daten nach der Wärmebehandlung bei höheren Temperaturen extrapolierbar.

Wie in Kap. 5.2 gezeigt wird, ist die Tellurlöslichkeit der  $\alpha_2$ -Phase stark von der Sauerstoffugazität abhängig. Auch schon bei sehr eingeschränkter Verfügbarkeit von Sauerstoff ist eine deutliche Zunahme der Tellurlöslichkeit der  $\alpha_2$ -Phase im Größenbereich von 5 At.-% bestimmbar. Die Rhodiumgehalte der Phase verringern sich hierbei um 2-4 At.-%.

Für die konsistente und nach thermodynamischen Aspekten widerspruchsfreie Darstellung des 3-Phasenraums  $\alpha_1+\alpha_2+L$  müssen die experimentell erhaltenen Tellurgehalte der  $\alpha_2$ -Phase bei 1050, 1100 und 1150 °C zu geringeren Werten korrigiert werden (Abb.22).

Die Proben wurden nach der Legierungsbildung im Lichtbogenofen in evakuierten  $\text{SiO}_2$ -Glasampullen ausgelagert. Hierin liegt die Quelle für die Abweichungen. Bei höheren Temperaturen wird die Sauerstoffugazität in den Syntheseampullen durch die Zersetzung des Ampullenmaterials nach der Reaktion:  $\text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{SiO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$  bestimmt. Der zunächst geringe Sauerstoffpartialdruck läßt sich hieraus bei Temperaturen von 1050 bis

1150 °C mit  $10^{-11}$  bis  $10^{-9}$  bar abschätzen. Das im Gasraum vorhandene, gasförmige Tellur reagiert mit dem Sauerstoff und setzt eine nicht genau bekannte Kette von Reaktionen in Gang, die verstärkt Sauerstoff freisetzt. Weiter wird  $\text{TeO}_2$  in das  $\text{SiO}_2$ -Glas eingebaut (Anhang C). Dadurch wird eine weitere Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks im Gasraum der Synthesenampullen erreicht.

Die Reaktionsgeschwindigkeit beim Einbau von Sauerstoff des Gasraums in die  $\alpha_2$ -Phase ist vermutlich hoch. Die  $\alpha_2$ -Phase nimmt kontinuierlich Sauerstoff auf, welcher mit vergleichbarer Reaktionsgeschwindigkeit wieder über die Zersetzungsreaktion von  $\text{SiO}_2$  dem Gasraum zugeführt wird. Offensichtlich existieren bestimmte Grenzlöslichkeiten der  $\alpha_2$ -Phase für bestimmte Sauerstoffugazitäten.

Der Reaktionsmechanismus von Sauerstoff begründet weiter die erhebliche Korrosion der Kieselglasampullen an der Innenwandung bei Auslagerungstemperaturen um 1100 °C. An den Synthesenampullen finden sich nach wenigen Tagen Korrosionsschichten von 0.1 bis 0.4 mm Dicke.

Ab Temperaturen von 1050 °C verhalten sich die Syntheseampullen aus  $\text{SiO}_2$ -Glas, bei den sich bei der Untersuchung des ternären Systems Pd-Rh-Te einstellenden Bedingungen, nicht mehr vollkommen inert.

Der Lösungsmechanismus, nach dem sich in der  $\alpha_2$ -Phase auch bei geringen Sauerstoffugazitäten deutlich mehr Tellur löst als unter inerten Synthesenbedingungen, ist derzeit nicht aufzuklären.

Um thermodynamisch konsistente Tellurgehalte der  $\alpha_2$ -Phase bei 1050, 1100 und 1150 °C abzuschätzen, werden die experimentellen Werte in Richtung der Grenzknoten  $\alpha_2$ -Liquid des 3-Phasenraums  $\alpha_1+\alpha_2+L$  zu geringeren Tellurgehalten korrigiert. Die korrigierten Tellurgehalte der  $\alpha_2$ -Phase sind gegenüber den gemessenen um 1 bis 5 At.-% kleiner. Das mengenmäßige Verhältnis der Platinmetalle Rhodium zu Palladium ändert sich nach Korrektur der  $\alpha_2$ -Zusammensetzung entlang der Grenzknoten  $\alpha_2-L$  zu etwas höheren Werten.

In Abb.22 sind die korrigierten Zusammensetzungen der  $\alpha_2$ -Phase sowie die der Schmelzphase dargestellt.



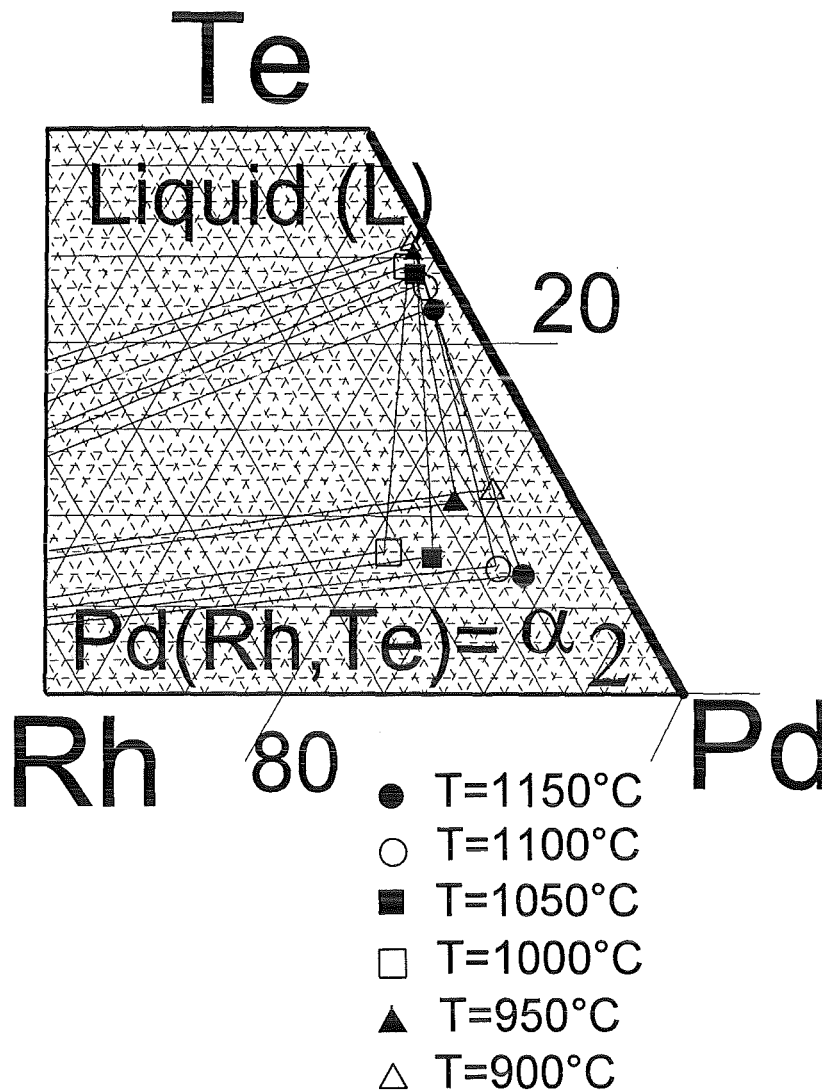


Abb.22: Ausschnitt des 3-Phasenraums  $\alpha_1 + \alpha_2 + L$  nach Korrektur der  $\alpha_2$ -Zusammensetzung bei 1150, 1100 und 1050 °C sowie der Schmelzzusammensetzung bei 900 °C

Das korrigierte Zustandsverhalten im 3-Phasenraum ist bei der anschließenden Beschreibung der isothermen Schnittlagen (Abb.23 bis Abb.29) berücksichtigt.

In den Schnittlagen sind die experimentell bestimmten Phasenzusammensetzungen als Punkte dargestellt, während die extrapolierten Phasenzusammensetzungen als Quadrate eingetragen werden. Die binären Randlöslichkeiten aus den Literaturdaten (Kap.3) sind als Kreise markiert. Experimentell hinreichend gut bestimmte Phasengrenzen sind als dicke, erwartete Phasengrenzen als dünne Linien gekennzeichnet. Konoden innerhalb der 2-Phasenfelder sind als gestrichelte Linien kenntlich gemacht. Die Mischkristallphasen der Platinmetalle mit Tellur werden als  $\alpha_1$  für Rh(Pd,Te) sowie  $\alpha_2$  für Pd(Rh,Te) bezeichnet. Mit „ss“ (solid solution) wird Mischkristallbildung der Telluride angezeigt. Erwartete Mischkristallbildung der Edelmetall-Telluride sind als dünne, experimentell bestimmte mit

fetten Linien markiert. Anhand experimenteller Daten nicht eindeutig festzulegende Phasengrenzen sind mit einem Fragezeichen (?) versehen.

### 5.1.1 Das System Pd - Rh - Te bei 1150 und 1100 °C

In diesem Kapitel wird das Zustandsdiagramm des ternären Systems Pd - Rh - Te bei 1150 und 1100 °C vorgestellt (Abb.23, Abb.24).

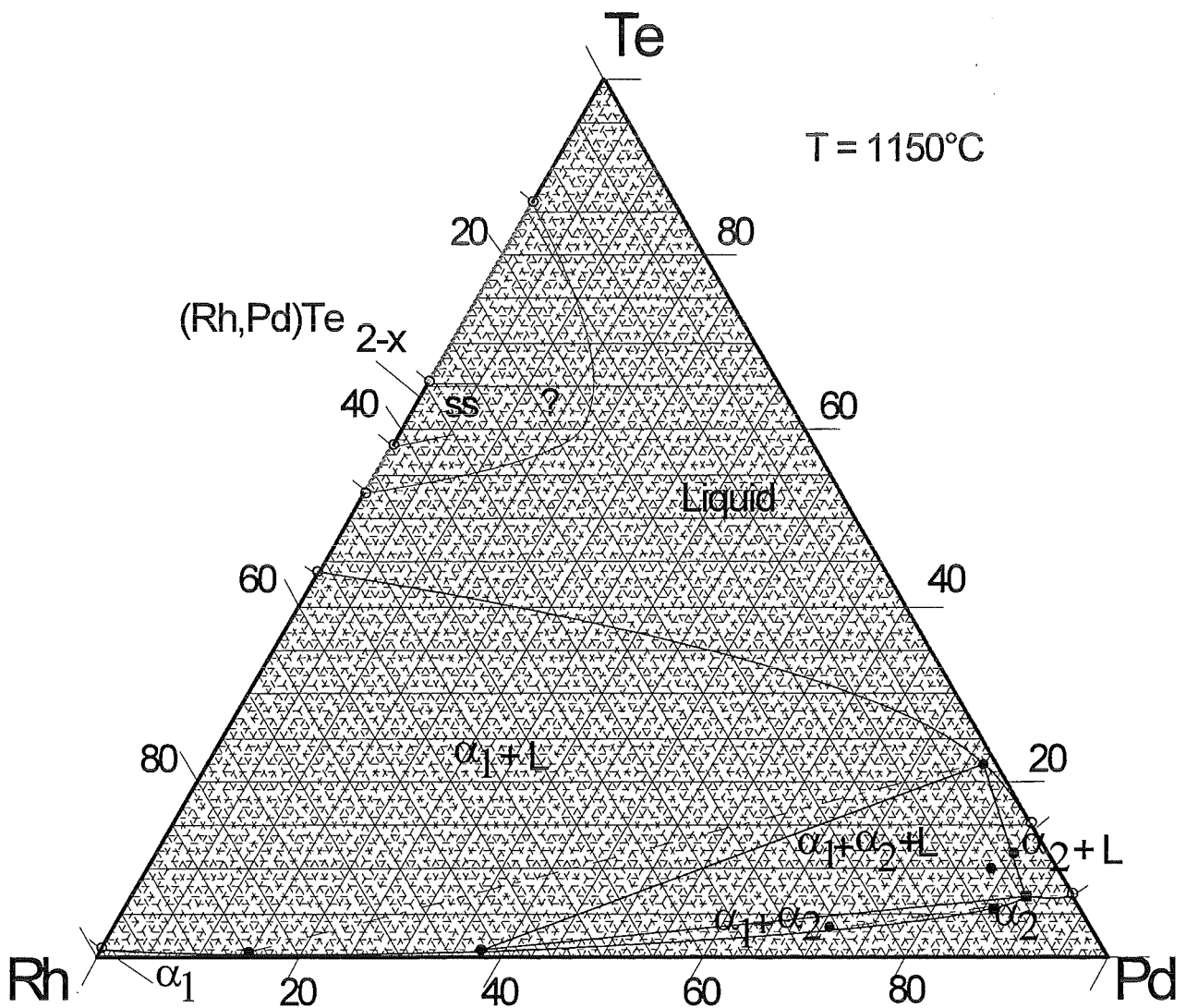


Abb.23: Das Zustandsdiagramm des ternären Systems bei 1150 °C

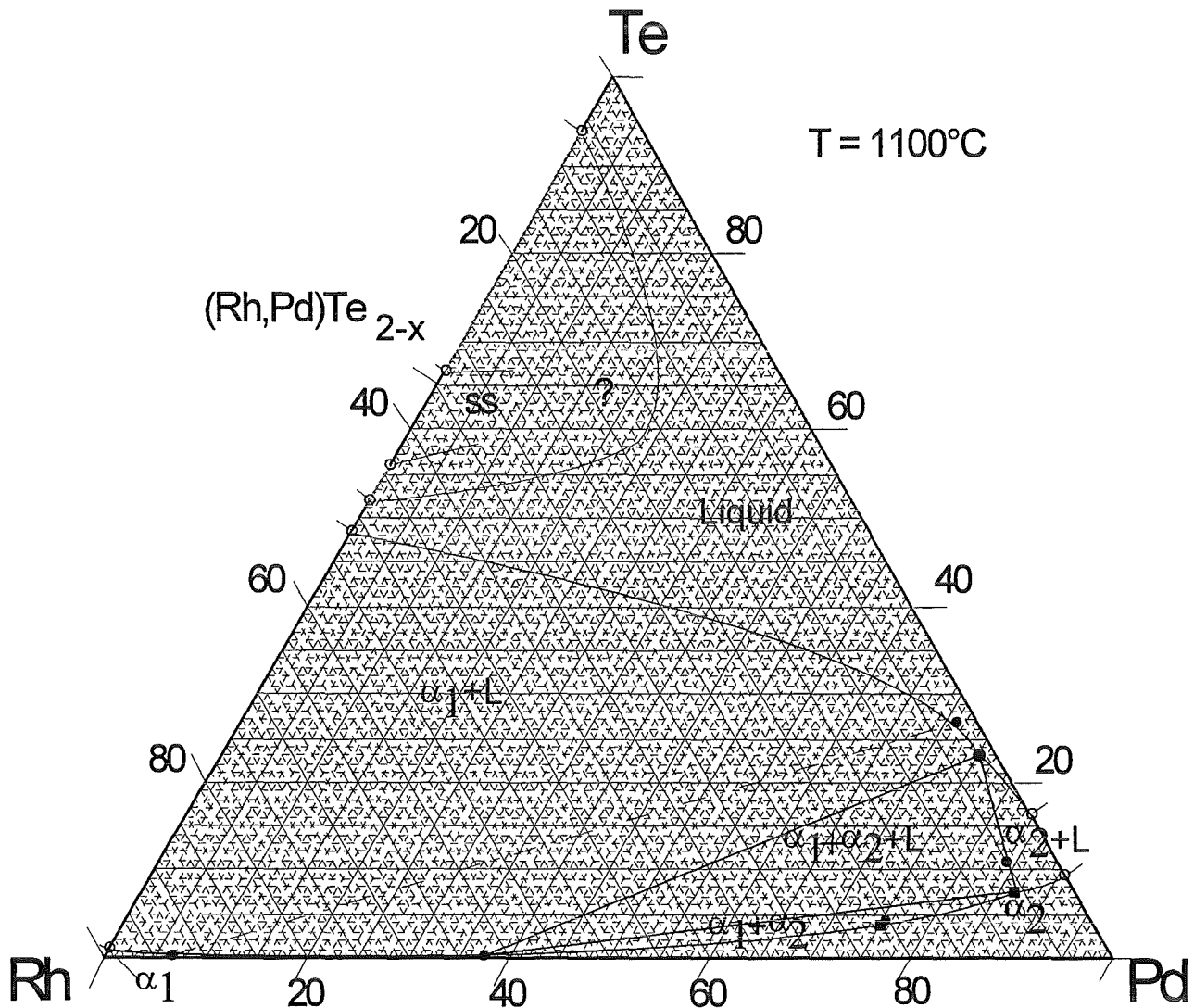


Abb.24: Das Zustandsdiagramm des ternären Systems bei 1100 °C

Im ternäre System existiert bei 1150 sowie bei 1100 °C das ausgedehnte 2-Phasenfeld  $\alpha_1+L$ . Die Mischkristallphase Rh(Pd,Te), hier als  $\alpha_1$  bezeichnet, löst mit 0.1-0.3 At.-% nur wenig Tellur. Die Phase  $\alpha_1$  ist ausschließlich im rhodiumreichen Zustandsbereich des Systems stabil. Sie befindet sich im 2-Phasenraum mit einer zumeist palladium- und tellurreichen Schmelzphase (L) im Gleichgewicht. Die Palladiumgehalte der  $\alpha_1$ -Phase betragen bei beiden Temperaturen maximal  $37(\pm 1)$  At.-%.

An das 2-Phasenfeld  $\alpha_1+L$  grenzt das 3-Phasengebiet  $\alpha_1+\alpha_2+L$  an. Hier befinden sich die beiden Mischkristallphasen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  mit der Liquidphase im Gleichgewicht. In der mit  $\alpha_2$  bezeichneten Mischkristallphase Pd(Rh,Te) lösen sich bei 1150 und 1100 °C zwischen 7 bis 8 At.-% Te. Die Tellurlöslichkeit der ternären  $\alpha_2$ -Phase liegt somit im Bereich der binären im

System Pd - Te. Die Rhodiumlöslichkeit der  $\alpha_2$ -Phase im Gleichgewicht mit Liquid beträgt 5 bis 6 At.-%.

Zwischen dem 3-Phasengebiet  $\alpha_1+\alpha_2+L$  und dem 1-Phasenfeld  $\alpha_2$  befindet sich das 2-Phasenfeld  $\alpha_1+\alpha_2$ . In diesem 2-Phasenfeld ist die Mischkristallphase vollständig entmischt. Die Ausdehnung des Entmischungsbereiches wird zu geringeren Temperaturen größer.

An das 3-Phasenfeld grenzt in Richtung des binären Randsystems Pd - Te das 2-Phasengebiet  $\alpha_2+L$  an. Die  $\alpha_2$ -Mischkristallphase Pd(Rh,Te) befindet sich hier mit der Schmelzphase im Gleichgewicht. Die Grenzkonode  $\alpha_2-L$  zum 3-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2+L$  dreht sich mit abnehmender Temperatur zum rhodiumreicheren Zustandsbereich. Der 2-Phasenraum  $\alpha_2+L$  dehnt sich dementsprechend aus.

In bezug auf den hier untersuchten Temperaturbereich kann für die im binären Randsystem Rh - Te bei 1228 °C kongruent schmelzende Phase  $RhTe_{2-x}$  im Ternären eine merkliche Löslichkeit an Palladium erwartet werden.

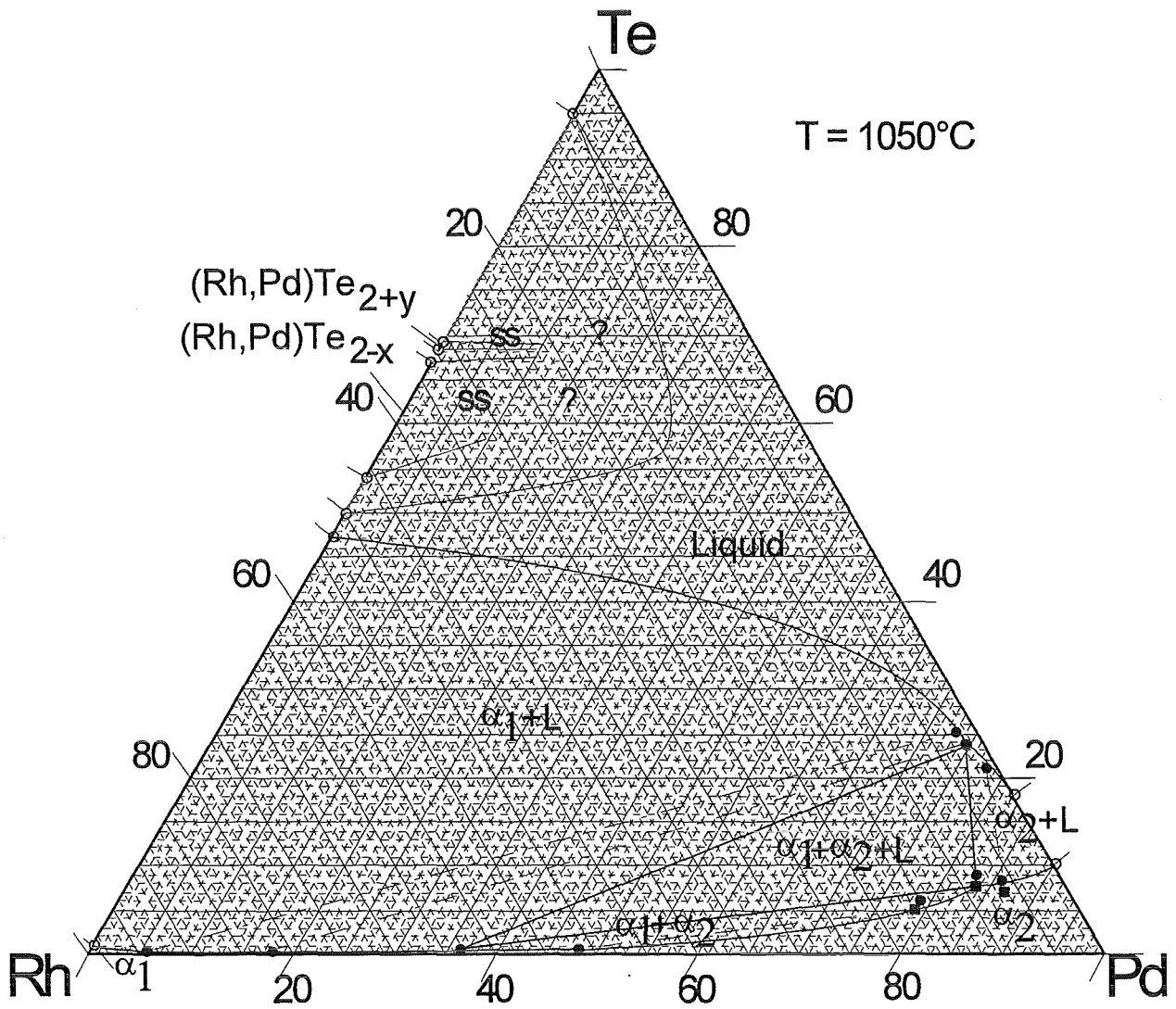
Die Phasenfeldaufteilungen beider ternärer Schnittlagen sind nahezu gleich. Unterschiede finden sich, außer in der geringeren Ausdehnung des Schmelzphasenfeldes bei niedrigerer Temperatur, vor allem in den veränderten Ausdehnungen der beiden 2-Phasenräume  $\alpha_1+\alpha_2$  und  $\alpha_2+L$ .

Im platinmetallreichen Zustandsbereich des ternären Systems dominiert das 2-Phasenfeld  $\alpha_1+L$  sowie das 3-Phasenfeld  $\alpha_1+\alpha_2+L$ . Die Lage des 3-Phasenfeldes verschiebt sich zwischen 1150 und 1100 °C geringfügig zu höheren Tellurgehalten.

Die Phasen der jeweiligen Zustandsfelder können im Auflichtmikroskop gut unterschieden werden (Anhang A). Die Gefüge der Proben sind gereift. Die Korndurchmesser betragen einige 10er  $\mu m$ . Die schnelle Reaktionskinetik im Ternärsystem bei 1150 und 1100 °C führt zu einem raschen Einstellen der thermodynamischen Gleichgewichtslagen.

### 5.1.2 Das System Pd - Rh - Te bei 1050 und 1000 °C

Zur vollständigen Charakterisierung der Zustandsräume des ternären Systems sind Untersuchungen bei Temperaturen unterhalb 1100 °C notwendig. Oberhalb 1150 °C sind Experimente mit konventioneller Kieselglasampullentechnik, auch im tellurarmen Zustandsbereich, nicht mehr handhabbar. Das ternäre Zustandsdiagramm stellt sich anhand der isothermen Schnittlagen bei 1050 und 1000 °C (Abb.25 und Abb.26) wie folgt dar:

Abb.25: Das Zustandsdiagramm des ternären Systems bei  $1050^\circ\text{C}$

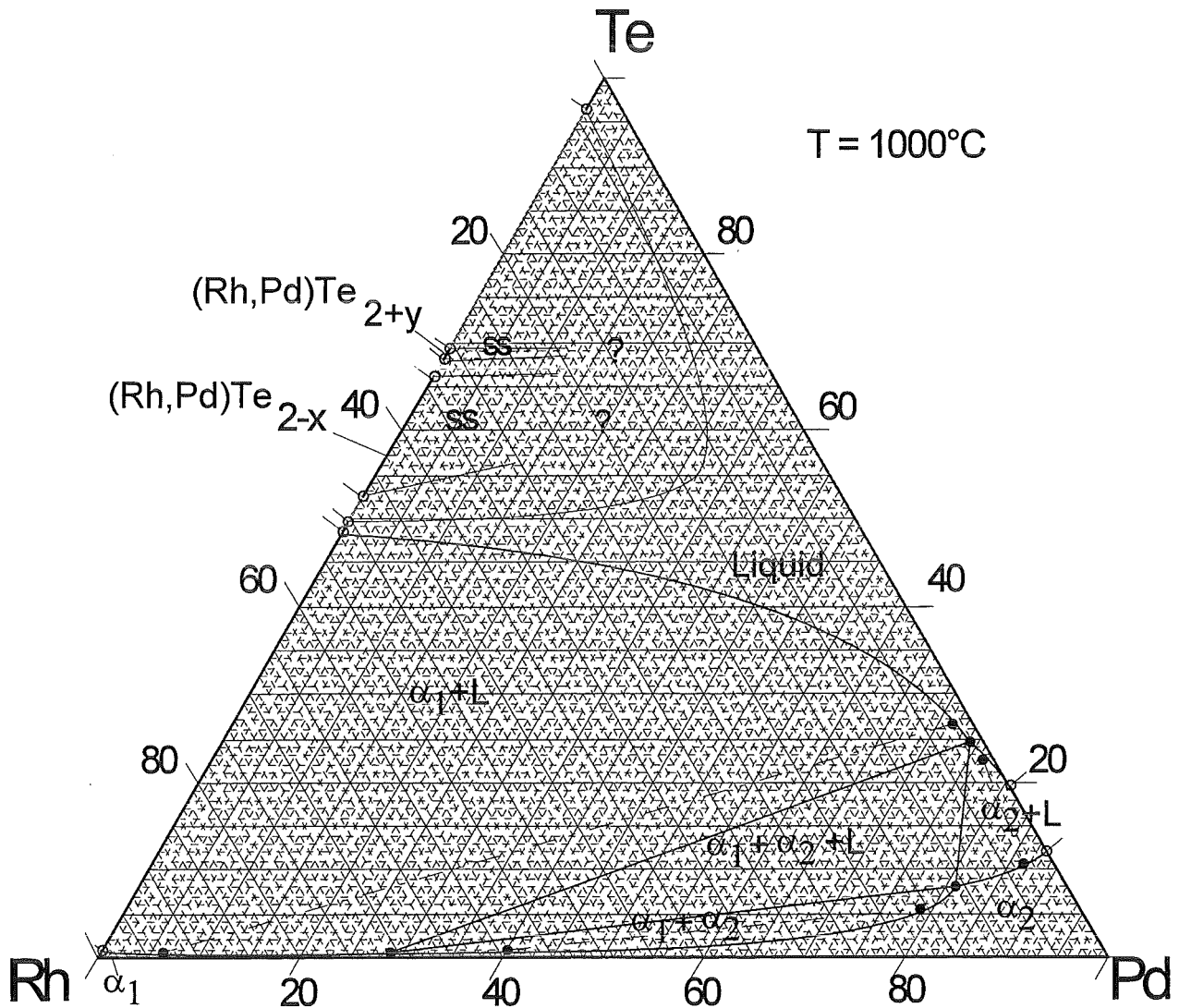


Abb.26: Das Zustandsdiagramm des ternären Systems bei 1000 °C

Der Verlauf aller Phasengrenzen im platinmetallreichen Zustandsbereich des Ternärsystems bei 1050 und 1000 °C wurde bestimmt.

In den 2-Phasengebieten  $\alpha_1+L$ ,  $\alpha_2+L$  sowie  $\alpha_1+\alpha_2$ , welche das 3-Phasengebiet  $\alpha_1+\alpha_2+L$  umschließen, ist es möglich, den Verlauf der Konoden anzugeben. Die Phasengrenzen sind so exakt zu lokalisieren.

Das Phasengeschehen bei 1050 und 1000 °C ist mit dem gezeigten bei 1150 bzw. 1100 °C vergleichbar. Das Zustandsdiagramm des ternären Systems wird auch hier durch das ausgedehnte 2-Phasenfeld  $\alpha_1+L$  und das 3-Phasenfeld  $\alpha_1+\alpha_2+L$  dominiert.

Das 3-Phasenfeld  $\alpha_1+\alpha_2+L$  verschiebt sich mit abnehmender Temperatur zum rhodium- und tellurreicheren Zustandsbereich. Hierbei verringert sich die maximale Palladiumlöslichkeit der  $\alpha_1$ -Phase von 37 At.-% zwischen 1150 und 1050 °C auf 29 bis 28 At.-% bei 1000 °C.

Im 3-Phasenfeld zeigt die Phase  $\alpha_2$  eine deutliche Zunahme der Rhodiumlöslichkeit mit abnehmender Temperatur. Bei 1050 °C löst die Phase ca. 9 At.% Rhodium, bei 1000 °C um 11 At.%. Die Tellurlöslichkeit der Schmelzphase des 3-Phasenraums steigt erwartungsgemäß zu geringeren Auslagerungstemperaturen.

Das angrenzende 2-Phasengebiet  $\alpha_1+\alpha_2$  verschiebt sich mit abnehmender Temperatur merklich zu höheren Rhodiumgehalten. Die Ausdehnung der Phasenraums vergrößert sich hierbei nur wenig.

Das an das 3-Phasenfeld angrenzende 2-Phasengebiet  $\alpha_2+L$  dehnt sich mit Verringerung der Gleichgewichtstemperatur in Richtung des rhodiumreicheren Zustandsbereichs aus. Die Grenzkonode  $\alpha_2-L$  des 3-Phasengebiets dreht sich hierbei nach rechts.

Für die Mischkristallphase  $(Rh,Pd)Te_{2-x}$  ist bei 1050 bzw. 1000 °C gegenüber den höheren Temperaturen mit einer Zunahme der Palladium-Löslichkeit zu rechnen. Unterhalb 1075 °C ist im binären System Rh - Te die Phase  $RhTe_{2+y}$  existent. Ein begrenzter Einbau von Palladium in die Phase ist möglich.

### 5.1.3 Das System Pd - Rh - Te bei 950 und 900 °C

Das Unterschreiten der eutektischen Temperatur des binären Randsystems Rh - Te (993 °C) hat merklichen Einfluß auf das Zustandsverhalten des ternären System bei 950 bzw. 900 °C. Das Phasengeschehen wird durch das Auftreten von zusätzlichen Phasenfeldern komplexer. Die geringe Reaktionskinetik im Subsolidus kann durch die Dauer der Wärmebehandlung nur teilweise kompensiert werden. Einige experimentell bestimmte Phasenzusammensetzungen entsprechen nicht den thermodynamischen Gleichgewichtslagen und mußten anhand der Schnittlagen bei 1000 bzw. 750 °C abgeschätzt werden.

Das Zustandsdiagramm des ternären Systems Pd - Rh - Te bei 950 und 900 °C ist der Abb.27 und der Abb.28 zu entnehmen.

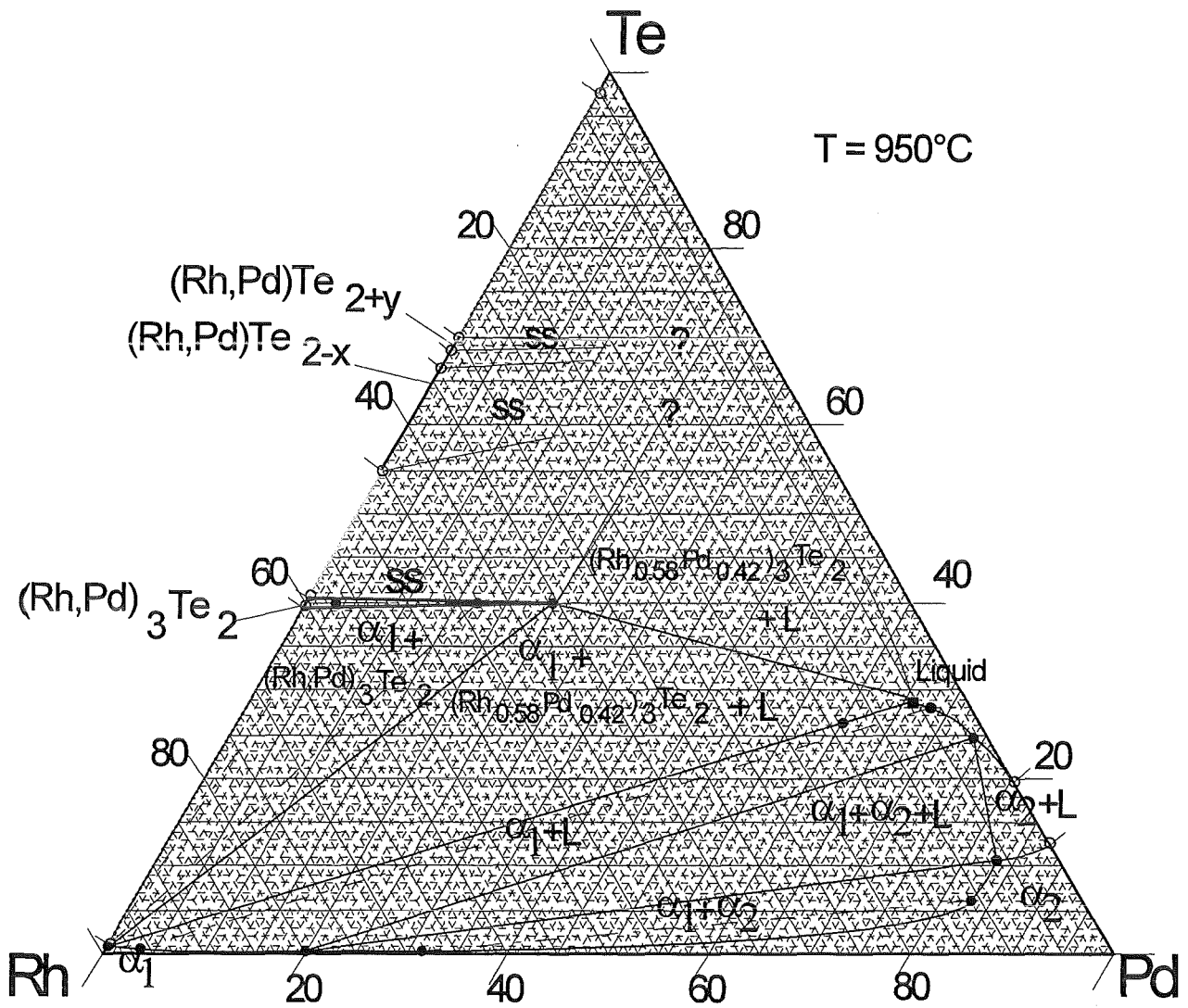


Abb.27: Das Zustandsdiagramm des ternären Systems bei  $950^\circ\text{C}$



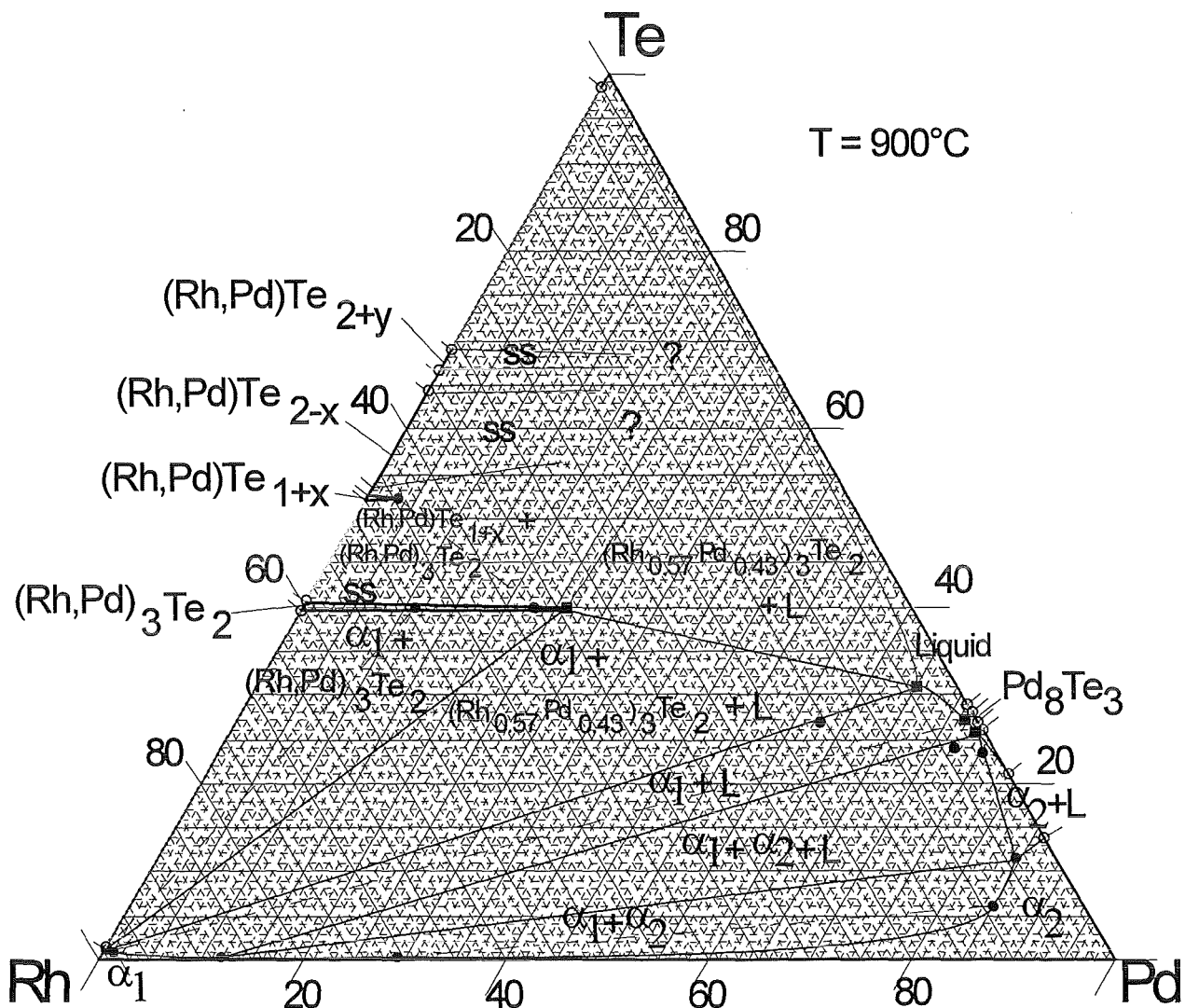


Abb.28: Das Zustandsdiagramm des ternären Systems bei 900 °C

Unterhalb der eutektischen Temperatur des binären Randsystems Rh - Te wird das Zustandsverhalten des ternären Systems durch die 3-Phasenräume  $\alpha_1 + (\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2 + \text{L}$  und  $\alpha_1 + \alpha_2 + \text{L}$  bestimmt.

Zwischen 950 und 900 °C wird das 3-Phasengebiet  $\alpha_1 + (\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2 + \text{L}$  von den 2-Phasenfeldern  $\alpha_1 + (\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2$ ,  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2 + \text{L}$  und  $\alpha_1 + \text{L}$  umgeben. Im 3-Phasenfeld sind die Mischkristallphasen  $\alpha_1$  und  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  ( $0.42 < x < 0.43$ ) mit einer tellurreichen Schmelze im Gleichgewicht. Die  $\alpha_1$ -Phase besteht hier fast ausschließlich aus Rhodium und zeigt zwischen 950 und 900 °C keine veränderten Löslichkeiten. Die Phase  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  löst mit abnehmender Temperatur mehr Palladium. Die Rhodiumlöslichkeit der Schmelzphase des 3-Phasenfelds nimmt mit sinkenden Temperaturen ab.

Das 2-Phasenfeld  $\alpha_1 + (\text{Rh}, \text{Pd})_3\text{Te}_2$  dehnt sich mit abnehmender Temperatur geringfügig zu höheren Palladiumgehalten aus. Die Konoden im 2-Phasenfeld verlaufen fächerförmig entlang der Grenzkonoden  $\alpha_1 - \text{Rh}_3\text{Te}_2$  bzw.  $\alpha_1 - (\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$ . An das 2-Phasengebiet grenzt bei 900 °C zum tellurreichen Zustandsbereich das 2-Phasenfeld  $(\text{Rh}, \text{Pd})_3\text{Te}_2 + (\text{Rh}, \text{Pd})\text{Te}_{1+x}$  an. Die bezüglich des Tellurgehalts überstöchiometrische Verbindung  $(\text{Rh}, \text{Pd})\text{Te}_{1+x}$  (52 At.-% Te) löst bei 900 °C ca. 3 At.-% Palladium und kristallisiert im hexagonalen NiAs-Typ.

Das 3-Phasengebiet  $\alpha_1 + (\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2 + \text{L}$  wird zur tellurreichen Seite vom 2-Phasengebiet  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2 + \text{L}$  begrenzt. Eine genaue Festlegung der Phasengrenzen des Phasenraums war nicht möglich.

Zwischen den beiden 3-Phasenfeldern befindet sich das 2-Phasengebiet  $\alpha_1 + \text{L}$ . Die Konoden im Phasenfeld verlaufen nahezu parallel zu den Grenzkonoden  $\alpha_1 - \text{L}$  der 3-Phasenfelder.

Die Ausdehnung des 3-Phasenraums  $\alpha_1 + \alpha_2 + \text{L}$  zwischen 950 und 900 °C ist gegenüber der bei Temperaturen von 1000 °C und höher, deutlich verändert. Die Palladiumlöslichkeit der  $\alpha_1$ -Phase ist merklich reduziert und beträgt bei 950 °C 21-20 At.-% und bei 900 °C noch 12-13 At.-%. Die Rhodiumgehalte der  $\alpha_2$ -Phase verringern sich gegenüber der Schnittlage bei 1000 °C um 5 bzw. 7 At.-%. Bei 950 °C löst die  $\alpha_2$ -Phase um 6 und bei 900 °C noch 4 At.-% Rhodium.

Die Ausdehnung des 2-Phasengebiets  $\alpha_2 + \text{L}$  verringert sich unterhalb 1000 °C stark. Das 2-Phasenfeld  $\alpha_1 + \alpha_2$  dehnt sich dagegen mit abnehmender Temperatur deutlich aus. Die Entmischung der beiden Mischkristallphasen wird zu tieferen Temperaturen ausgeprägter.

Für die im binären System Rh - Te bei 950 und 900 °C stabilen Verbindungen  $\text{RhTe}_{2+y}$  und  $\text{RhTe}_{2-x}$  ist begrenzte Mischbarkeit mit Palladium zu erwarten.

### 5.1.4 Das System Pd - Rh - Te bei 750 °C

Bei 773 °C erstarrt im palladiumreichen Zustandsbereich des binären Randsystems Pd - Te die Schmelzphase eutektisch (Kap.3.4). Das Zustandsverhalten des ternären Systems wird im Bereich geringer Rhodiumgehalte davon maßgebend beeinflusst.

An den im binären System Pd - Te bei 750 °C stabilen Telluriden  $\text{Pd}_8\text{Te}_3$ ,  $\text{Pd}_3\text{Te}$  und  $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4$  ist ein begrenzter Einbau von Rhodium festzustellen.

Der Solvus des binären Randsystems Pd - Rh wird bei 750 °C angeschnitten (Kap.3.2).

Die exakte Festlegung der meisten Phasengrenzen im Zustandsdiagramm in der isothermen Schnittlage bei 750 °C (Abb.29) ist aufgrund der hier geringen Reaktionskinetik nicht möglich. Die Lage der betroffenen Phasengrenzen mußte daher abgeschätzt werden.

Die Verringerung der Auslagerungstemperatur von 900 auf 750 °C hat nach Arrhenius eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit auf ca. 1/20 zur Folge. Die Dauer der

Wärmebehandlung beträgt hier bis zu 178 Tagen. Dennoch werden die thermodynamischen Gleichgewichtslagen bei einigen Proben nicht erreicht.

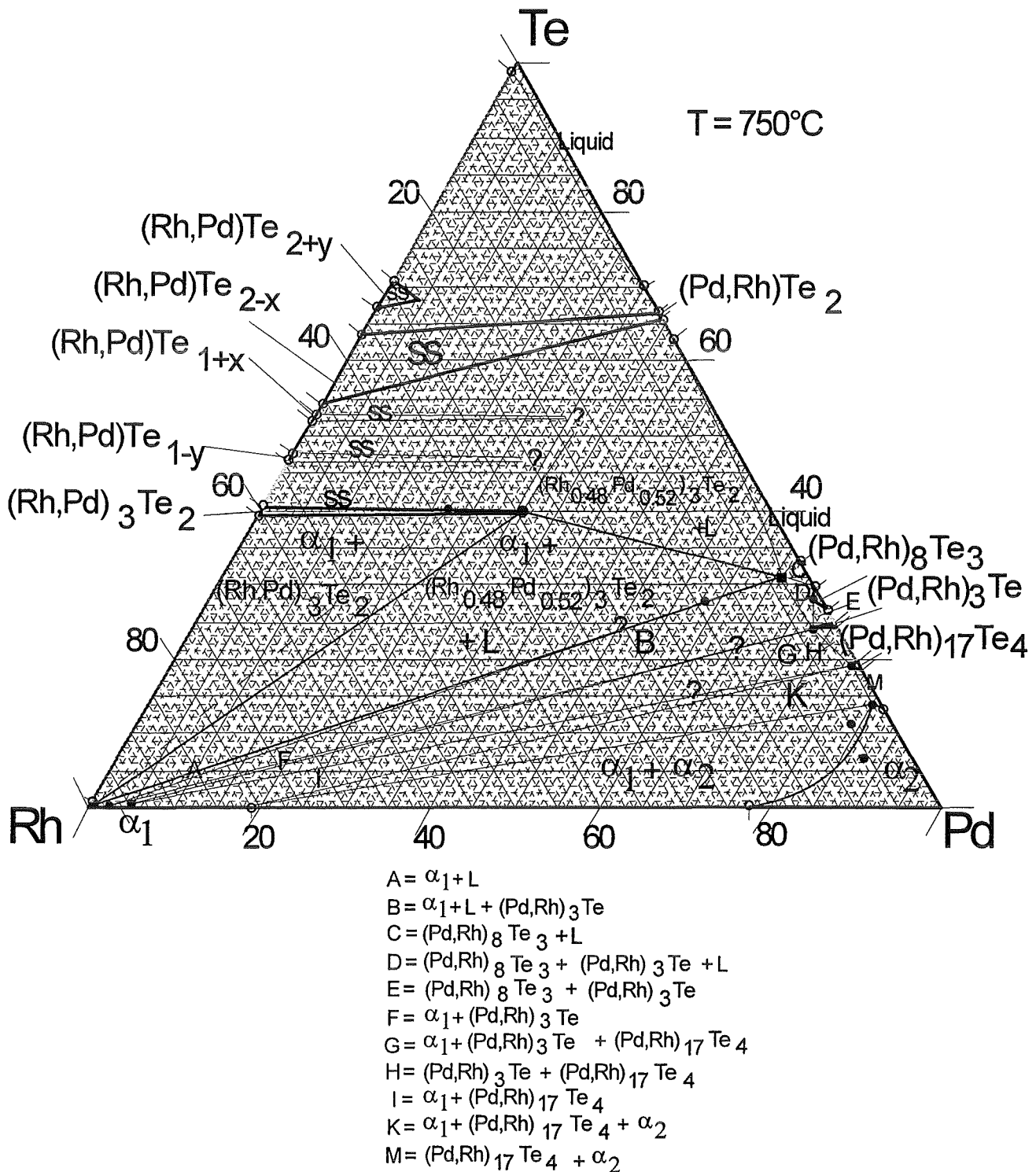


Abb.29: Das Zustandsdiagramm des ternären Systems bei 750 °C

Das Zustandsdiagramm des ternären Systems Pd - Rh - Te bei 750 °C zeigt im rhodium- und tellurreichen Zustandsbereich eine teilweise Übereinstimmung mit der Schnittlage bei 900 °C.

Das ausgedehnte 3-Phasenfeld  $\alpha_1 + (\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2 + \text{L}$  wird von den 2-Phasengebieten  $\alpha_1 + (\text{Rh}, \text{Pd})_3\text{Te}_2$ ,  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2 + \text{L}$  und  $\alpha_1 + \text{L}$  umgeben. Im 3-Phasenfeld befinden sich die Mischkristallphasen  $\alpha_1$  und  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  mit der rhodiumarmen Schmelzphase (L) im Gleichgewicht. Die Phase  $\alpha_1$  besteht fast ausschließlich aus Rhodium. Die Palladiumlöslichkeit der Phase  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  steigt von 950 zu 750 °C merklich an. Bei 750 °C werden maximal 52 At.-% Rhodium durch Palladium substituiert.

Die experimentell ermittelte Stöchiometrie der Schmelzphase muß für die sinnvolle Anbindung an die Temperatur entlang der Grenzkonode  $\alpha_1 - \text{L}$  in Richtung des Binärsystems Pd - Te verändert werden.

Das an das 3-Phasenfeld angrenzende 2-Phasengebiet  $\alpha_1 + (\text{Rh}, \text{Pd})_3\text{Te}_2$  dehnt sich aufgrund der höheren Palladiumlöslichkeit von  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  in Richtung des binären Randsystems Pd - Te aus.

Im tellurreichen Zustandsbereich zeigen die kongruent schmelzenden, trigonalen Telluride  $\text{RhTe}_{2-x}$  und  $\text{PdTe}_2$  vollkommene Mischbarkeit. Im Mischkristallgebiet ist bei hohen Rhodiumlöslichkeiten der Tellurgehalt sehr variabel. Die Phasenbreite dünnt mit zunehmender Palladiumlöslichkeit aus.

In der überstöchiometrischen, kubischen Verbindung  $\text{RhTe}_{2+y}$  lassen sich bei einer Temperatur von 750 °C unter Atmosphärendruck maximal 4 At.-% Rhodium durch Palladium ersetzen. Die beiden Mischkristallsysteme  $\text{RhTe}_{2-x} - \text{PdTe}_2$  und  $\text{RhTe}_{2+y} - \text{PdTe}_2$  wurden von McCARRON et al. (1976) erstmals charakterisiert. In dieser Arbeit sind ergänzende Untersuchungen durchgeführt worden (Kap.5.4).

Im platinmetallreichen Zustandsbereich wird bei 750 °C der binäre Solvus des Randsystems Pd - Rh angeschnitten. Im Ternären erstreckt sich der Solvus in Richtung hoher Palladiumgehalte. Der maximale Tellurgehalt des Solvus beträgt 14 At.-%.

An die Mischungslücke schließen sich mit steigendem Tellurgehalt die 3-Phasenfelder  $\alpha_1 + (\text{Pd}, \text{Rh})_{17}\text{Te}_4 + \alpha_2$ ,  $\alpha_1 + (\text{Pd}, \text{Rh})_3\text{Te} + (\text{Pd}, \text{Rh})_{17}\text{Te}_4$ ,  $\alpha_1 + \text{L} + (\text{Pd}, \text{Rh})_3$  und  $\text{L} + (\text{Pd}, \text{Rh})_8\text{Te}_3 + (\text{Pd}, \text{Rh})_3\text{Te}$  an (Abb.30).

T = 750 °C

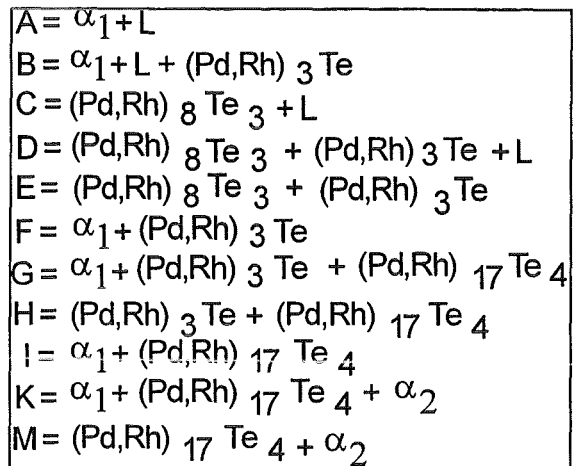
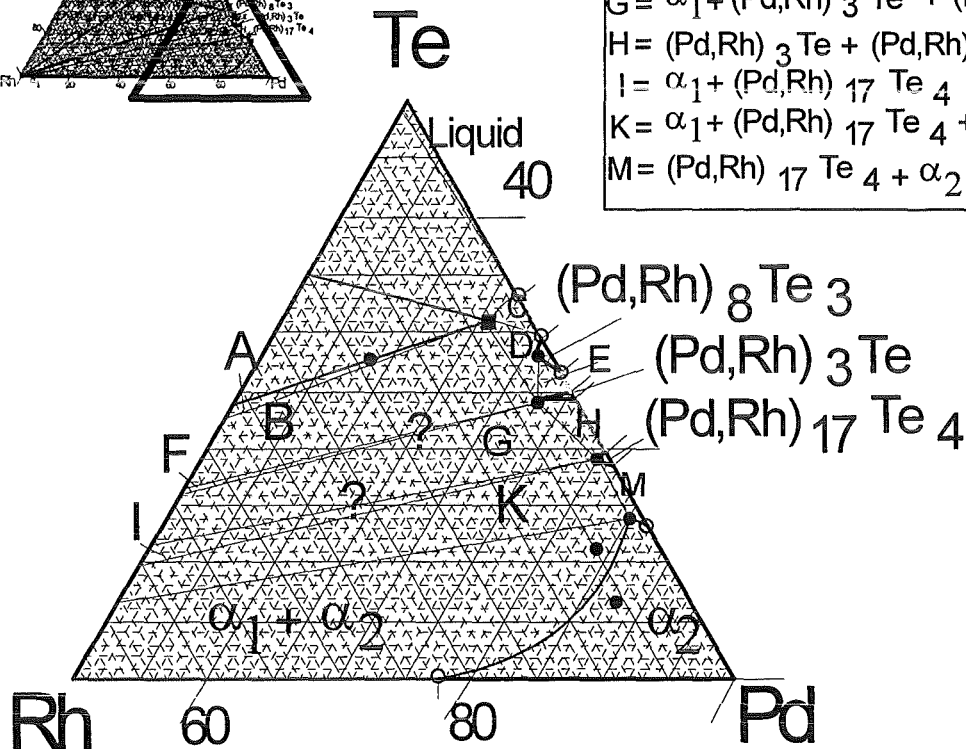
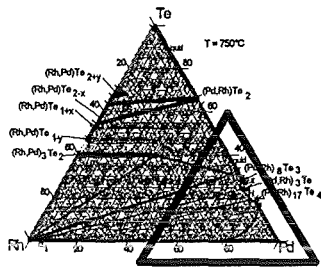


Abb.30: Der palladiumreiche Zustandsbereich des ternären Systems bei 750 °C

Die Palladiumtelluride lösen bei 750 °C nur zwischen 1 und 3 At.-% Rhodium. In die Verbindungen  $\text{Pd}_8\text{Te}_3$  und  $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4$  können um 1 At.-% Rhodium eingebaut werden. Die Rhodiumlöslichkeit von  $\text{Pd}_3\text{Te}$  beträgt 3 At.-%.

Der Löslichkeitsbereich der  $\alpha_2$ -Phase ist, im Vergleich zum Zustandsverhalten bei 900 °C, deutlich eingengt.

Für die im binären System Rh - Te bei 750 °C stabilen Telluride  $\text{RhTe}_{1+x}$  und  $\text{RhTe}_{1-y}$  ist ein begrenzter Einbau von Palladium zu erwarten.

Eine exakte Lokalisierung der Phasengrenzen der 2-Phasengebiete, welche die 3-Phasengebiete umgeben, ist hier nicht möglich. Die Reaktionskinetik im Subsolidus des Ternärsystems ist kompliziert. Die thermodynamischen Gleichgewichtslagen konnten sich bei einigen Proben im experimentellen Zeitrahmen nicht einstellen. Die Phasengrenzlinien sind aus diesem Grunde mit einem Fragezeichen (?) gekennzeichnet.

### 5.1.5 Der 3-Phasenraum $\alpha_1+\alpha_2+L$

In diesem Kapitel wird die Ausdehnung des 3-Phasenraums  $\alpha_1+\alpha_2+L$  im ternären System Pd - Rh - Te als Funktion der verschiedenen Auslagerungstemperaturen dargestellt. Dies ist für ein umfassendes Verständnis des ternären Phasengeschehens sinnvoll und für inhaltliche Aussagen über das Zustandsverhalten der Edelmetall-Tellur-Phasen im komplizierten technischen System der HAWC-Verglasung notwendig.

Die Ausdehnung des Phasenraums  $\alpha_1+\alpha_2+L$  wurde in dieser Arbeit bei Temperaturen von 1150 bis einschließlich 900 °C in 50 °- Schritten bestimmt. Es ist davon auszugehen, daß der Phasenraum bis 773 °C existent ist. Hier erstarrt die Schmelzphase (L) im palladiumreichen Teil des binären Randsystems Pd - Te eutektisch.

Bei Temperaturen oberhalb des Eutektikums im Randsystem Rh - Te (993 °C) kann das Zustandsverhalten des ternären Systems im platinmetallreichen Bereich ausschließlich anhand des 3-Phasenraums  $\alpha_1+\alpha_2+L$  beschrieben werden. In Abb.31 ist der ermittelte Ausdehnungsbereich des 3-Phasenfelds  $\alpha_1+\alpha_2+L$  bei den untersuchten Temperaturen dargestellt.

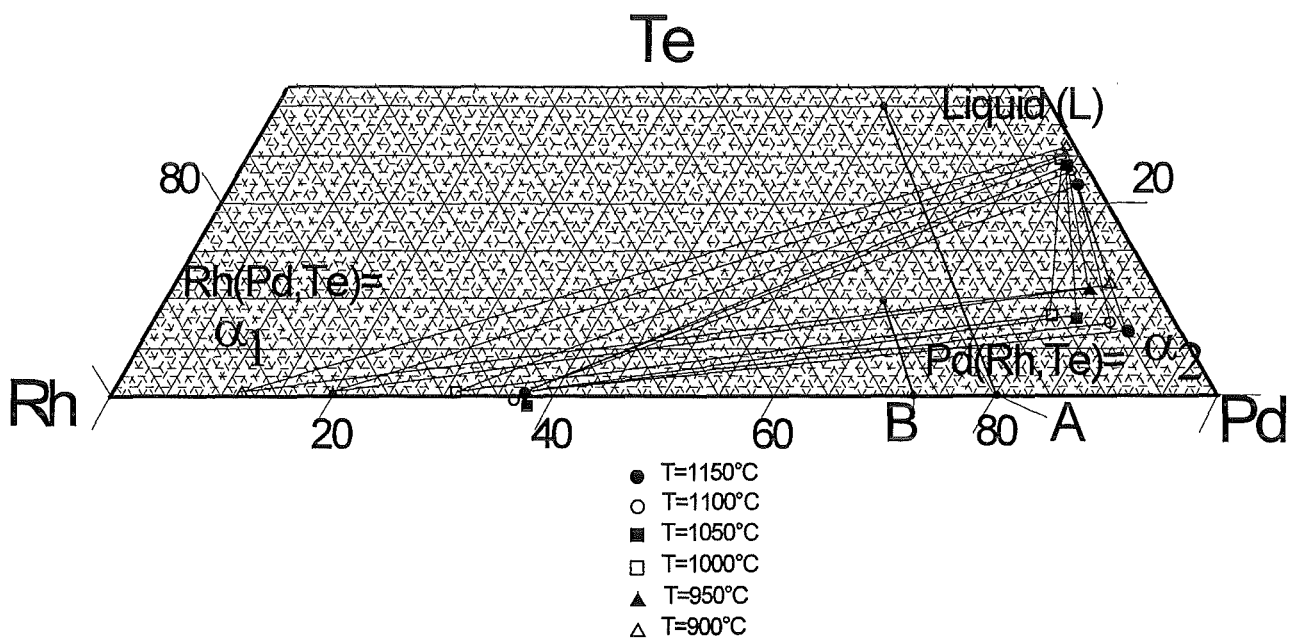


Abb.31: Der 3-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2+L$  zwischen 1150 und 900 °C  
(Schnittlage A: siehe Abb.32; Schnittlage B: siehe Abb.37)

Die Ausdehnung des 3-Phasenraums  $\alpha_1+\alpha_2+L$  im ternären Zustandsdiagramm Pd - Rh - Te zeigt eindeutige und stetige Veränderungen der Phasenzusammensetzungen als Funktion der veränderten Gleichgewichtstemperatur. So können die Stöchiometrien der Phasen  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und L an die Temperatur angebunden werden.

Die rhodiumreiche Mischkristallphase  $\alpha_1$  zeigt zwischen 1150 und 1050 °C konstante Palladiumgehalte von ca. 37 At.-%. Zu niedrigeren Auslagerungstemperaturen verringert sich die Palladiumlöslichkeit von  $\alpha_1$ . Bei 1000 °C beträgt diese 20-21 At.-% und bei 900 °C noch 12-13 At.-%. Die Tellurgehalte der  $\alpha_1$ -Phase liegen nur geringfügig über der Nachweisgrenze der EMPA.

Die Rhodiumgehalte der palladiumreichen Mischkristallphase  $\alpha_2$  steigen zwischen 1150 und 1000 °C von 4-5 auf 11 At.-%. Unterhalb 1000 °C verringert sich die Rhodiumlöslichkeit wieder und beträgt bei 900 °C noch 4 At.%. Die Tellurgehalte der  $\alpha_2$ -Phase erhöhen sich mit geringeren Gleichgewichtstemperaturen von 6-7 At.-% bei 1150 °C auf 11-12 At.-% bei 900 °C.

Die zwischen 1150 und 1050 °C experimentell ermittelten Tellurlöslichkeiten der  $\alpha_2$ -Phase wurden aufgrund des hier nicht vollkommen inerten Verhaltens der SiO<sub>2</sub>-Glasampullen korrigiert (Kap.5.1).

Die Stöchiometrie der Schmelzphase des 3-Phasenraums verschiebt sich mit abnehmender Temperatur parallel des binären Randsystems Pd - Te zu höheren Tellur- und geringeren Palladiumlöslichkeiten. Das Verhältnis Pd : Te in At.-% beträgt bei 1150 °C 3.3 und bei 900 °C noch 2.8.

Die Ausdehnung des 3-Phasenraums  $\alpha_1+\alpha_2+L$  kann unter Berücksichtigung der Grenzknoten  $\alpha_1-L$  und  $\alpha_1-\alpha_2$  anhand des vertikalen Schnittes durch das System Pd<sub>55</sub>Rh<sub>15</sub>Te<sub>30</sub> - Pd<sub>80</sub>Rh<sub>20</sub> gezeigt werden (Abb.32). Diese Schnittlage (A) ist in Abb.31 eingetragen.

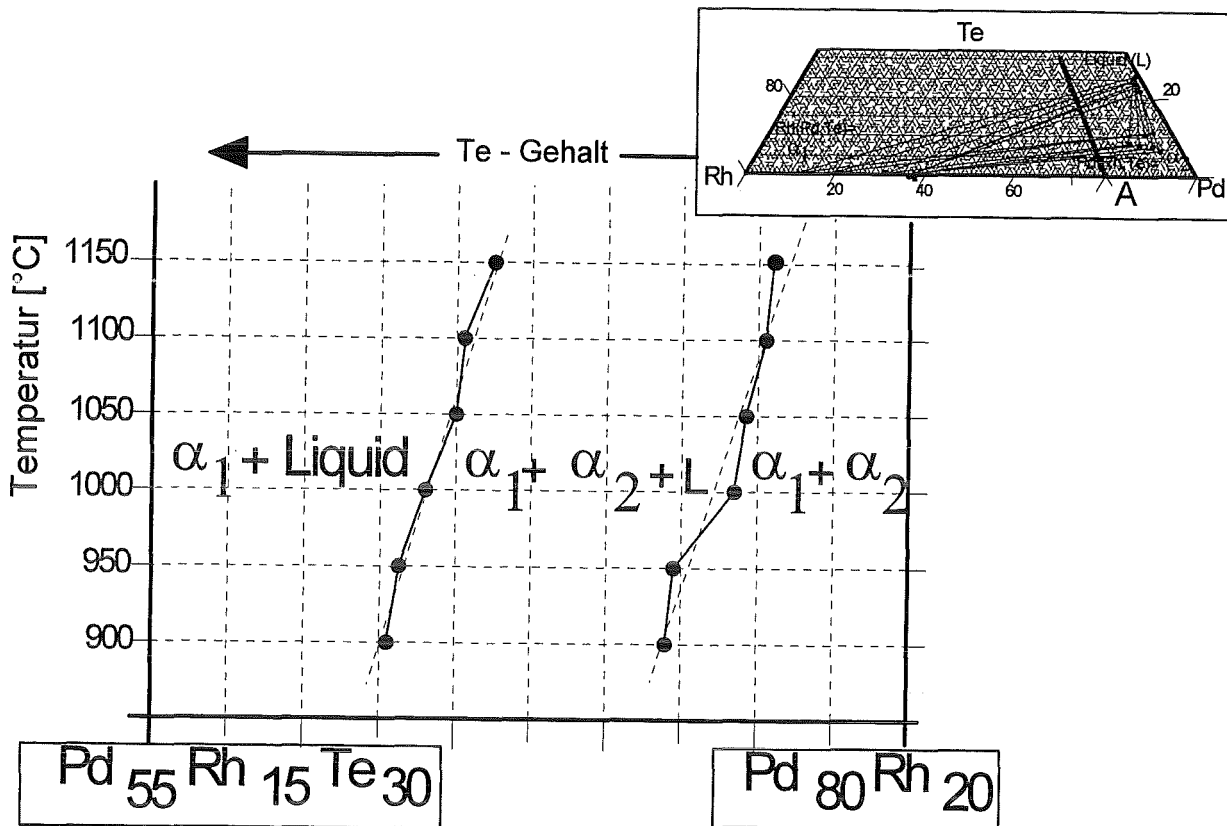


Abb.32: Vertikaler Schnitt durch das System Pd<sub>55</sub>Rh<sub>15</sub>Te<sub>30</sub> - Pd<sub>80</sub>Rh<sub>20</sub>  
(siehe dazu Abb.31, Schnittlage A)

Die Phasengrenze zwischen dem 2-Phasenraum von  $\alpha_1$ +Schmelze und dem 3-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2+L$  verschiebt sich im vertikalen Schnitt mit abnehmender Auslagerungstemperatur in den an Tellur reicheren Zustandsbereich. Die Verschiebung verläuft, bis auf die geringe Unstetigkeit bei 1050 °C, nahezu linear. Die Phasengrenze zwischen dem 3-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2+L$  und dem 2-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2$  verläuft dazu in erster Näherung parallel. Sie verschiebt sich mit abnehmender Gleichgewichtstemperatur zu höheren Tellurgehalten. Zwischen 1000 und 950 °C zeigt sich hierbei eine merkliche Veränderung im Löslichkeitsverhalten.

Die Breite des 3-Phasenraums  $\alpha_1+\alpha_2+L$  variiert im vertikalen Schnitt Pd<sub>55</sub>Rh<sub>15</sub>Te<sub>30</sub> - Pd<sub>80</sub>Rh<sub>20</sub> zwischen 1150 und 900 °C nicht wesentlich.

Das Zustandsverhalten des 3-Phasenraums  $\alpha_1+\alpha_2+L$  kann auch anhand der Projektion der jeweiligen Grenzknoten  $\alpha_1-\alpha_2$  auf die Grundlinie des Randsystems Pd - Rh dargestellt



werden. Dazu werden ausschließlich die Platinmetallgehalte der Mischkristallphasen  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  gegen die jeweiligen Gleichgewichtstemperaturen aufgetragen (Abb.33). Im Unterschied zur Schnittlage in Abb.32 finden die Tellurgehalte hierbei keine Berücksichtigung. Quantitative Aussagen sind jedoch nur sinnvoll, wenn die Zusammensetzung der Schmelzphase sowie die Tellurgehalte der Phasen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  nicht oder nur unwesentlich mit veränderter Temperatur variieren. In erster Näherung sind diese Voraussetzungen erfüllt.

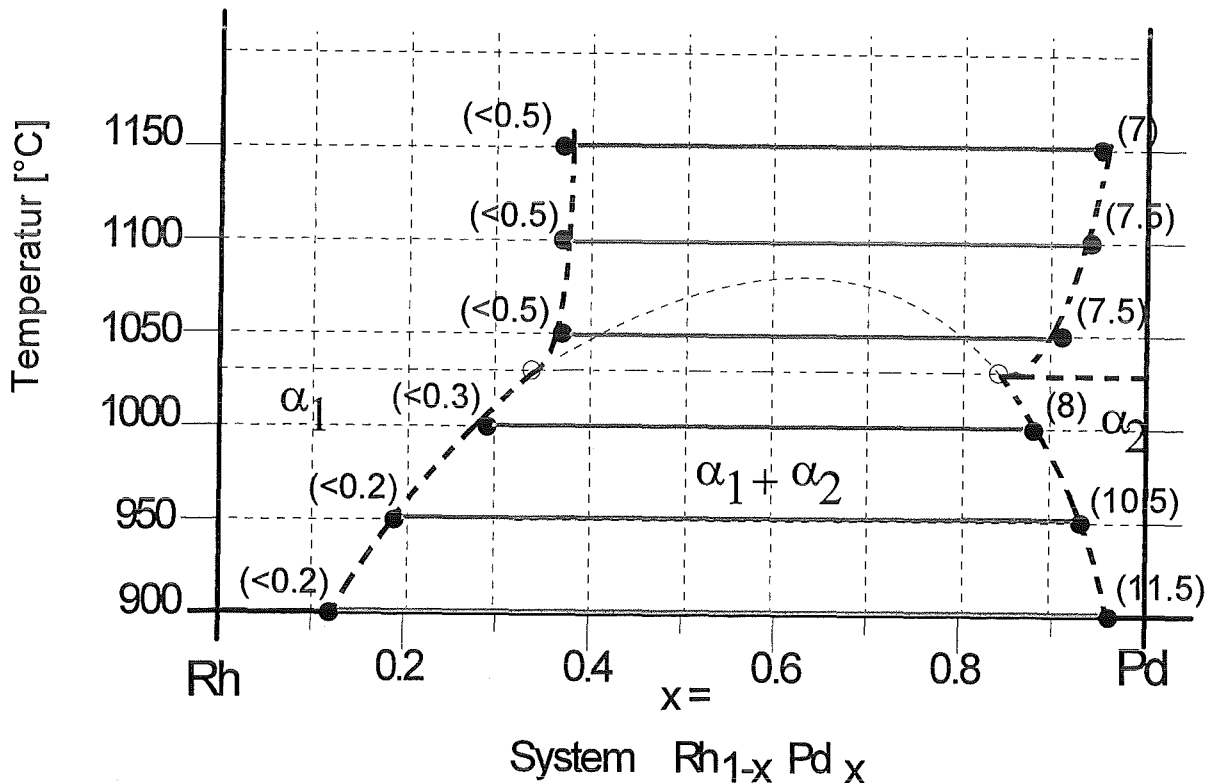


Abb.33: Vertikale Schnitte im ternären System entlang der Grenzkonode  $\alpha_1$ - $\alpha_2$  im 3-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2+L$  als Projektion auf das binäre Randsystem Pd - Rh (die gemessenen Te-Gehalte in At.-% stehen anbei)

Das Zustandsverhalten der Phasen  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  wird im 3-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2+L$  entlang der Grenzkonode  $\alpha_1$ - $\alpha_2$  durch eine ausgedehnte Mischungslücke im untersuchten Temperaturbereich (1150 bis 900 °C) charakterisiert. Die jeweils korrespondierenden Meßdaten sind in der Projektion mit grauen Linien verbunden.

Die Entmischung zwischen den Phasen  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  verhält sich im 3-Phasenraum entlang der Grenzkonode  $\alpha_1$ - $\alpha_2$  unstetig und ist durch einen zusammengesetzten Solvus beschreibbar. Die Trennlinie zwischen den beiden Solvi ist in Abb.33 als gestrichelte, horizontale Linie bei ca. 1030 °C angedeutet.

Zwischen 900 und 1000 °C ist die Mischungslücke zwischen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  anhand der Projektion durch ein binodales Verhalten (gestrichelte Linie) beschreibbar. Die Mischbarkeit der Phasen nimmt hierbei stark zu und die Ausdehnung der Mischungslücke wird verringert. Oberhalb einschließlich 1050 °C ändert sich das Zustandsverhalten merklich. Zwischen 1050 und 1150 °C verringert sich die Mischbarkeit der Phasen wieder und die Mischungslücke weitet sich auf.

Die anhand der Projektion anzunehmende binodale Entmischung im 3-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2+L$  zwischen 900 und 1000 °C kann in erster Näherung mit Hilfe der Wechselwirkungsparameter für binäres Verhalten  $W_{G1}$  und  $W_{G2}$ , den sogenannten Margules-Parametern (MARGULES, 1895 und THOMPSON, 1967), gefittet werden (Tab.9). Hierzu wurde das Computerprogramm BINARY (KAIPING, 1986) benutzt. Aufgrund der geringen Anzahl an Datenpaare konnte die Anpassung nur unter der Voraussetzung von linearer Temperaturabhängigkeit der Margulesparameter durchgeführt werden.

Tab.9: Experimentelle und gefittete Daten zur näherungsweise Berechnung der Mischungslücke zwischen den Phasen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  im 3-Phasenraum von 900 bis 1000 °C

T[°C]	Binode gemessen		Binode gefittet		Spinode gefittet		$W_{G1}$ gemessen	$W_{G2}$ gemessen	$W_{G1}$ gefittet	$W_{G2}$ gefittet
	$X_{2a}$	$X_{2b}$	$X_{2a}$	$X_{2b}$	$X_{2a}$	$X_{2b}$	[J/MolK]	[J/MolK]	[J/MolK]	[J/MolK]
1000.0	0.287	0.883	0.290	0.887	0.430	0.792	28297.9	19039.5	28480.0	18753.5
950.0	0.197	0.933	0.191	0.929	0.360	0.824	31041.8	20751.8	30677.5	21323.7
900.0	0.120	0.954	0.123	0.955	0.303	0.848	32693.0	24179.8	32875.1	23893.9

In Abb.34 sind die anhand der Wechselwirkungsparameter für binäre Systeme gefitteten Löslichkeiten den experimentellen Daten der Projektion gegenübergestellt.

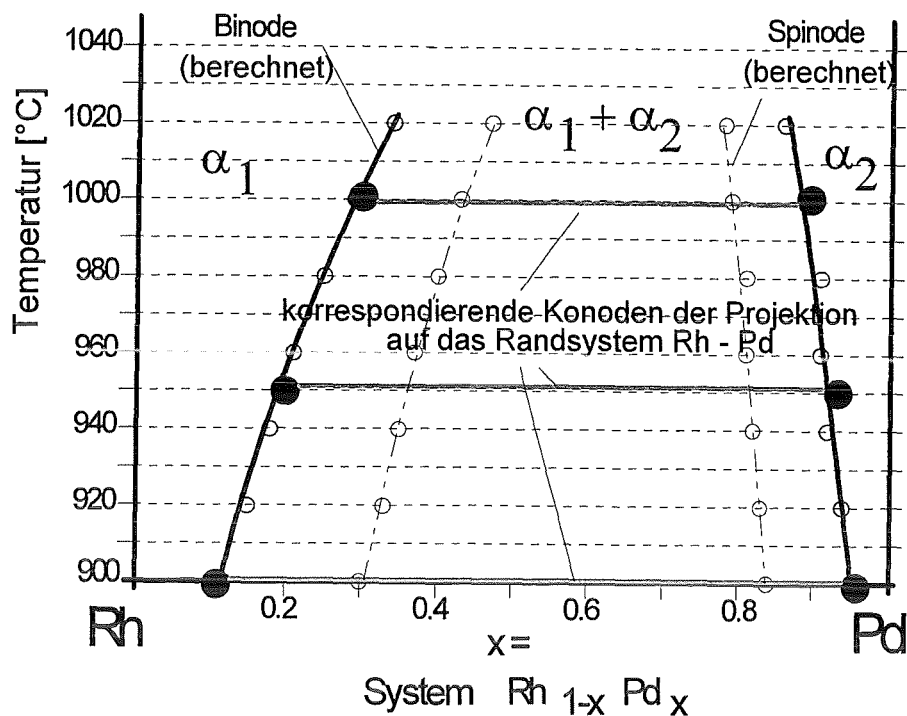


Abb.34: Annäherung der berechneten binodalen Entmischung im 3-Phasenraum  $\alpha_1 + \alpha_2 + L$  bei 900 bis 1000 °C (strainfreier, kohärenter Fall) an die experimentellen Daten der Projektion der korrespondierenden Grenzkonoden  $\alpha_1 - \alpha_2$  auf das Randsystem Pd - Rh

Mit dem Computerprogramm BINARY (KAIPING, 1986) gelingt eine hinreichend gute numerische Anpassung des binodalen Entmischungsverhaltens an die Lage der projizierten Grenzkonoden  $\alpha_1 - \alpha_2$  des 3-Phasenraums bei Temperaturen von 900, 950 und 1000 °C. Hierbei kann ausschließlich ein kohärenter Solvus angenähert werden. Das metallische System ist im Subsolidus jedoch nicht *strainfrei*. Für kondensierte Phasen kann ein bestimmtes Maß an Verzerrungsenergie angenommen werden. Für den realen, inkohärenten Zustand verringern sich mit der theoretischen, kritischen Temperatur der Spinode auch die Randlöslichkeiten um einen Betrag, der die Verzerrungsenergie repräsentiert.

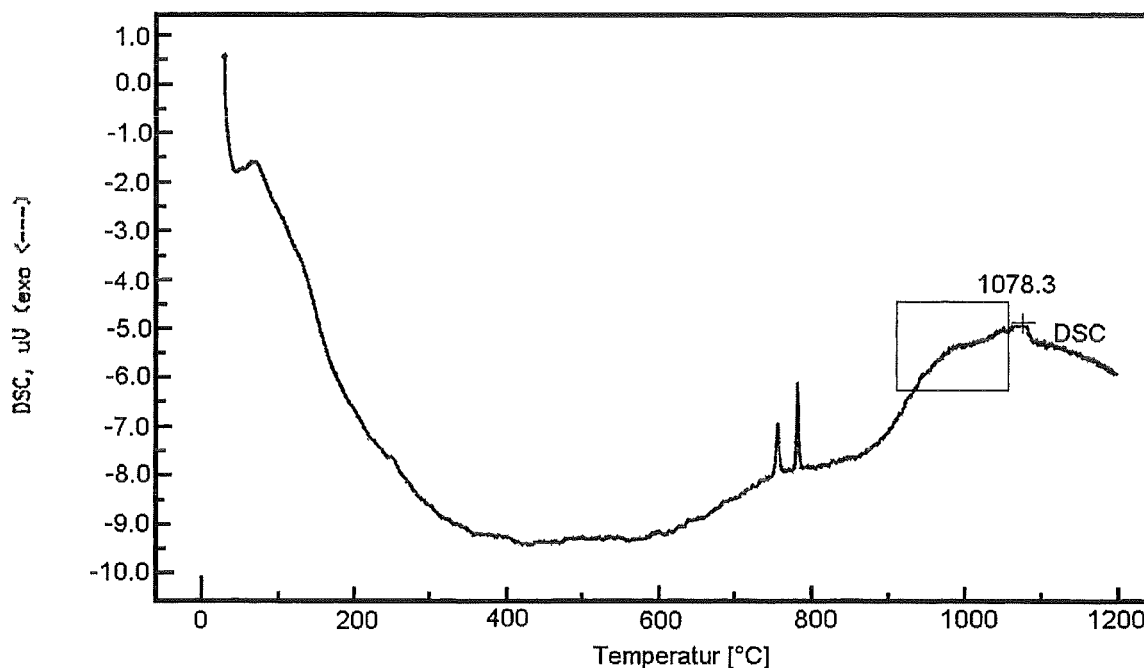
Die anhand der binären Margules-Parameter durchgeführte Annäherung an die Projektion ist sinnvoll. Die Tellurgehalte der Phasen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  sind gering und verändern sich zwischen 900 und 1000 °C nur wenig. Sie betragen bei der  $\alpha_1$ -Phase weniger als 1 At.-%. Die Tellurgehalte der  $\alpha_2$ -Phase betragen zwischen 8 und 12 At.-%. Die experimentell bestimmten Konoden verlaufen nahezu parallel.

Eine quantitative Berechnungen der Entmischung im 3-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2+L$  gelingt jedoch nur durch die Anwendung von Algorithmen, die die hierfür notwendigen Margules-Parameter für Entmischungen in ternären Systemen ( $W_{G1}$ ,  $W_{G2}$  und  $W_{G3}$ ) beinhalten. Aufgrund der geringen Anzahl der hier zur Verfügung stehenden Datenpaare, konnten diese nicht angewandt werden.

Die Entmischung zwischen den Phasen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  im 3-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2+L$  entlang der projizierten Grenzknoten  $\alpha_1-\alpha_2$  läßt sich von 900 bis ca. 1030 °C durch einen binodalen Verlauf jedoch gut beschreiben.

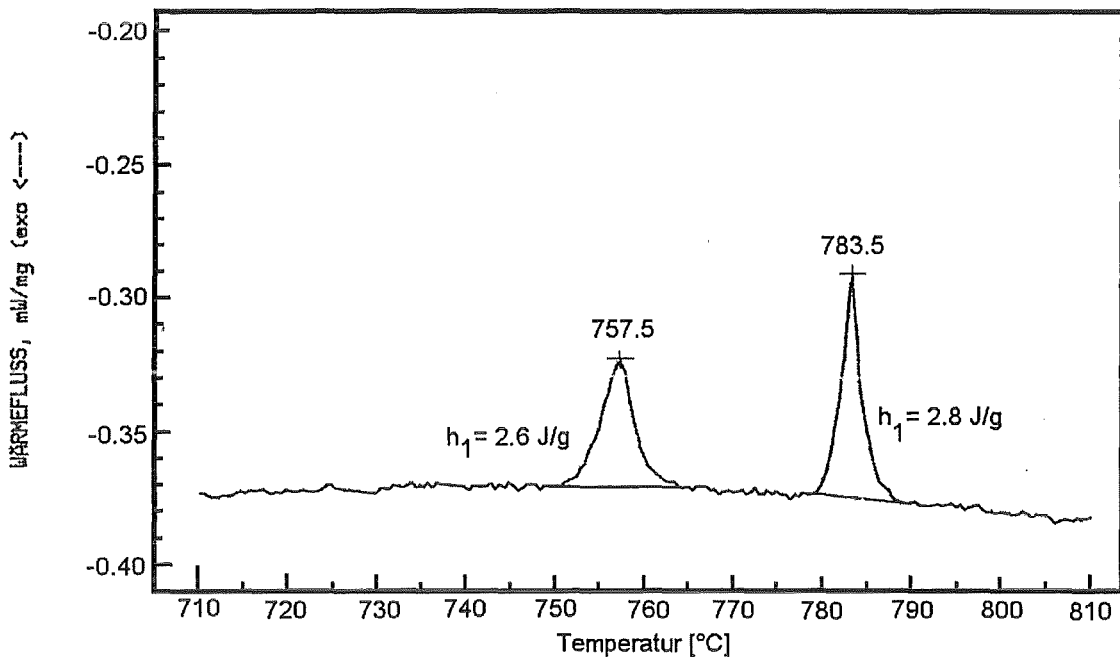
Bei Temperaturen oberhalb einschließlich 1050 °C zeigt sich zwischen den Mischkristallphasen ein gänzlich anderes Entmischungsverhalten. Der Wechsel im Zustandsverhalten der  $\alpha_2$ -Phase ist durch eine Phasentransformation begründet. Die Transformationstemperatur läßt sich mit ca. 1030 °C abschätzen (Abb.33, fett-gestrichelte, horizontale Linie).

Mit Methoden der Differenzthermoanalyse, DTA und DSC wird in diesem Zusammenhang eine Probe (40 n, Anhang D, Tab.31) aus dem 3-Phasenfeld  $\alpha_1+\alpha_2+L$  auf Enthalpieänderungen untersucht (Abb.35). Zur Vermeidung von Oxidation wird die Probe während der Analyse mit Argon umspült.

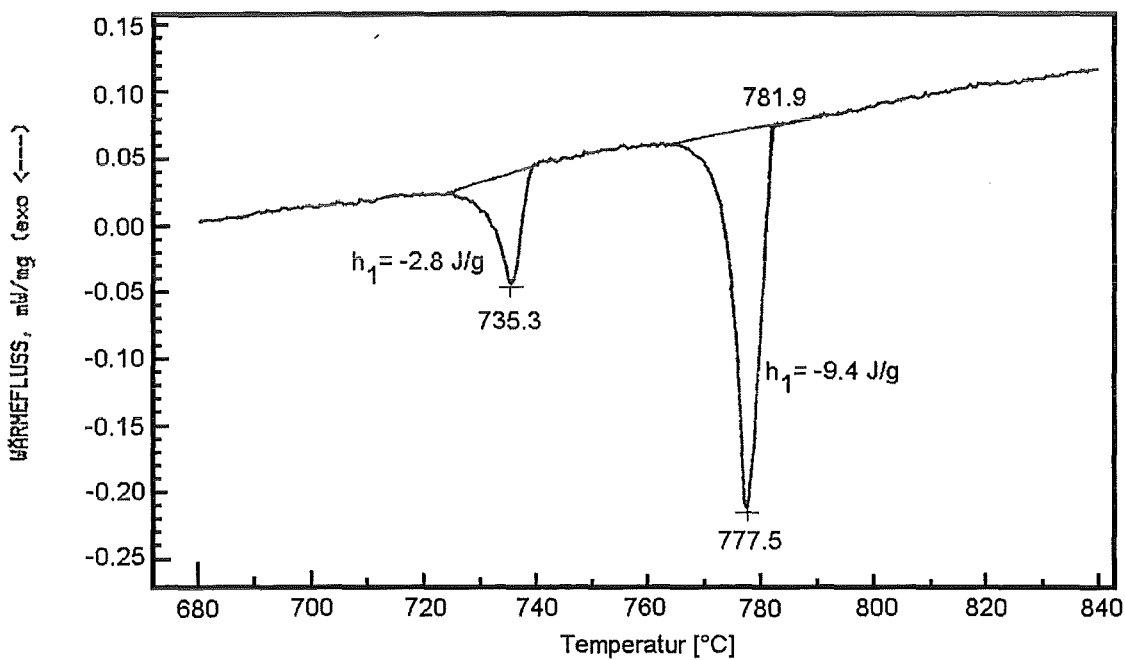


(a) DSC-Heizlauf (5 K/min)

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)



(b) Wärmefluß beim Heizlauf (5 K/min)



(c) Wärmefluß beim Kühllauf (10 K/min)

Abb.35: Thermoanalyse der Phasen des 3-Phasenraums  $\alpha_1 + \alpha_2 + L$ 

Beim Heizen der den 3-Phasenraum  $\alpha_1 + \alpha_2 + L$  beschreibenden Probe (40 n) mittels Thermoanalyse können vier endotherme Reaktionen gefunden werden (Tab.10).

Ab ca. 900 °C zeigt sich ein breiter, stark endothermer Effekt (Abb.35a, Fenster), der wohl Veränderungen in der Realstruktur der Phasen kennzeichnet. An den Mischkristallphasen können mittels TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) Clusterbildung sowie hohe Versetzungsdichten bestimmt werden (siehe Kap.6, Abb.69).

Bei 1078 °C wird eine endotherme Reaktion beobachtet, die für die Phasentransformation der  $\alpha_2$ -Phase herangezogen werden kann (siehe dazu Abb.33). Eine mögliche Erklärung für die Transformation liegt in einem Ordnungs/Unordnungsprozeß des Tellurs. Zu niedrigeren Temperaturen ist aufgrund der geometrischen Verhältnisse die Bildung von Te-Te-Hanteln wahrscheinlich. Zu höheren Temperaturen kann eine statistische Te-Verteilung ohne Änderung der Raumgruppe angenommen werden.

Die Mischkristallphase  $\alpha_2$  schmilzt bei Temperaturen deutlich oberhalb 1300 °C.

Der Zerfall der  $\gamma$ -Phase (26 At.-% Te) in  $\delta''$  (ca. 27 At.-% Te) und  $\gamma''$  (25 At.-% Te) erfolgt beim Heizen der Probe bei 758 °C. Die Rhodiumlöslichkeit der Phasen ist gering. Im binären System Pd - Te wird der Zerfall bei 750 °C beobachtet (Kap.3.4). Bei 784 °C bildet sich eine eutektische Schmelze. Die Phase  $\gamma''$  schmilzt hierbei vollständig auf. Die Reaktionsenthalpien betragen 2.6 J/g bzw. 2.8 J/g.

Beim anschließenden Kühlen der Probe kristallisiert die ternäre Schmelze bei 778 °C eutektisch. Hierbei wird eine Bildungsenthalpie von 9.4 J/g frei. Der Einfluß der Rhodumlöslichkeit (1- bis 2 At.-%) auf die Schmelztemperatur ist gering. Bei 735 °C wird die Phasentransformation der  $\gamma''$ -Phase in  $\gamma'$  beobachtet.

Tab.10: Zuordnung der mittels Thermoanalyse gefundenen Reaktionen im 3-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2+L$

Heizlauf mit 5 K/min (Argonfluß = 150 ml/min)				
Temperatur [°C]	Reaktionsenthalpie [J/g]	endotherm	exotherm	Reaktionsbeschreibung
758	2.6	x	-	eutektoider Zerfall: $\gamma-(Pd,Rh)_{20}Te_7 \Rightarrow$ $\gamma''-(Pd,Rh)_3Te + \delta''-(Pd,Rh)_8Te_3$
784	2.8	x	-	Schmelzen am Eutektikum: $\alpha-(Pd,Rh,Te) + \gamma''-(Pd,Rh)_3Te \Rightarrow$ Liquid
ab 950	-	-	-	Änderungen in der Realstruktur der Phasen
1078	-	-	-	Phasentransformation von $\alpha_2$
Kühllauf mit 10 K/min (Argonfluß = 150 ml/min)				
Temperatur [°C]	Reaktionsenthalpie [J/g]	endotherm	exotherm	Reaktionsbeschreibung
735	-2.8	-	x	Phasentransformation: $\gamma''-(Pd,Rh)_3Te \Rightarrow$ $\gamma'-(Pd,Rh)_3Te$
778°C	-9.4	-	x	eutektisches Erstarren: $\alpha_1 + \alpha_2 + \text{Liquid} \Rightarrow$ $\alpha_1 + \alpha_2'-(Pd,Rh,Te) +$ $\gamma''-(Pd,Rh)_3Te$

Die gemessene endotherme Reaktion bei 1078 °C macht das experimentell bestimmte Entmischungsverhalten im 3-Phasenraum  $\alpha_1 + \alpha_2 + L$  zwischen den Phasen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  erklärbar. Aufgrund der Phasentransformation der  $\alpha_2$ -Phase ist die Entmischung entlang der Grenzknoten  $\alpha_1 - \alpha_2$  nur bis ca. 1000 °C über einen binodalen Verlauf beschreibbar. Oberhalb der Phasentransformation ist das Entmischungsverhalten ein anderes und die Entmischung wird ausgeprägter.

Von KELM et al. (1990) wurde im binären System Pd - Te für die Soliduskurve der  $\alpha$ -Phase eine retrograde Tellurlöslichkeit festgestellt (Abb.36).

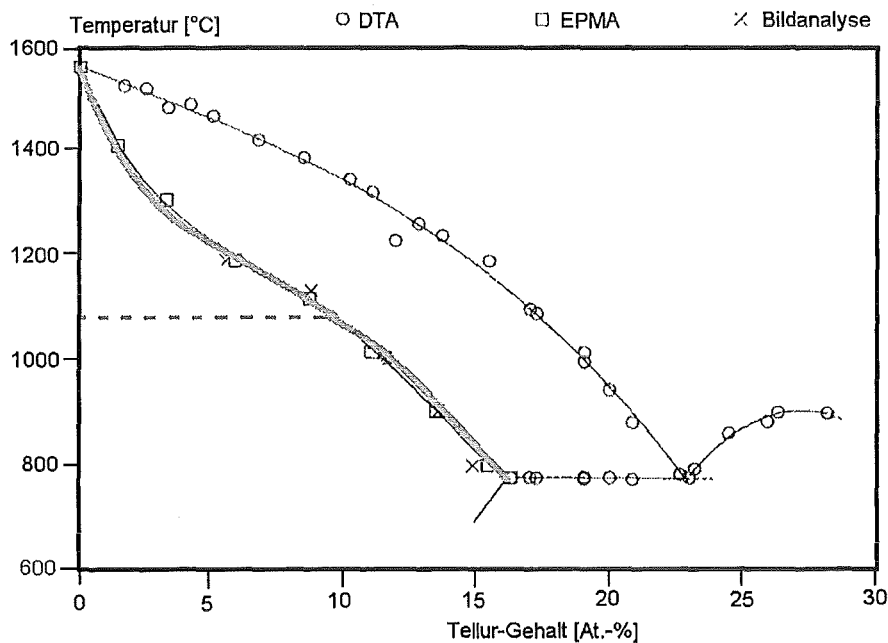


Abb.36: Die retrograde Tellurlöslichkeit der  $\alpha_2$ -Mischkristallphase (Messwerte nach KELM et al. ,1990)

Das Zustandsdiagramm der binären Mischkristallphase zeigt nach KELM et al. eine Löslichkeitsfunktion von Tellur, die zwischen 1000 und 1200 °C einen Wendepunkt aufweist. Setzt man die am ternären System gefundene Phasentransformation auch für das binäre System zwischen 1000 und 1200 °C voraus, kann das außergewöhnliche Löslichkeitsverhalten von Tellur in Palladium erklärt werden. Die experimentell bestimmten Daten (KELM et al. ,1990) lassen sich anhand des hier schematisch eingezeichneten Löslichkeitsverlaufs (graue Linie) gut beschreiben. Eine Phasentransformation, die für das veränderte Löslichkeitsverhalten verantwortlich ist, kann so auch für das binäre System vorhergesagt werden. Ein entsprechend der ternären Phase gearteter Ordnungsvorgang von Tellur übt wohl auch Einfluß auf den tiefen Subsolidusbereich des binären Systems Pd - Te

aus. Eine Entmischung mit ca.  $\text{Pd}_{97}\text{Te}_3$  und  $\text{Pd}_{90}\text{Te}_{10}$  als begrenzende Phasen ist wahrscheinlich.

### 5.1.6 Der 2-Phasenraum $\alpha_1 + \alpha_2$

In diesem Kapitel wird die Ausdehnung des 2-Phasenraums  $\alpha_1 + \alpha_2$  bei Temperaturen von 1050 bis 900 °C beschrieben. Alle hier ins thermodynamische Gleichgewicht gesetzten Proben mit jeweils gleicher Ausgangszusammensetzung (75 At.-% Pd, 20 At.-% Rh, 5 At.-% Te) bestehen ausschließlich aus den platinmetallreichen Phasen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$ . Alle Konoden der isothermen Schnittlagen schneiden im 2-Phasenraum den stöchiometrischen Punkt der eingesetzten Gesamtzusammensetzung und sind somit direkt vergleichbar.

Die Ausdehnung des 2-Phasenraums  $\alpha_1 + \alpha_2$  als Funktion von Temperatur und Tellurgehalt kann anhand des vertikalen Schnitts durch das Teilsystem  $\text{Pd}_{65}\text{Rh}_{25}\text{Te}_{10}$  -  $\text{Pd}_{72.5}\text{Rh}_{27.5}$  gezeigt werden (Abb.37). Diese Schnittlage (B) ist in Abb.31 eingetragen.

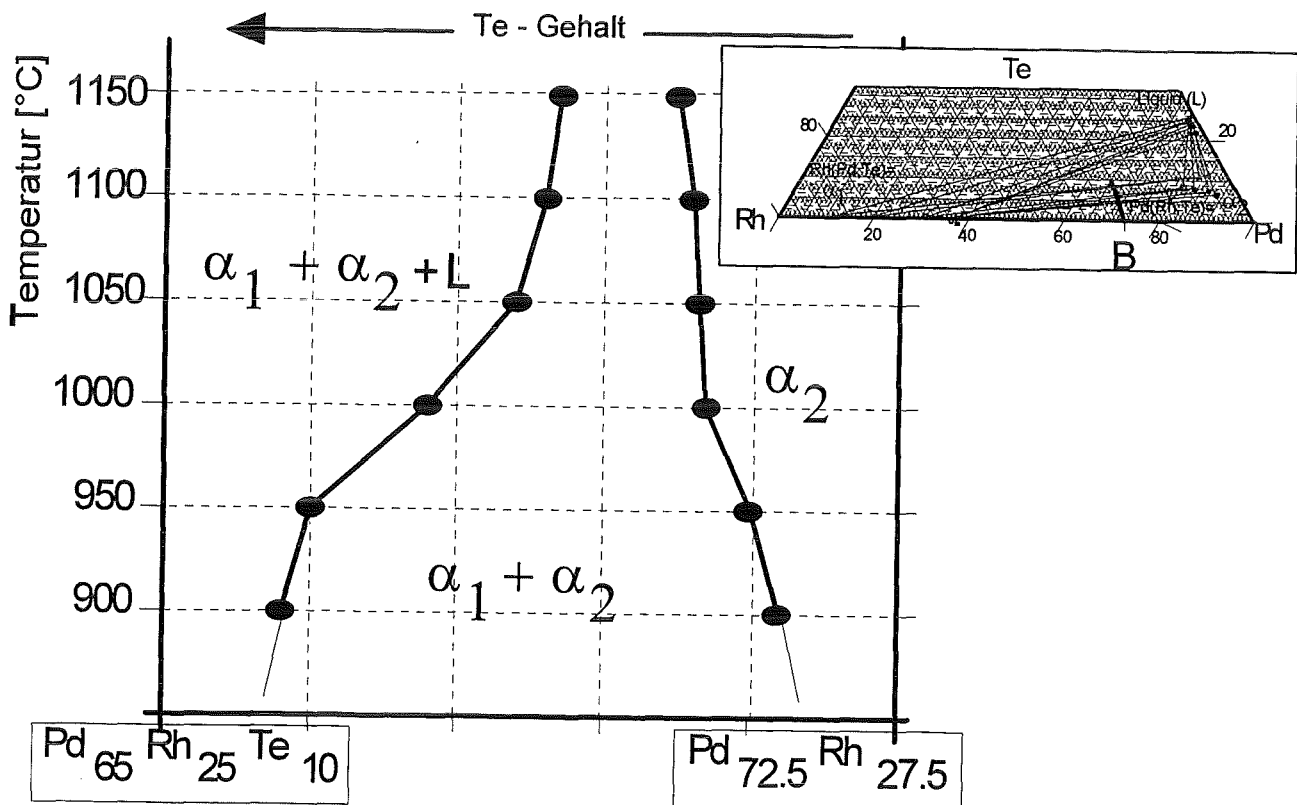


Abb.37: Vertikaler Schnitt im Teilsystem  $\text{Pd}_{65}\text{Rh}_{25}\text{Te}_{10}$  -  $\text{Pd}_{72.5}\text{Rh}_{27.5}$  (siehe dazu Abb.31, Schnittlage B)



Die Phasengrenze zwischen dem 3-Phasenraum  $\alpha_1 + \alpha_2 + L$  und dem 2-Phasenraum  $\alpha_1 + \alpha_2$  verschiebt sich mit abnehmender Gleichgewichtstemperatur zu höheren Tellurgehalten. Die Phasengrenze zwischen dem 2-Phasenraum  $\alpha_1 + \alpha_2$  und dem 1-Phasenraum  $\alpha_2$  bewegt sich hierbei zu geringeren Tellurgehalten. Dies hat mit abnehmender Temperatur eine deutliche Verbreiterung des 2-Phasenfelds entlang der Schnittlage Te - Pd<sub>72.5</sub>Rh<sub>27.5</sub> zur Folge. Die Entmischung der Phasen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  wird ausgeprägter.

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich anhand der vertikalen Schnitte entlang der experimentell bestimmten Konoden im 2-Phasenraum  $\alpha_1 + \alpha_2$ . Die Entmischung der Phasen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  im 2-Phasenraum kann unter ausschließlicher Berücksichtigung der Platinmetallverhältnisse charakterisiert werden. In Abb.38 werden hierzu die experimentell bestimmten Konoden  $\alpha_1 - \alpha_2$ , die alle den stöchiometrischen Punkt der Einwaage (75 %Pd, 20% Rh, 5 %Te) schneiden, auf das binäre System Rh - Pd projiziert.

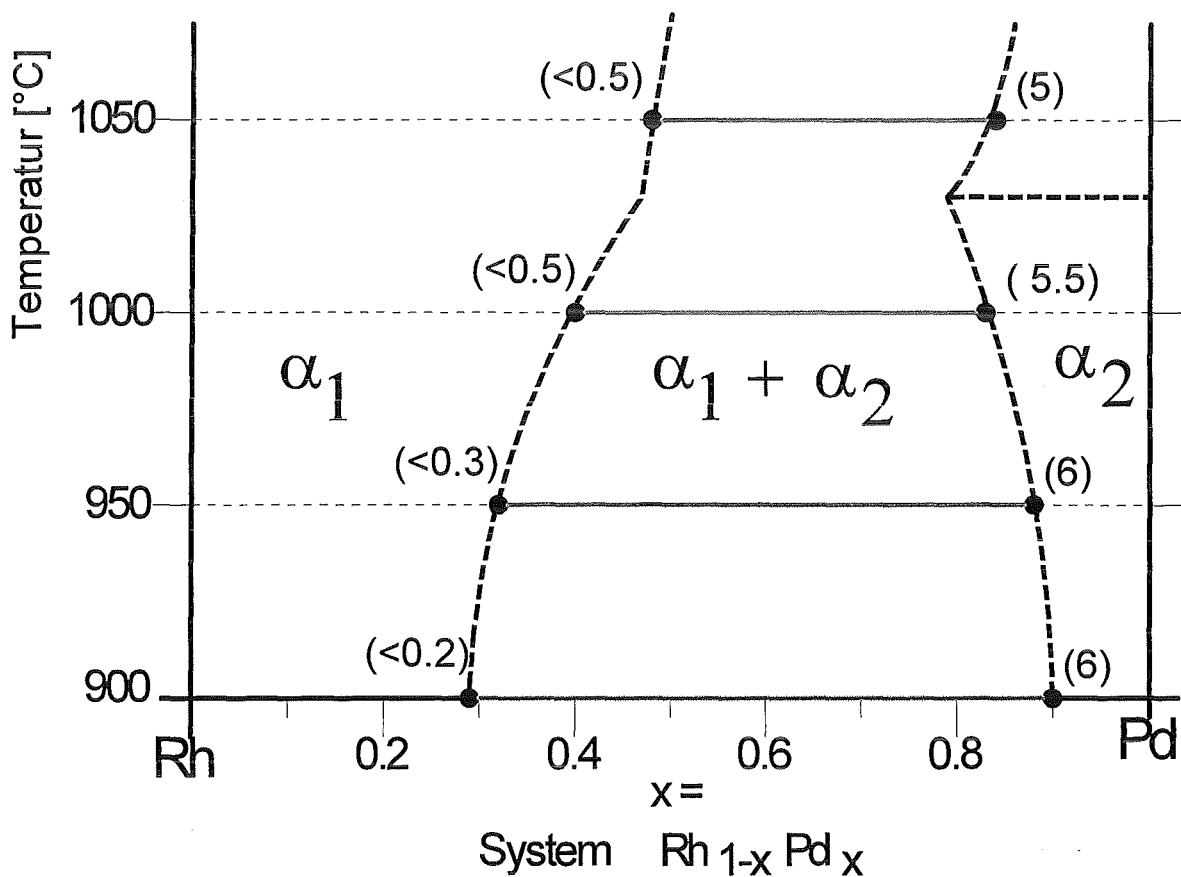


Abb.38: Vertikale Schnitte durch den 2-Phasenraum  $\alpha_1 + \alpha_2$  entlang der Konoden  $\alpha_1 - \alpha_2$  als Projektion auf das Randsystem Rh - Pd (die gemessenen Te-Gehalte in At.-% stehen anbei)

Die Entmischung im 2-Phasenraum  $\alpha_1 + \alpha_2$  zeigt merkliche Übereinstimmung mit der Entmischung im 3-Phasenraum  $\alpha_1 + \alpha_2 + L$  entlang der Grenzkonoden  $\alpha_1 - \alpha_2$ .

Zwischen 900 und 1000 °C erhöht sich die Mischbarkeit der Phasen merklich. Die maximale Pd-Löslichkeit von  $\alpha_1$  steigt hierbei von 29 auf 41 At.-%, die Rh-Löslichkeit der  $\alpha_2$ -Phase von 10 auf 17 At.%. Die Entmischung im 2-Phasenraum wird verringert.

Zwischen 1000 und 1050 °C ist eine starke Veränderung im Löslichkeitsverhalten der  $\alpha_2$ -Phase festzustellen. Die Mischbarkeit von  $\alpha_2$  ist mit steigenden Temperaturen deutlich eingeschränkt und die Entmischung im 2-Phasenraum wird ausgeprägter.

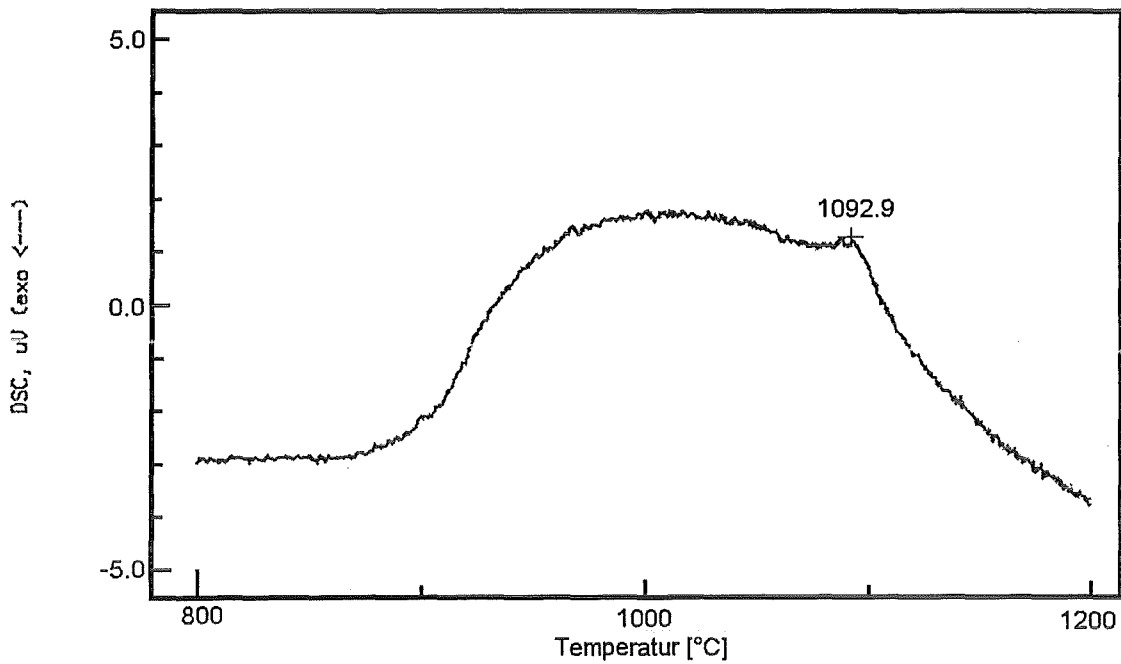
Die Entmischung im 2-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2$  beschreibt einen zusammengesetzten Solvus. Als Ursache der veränderten Rhodiumlöslichkeit von  $\alpha_2$  im 2-Phasenraum oberhalb 1000 °C kann in Analogie zu den Beobachtungen am 3-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2+L$  (Kap.5.1.5), eine Phasentransformation in der  $\alpha_2$ -Phase herangezogen werden (Abb.38, fett-gestrichelte, horizontale Linie).

Eine den 2-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2$  beschreibende Probe (16 nf, Anhang D, Tab.32) wurde diesbezüglich mittels Thermoanalyse untersucht (Abb.39).

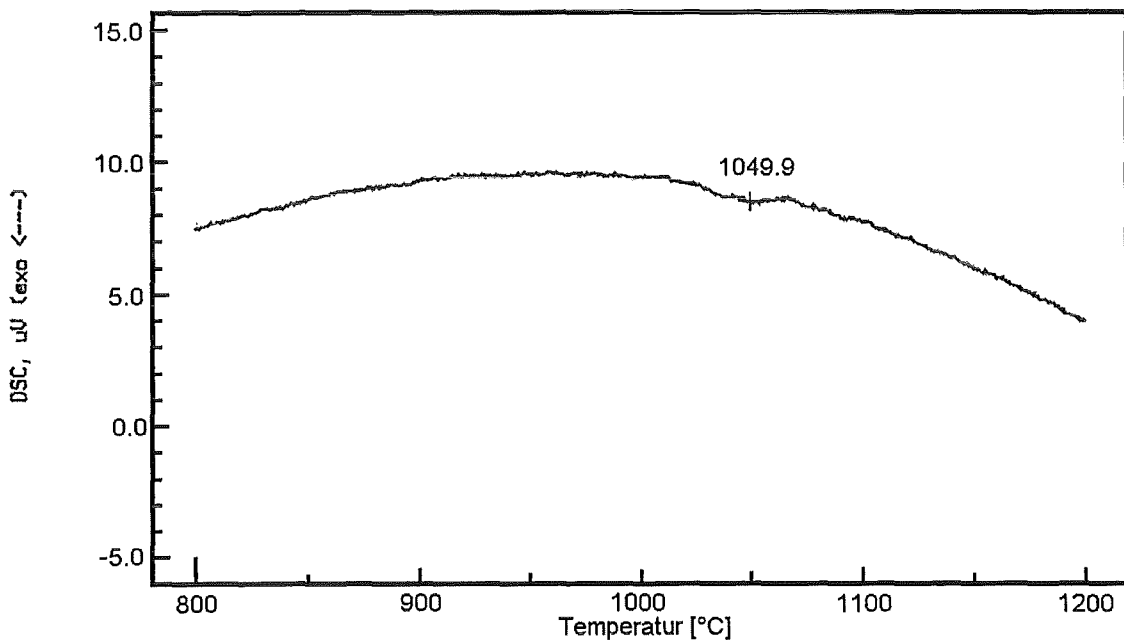
Beim Heizen der Probe zeigt sich ab ca. 900 °C ein endothermer Vorgang, der sich über eine Temperaturbreite von 200 °C erstreckt. Dieser kennzeichnet wohl, in Übereinstimmung zu Kap.5.1.5, Abb.35a, Veränderungen in der Realstruktur der Phasen. Diese sind durch hohe Versetzungsdichten charakterisiert.

Bei 1093 °C wird dieser endotherme Vorgang von einem weiteren endothermen Effekt überlagert. Dieser ist der Phasentransformation von  $\alpha_2$  im 2-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2$  zuzuordnen. Am 3-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2+L$  wird ein analoges Schema gefunden (Kap.5.1.5). Die Transformationstemperatur beträgt im 3-Phasenraum 1078 °C.

Die Phasentransformation von  $\alpha_2$  ist reversibel. Beim Kühllauf wird ein exothermer Effekt bei 1050 °C bestimmt. Die Hysterese beträgt unter den eingestellten Meßbedingungen ca. 40 °C. Der Phasenübergang kann anhand der hier angewandten röntgenographischen Methoden nicht gefunden werden.



(a) DSC-Heizlauf (5K/min)



(b) DSC-Kühllauf (10K/min)

Abb.39: Thermoanalyse der Phasen des 2-Phasenfeldes  $\alpha_1 + \alpha_2$  unter Argon (150 ml/min)

### 5.1.7 Der 3-Phasenraum $\alpha_1 + (\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2 + \text{L}$

Im ternären System Pd - Rh - Te ist der ausgedehnte 3-Phasenraum  $\alpha_1 + (\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2 + \text{L}$  unterhalb 993 °C, der eutektischen Temperatur des binären Randsystems Rh - Te, existent. Die Stabilität des 3-Phasenraums reicht mutmaßlich bis 503 °C, der Temperatur der eutektischen Erstarrung der Schmelze im Randsystem Pd - Te. Die Ausdehnung des 3-Phasenraumes  $\alpha_1 + (\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2 + \text{L}$  bei Temperaturen von 950 bis 750 °C ist in Abb.40 dargestellt.

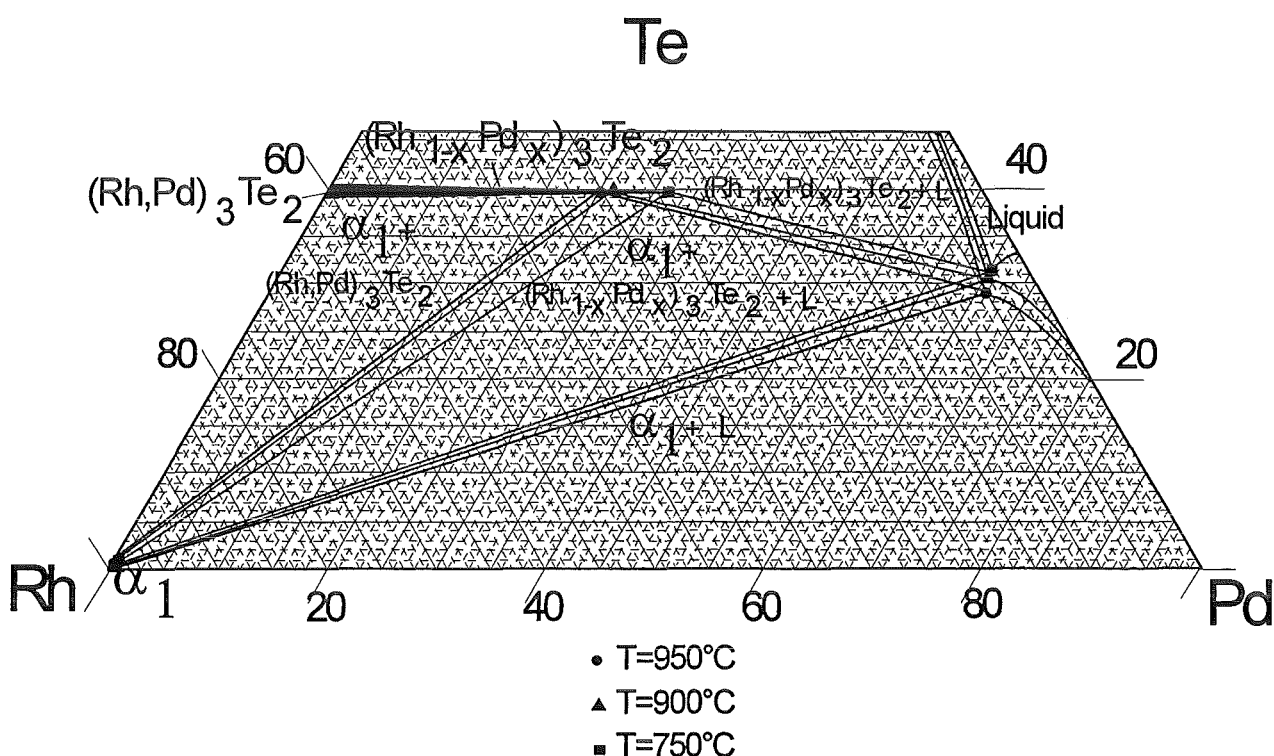
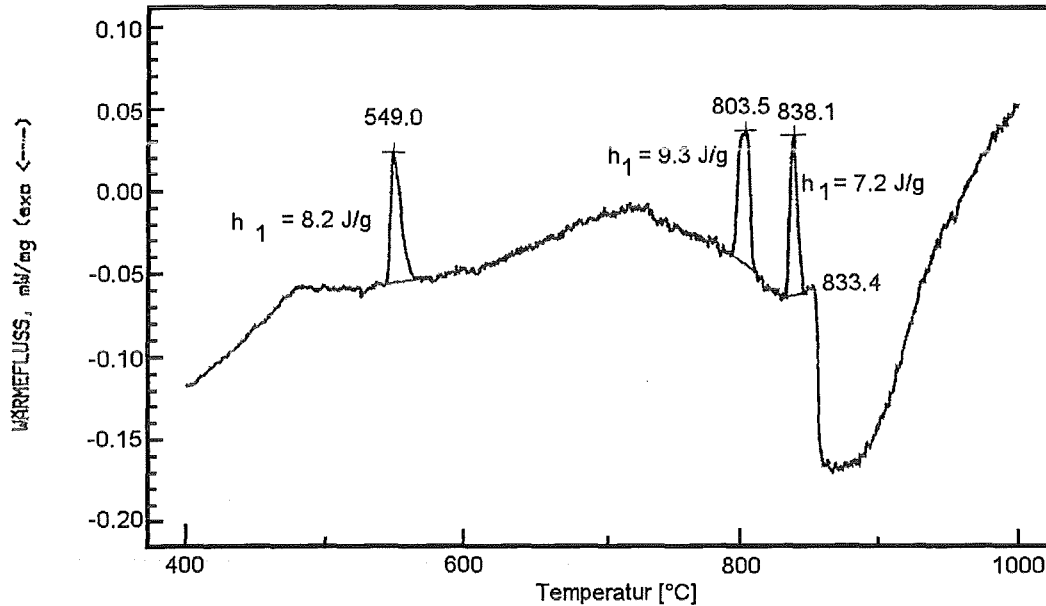


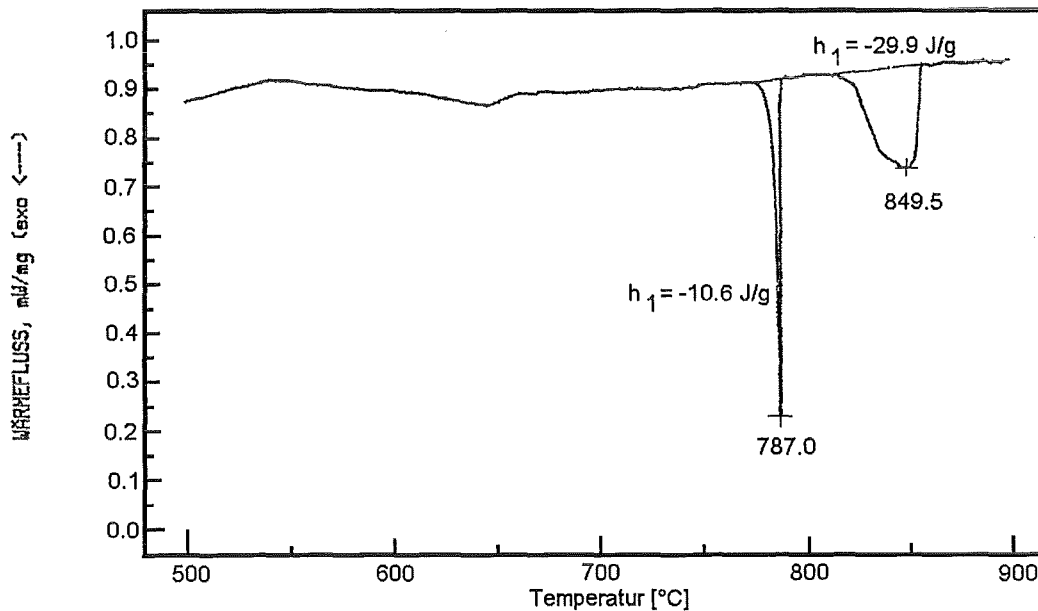
Abb.40: Der 3-Phasenraum  $\alpha_1 + (\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2 + \text{L}$  zwischen 950 und 750 °C

Die Ausdehnung des 3-Phasenraums  $\alpha_1 + (\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2 + \text{L}$  ist zwischen 950 und 750 °C nahezu konstant. Die Mischbarkeit der Phase  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  steigt mit abnehmender Gleichgewichtstemperatur von  $x=0.42$  bei 950 °C auf  $x=0.52$  bei 750 °C. Die Zusammensetzung der Phase  $\alpha_1$  ändert sich als Funktion der Temperatur unmerklich. Der Tellurgehalt der Schmelzphase steigt geringfügig mit abnehmender Temperatur. Die Phasengrenzen des 3-Phasenraums  $\alpha_1 + (\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2 + \text{L}$  verschieben sich mit abnehmender Temperatur in Richtung des binären Randsystems Pd - Te.

Mit thermoanalytischen Methoden wurde eine Probe (70 n, Anhang D, Tab.31) aus dem 3-Phasenraum  $\alpha_1 + (\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2 + \text{L}$  untersucht (Abb.41). Die Messungen wurden unter Argon (150 ml/min) durchgeführt, um die Bildung von oxidischen Phasen zu vermeiden.



(a) Wärmefluß beim Heizlauf (5 K/min)



(b) Wärmefluß beim Kühllauf (10 K/min)

Abb.41: Thermoanalyse der Phasen des 3-Phasenraums  $\alpha_1 + (\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2 + \text{L}$  (Siehe Gefügebild der Proben 68 nf und 67 nf, Anhang A, Abb.77)

Die Interpretation der mittels Thermoanalyse gefundenen thermodynamischen Effekte gelingt nicht eindeutig. In Tab.11 erfolgt die mögliche Zuordnung der endothermen bzw. exothermen Reaktionen.

Tab.11: Zuordnung der thermischen Effekte an den Phasen des 3-Phasenraums  $\alpha_1 + (\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2 + \text{L}$

Heizlauf mit 5 K/min (Argonfluß = 150 ml/min)				
Temperatur [°C]	Reaktions- enthalpie [J/g]	endotherm	exotherm	Reaktionsbeschreibung
549	+ 8.2	x	-	Bildung von $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$ : $\text{Rh}(\text{Te}) + (\text{Rh},\text{Pd})\text{Te}_{1-y} \Rightarrow$ $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$
804	+ 9.3	x	-	Schmelzen: $\alpha_2 + \gamma''-(\text{Pd},\text{Rh})_3\text{Te} \Rightarrow \text{Liquid}$
838	+ 7.2	x	-	Entmischung von $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$
ca. 870	-	-	x	stark exotherme Reaktion, keine eindeutige Zuordnung
Kühllauf mit 10 K/min (Argonfluß = 150 ml/min)				
Temperatur [°C]	Reaktions- enthalpie [J/g]	endotherm	exotherm	Reaktionsbeschreibung
787	-10.6	-	x	eutektische Kristallisation der Schmelze: $\text{Liquid} \Rightarrow \alpha_2 + \gamma''-(\text{Pd},\text{Rh})_3\text{Te}$
ca. 850	-29.9	-	x	Kristallisation von $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$

Die ternäre Mischkristallphase  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  bildet sich bei 549 °C. Bei 804 °C entsteht durch den Zerfall von  $\text{Pd}(\text{Rh},\text{Te})$  und dem Tellurid  $\gamma''-(\text{Pd},\text{Rh})_3\text{Te}$  die palladium- und tellurreiche Schmelzphase. Die Phase  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  entmischt mutmaßlich bei 838 °C in eine rhodiumreiche, kristalline Phase und in eine an Palladium reichere Schmelze. Die stark exotherme Reaktion um 870 °C kann nicht zugeordnet werden.

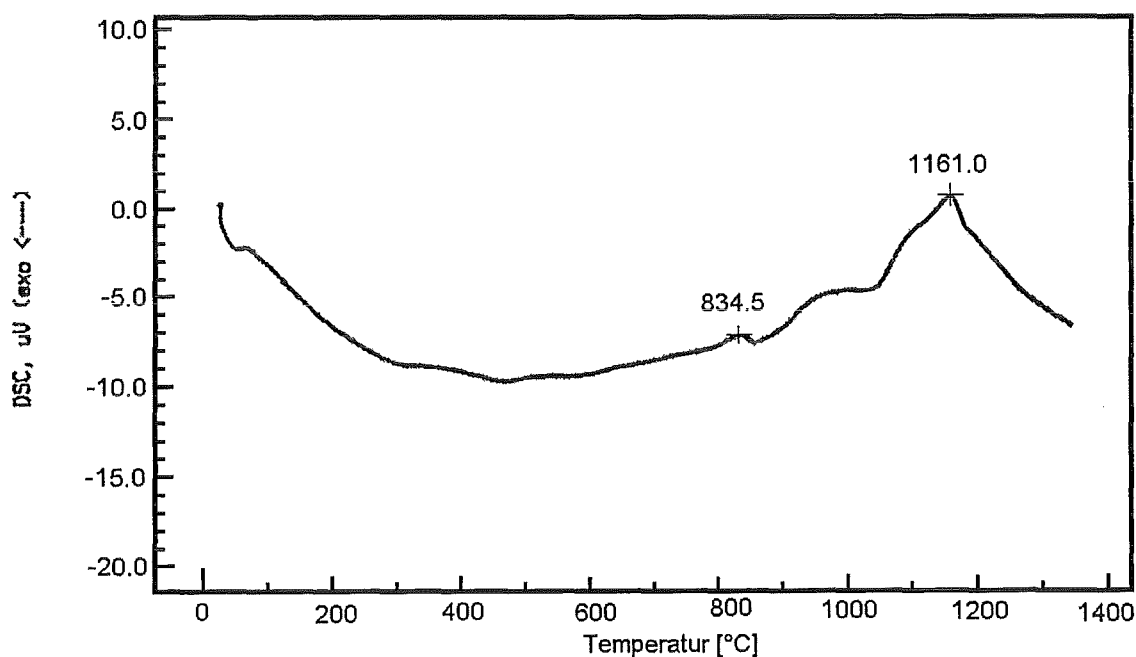
Beim anschließenden Kühlen kristallisiert bei 850 °C die an Rhodium reiche Mischkristallphase  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$ . Die exotherme Reaktion wird durch einen

außerordentlich breiten Reaktionspeak gekennzeichnet. Eine Überlagerung von mehreren Teilreaktionen kann hier vermutet werden. Die eutektische Schmelzphase kristallisiert bei 787 °C.

### 5.1.8 Der 2-Phasenraum $(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2 + (\text{Rh,Pd})\text{Te}_{1+x}$

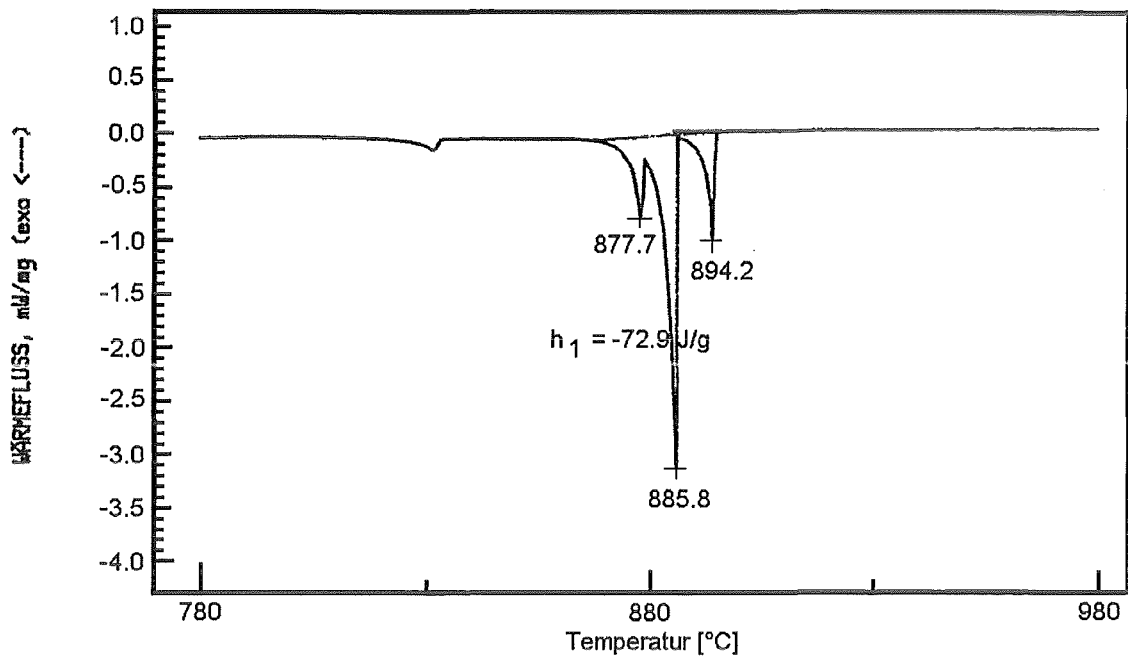
In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der thermischen Analyse der Phasen des 2-Phasenfeldes  $(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2 + (\text{Rh,Pd})\text{Te}_{1+x}$  aufgezeigt. Dazu wurde die Probe 72 n (Anhang D, Tab.31) untersucht (Abb.42).

Bezüglich der thermischen Stabilität der binären Phase RhTe existieren widersprüchliche Aussagen. Nach DING et al. (1990) ist die hexagonale Verbindung RhTe erst unterhalb 829 °C existent. GELLER (1955) gelang jedoch die Synthese des Tellurids durch Festkörperreaktion bei 900 °C. In dieser Arbeit wurden zweifelsfrei im ternären System bei 900 °C Konoden zwischen den Phasen  $(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2$  und  $(\text{Rh,Pd})\text{Te}_{1+x}$  gefunden (Anhang E, Tab.42).

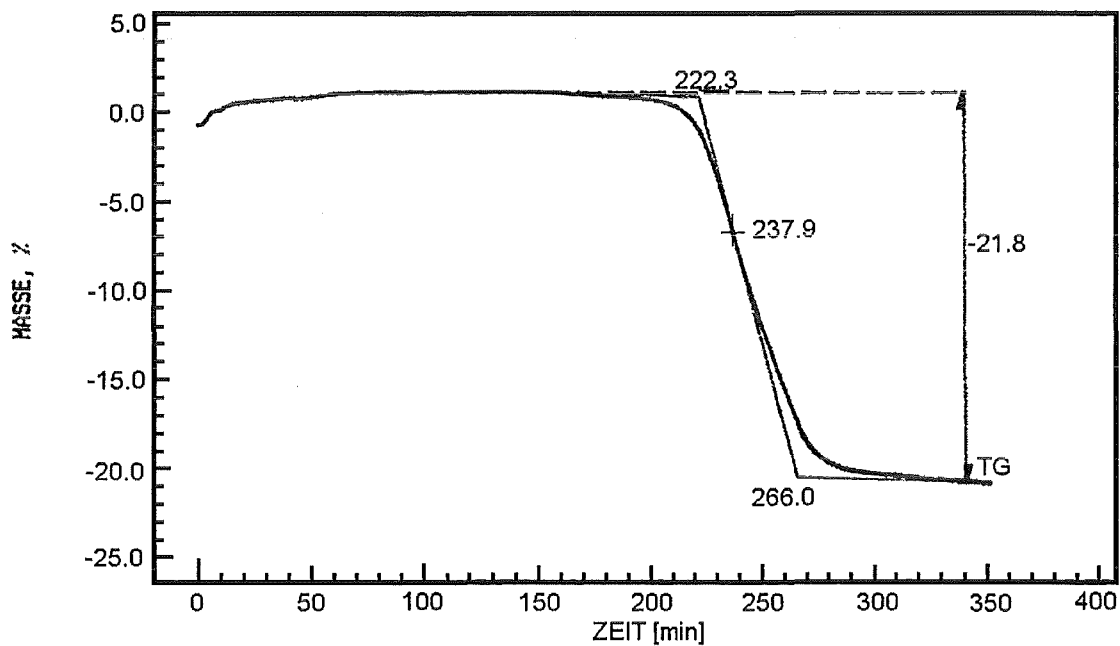


(a) DSC-Heizlauf (5 K/min)

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)



(b) Wärmefluß beim Kühllauf (10 K/min)



(c) Massenänderung beim Heizen (5 K/min)

Abb.42: Thermoanalyse der Phasen des 2-Phasenfeldes  $(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2 + (\text{Rh,Pd})\text{Te}_{1+x}$   
(siehe Gefügebild von Probe 72 n, Anhang A.7, Abb.79)

Beim Heizen der das 2-Phasenfeld  $(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2 + (\text{Rh,Pd})\text{Te}_{1+x}$  beschreibenden Probe 72 n entmischt bei 835 °C die Mischkristallphase  $(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2$  in einen kristallinen, rhodiumreichen Anteil und in eine an Palladium reiche Schmelze (siehe Kap.5.1.7). Ab ca. 1000 °C zerfällt die Verbindung  $(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2$  in die fast ausschließlich aus Rhodium



bestehende Phase  $\alpha_1'$ -Rh(Pd,Te) und das Ditellurid (Rh,Pd)Te<sub>2-x</sub>. Diese Verbindung schmilzt bei 1162 °C kongruent. Schon ab 1100 °C beginnt (Rh,Pd)Te<sub>2-x</sub> kongruent zu verdampfen. Nach 325 min auf der Thermowaage, davon 60 min bei 1350 °C, stellt sich wieder ein gravimetrisches Gleichgewicht ein. Der Gewichtsverlust beträgt hierbei ca. 22 %. Beim anschließenden Kühllauf können 3 exotherme Reaktionen festgestellt werden. Eine eindeutige Zuordnung der jeweiligen Reaktionen gelingt nicht. Die Mischkristallphasen (Rh,Pd)<sub>3</sub>Te<sub>2</sub> der beiden Strukturtypen (*Cmcm* und *Ibam*, Kap.5.3) bilden sich mutmaßlich bei 894 °C bzw. 878 °C. Die mengenmäßig dominante Phase (Rh,Pd)Te<sub>1+x</sub> kristallisiert bei 886 °C.

Die drei Phasen konnten nach der Thermoanalyse röntgenographisch bestimmt werden.

Allein anhand Thermoanalyse ist eine exakte Rekonstruktion des komplexen Phasengeschehens im ternären System nicht möglich. Die Ergebnisse aus den thermoanalytischen Untersuchungen bestätigen jedoch die mittels Elektronenstrahlmikrosonde und Röntgenbeugung gefundene Phasenfeldaufteilung.

## 5.2 Das ternäre System Palladium - Rhodium - Tellur unter Einfluß von Sauerstoff

Bei der Konditionierung hochradioaktiver Abfallösungen aus der Kernbrennstoffwiederaufarbeitung müssen ca. 30 verschiedene, fast ausschließlich oxidisch gebundene Elemente, in eine feste Matrix aus Borosilikatglas eingebaut werden. Für das technische Mehrstoffsystem der Verglasung von HAWC werden diesbezüglich oxidierende Bedingungen vorhergesagt. Diese nehmen auf das in diesem Zusammenhang untersuchte ternäre Systems Palladium - Rhodium -Tellur (Kap.5.1) Einfluß.

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie sich das Phasengeschehen des ternären Systems unter eingeschränkter bzw. freier Verfügbarkeit von Luftsauerstoff verändert. Das Zustandsverhalten des Systems unter dem Einfluß von Luftsauerstoff wird dazu modellhaft bei 1050 °C untersucht. Auf die von KELM et al. (1994) im Mehrstoffsystem Laborschmelzer beobachtete Bildung von Platinmetall-Tellur-Sedimenten wird Bezug genommen.

Das Zustandsdiagramm des ternären Systems Pd - Rh - Te läßt sich im edelmetallreichen Zustandsbereich bei 1050 °C durch die Mischkristallgebiete  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ , die 2-Phasenfelder  $\alpha_1+L$ ,  $\alpha_1+\alpha_2$  sowie durch das ausgedehnte 3-Phasengebiet  $\alpha_1-\alpha_2-L$  beschreiben. Die jeweiligen Phasengrenzen wurden in dieser Arbeit mit hoher Genauigkeit lokalisiert (Kap. 5.1.2). Die Einflußnahme von Sauerstoff auf das ternäre System ist auf diese Weise leicht zu quantifizieren.

### 5.2.1 Das System Pd - Rh - Te bei eingeschränkter Sauerstoffverfügbarkeit

In diesem Kapitel wird der Einfluß von Sauerstoff auf das Zustandsdiagramm des ternären Systems bei eingeschränkter Verfügbarkeit von Luftsauerstoff untersucht.

Bei den Experimenten am ternären System zeigte sich, daß bei hohen Temperaturen die SiO<sub>2</sub>-Glasreaktoren chemisch *nicht* inert sind und dem System Sauerstoff anbieten. Werden die SiO<sub>2</sub>-Glasampullen zu lange bei hohen Temperaturen und hohem Te-Dampfdruck (1-5 bar) eingesetzt, korrodieren diese stark und rekristallisieren von innen nach außen, bis schließlich durch Rißbildung Wegsamkeiten für Stofftransport geschaffen werden. Luftsauerstoff dringt in die Ampulle ein. Tellur kann als Tellur-Gas oder als Platinmetall-tellurid entweichen. Die Risse an diesen Ampullen sind mikroskopisch fein (Größenordnung µm). Der Stofftransport in bzw. aus der Probe ist gehemmt. Signifikante Gewichtsänderungen an den Proben sind nicht festzustellen.

Mit zunehmender Verweilzeit der Proben in undichten Ampullen formieren sich aus zunächst submikroskopisch kleinen, fein-dispergierten, oxidischen Partikeln bis zu 20 µm große Aggregate (Abb.43 und Abb.44).

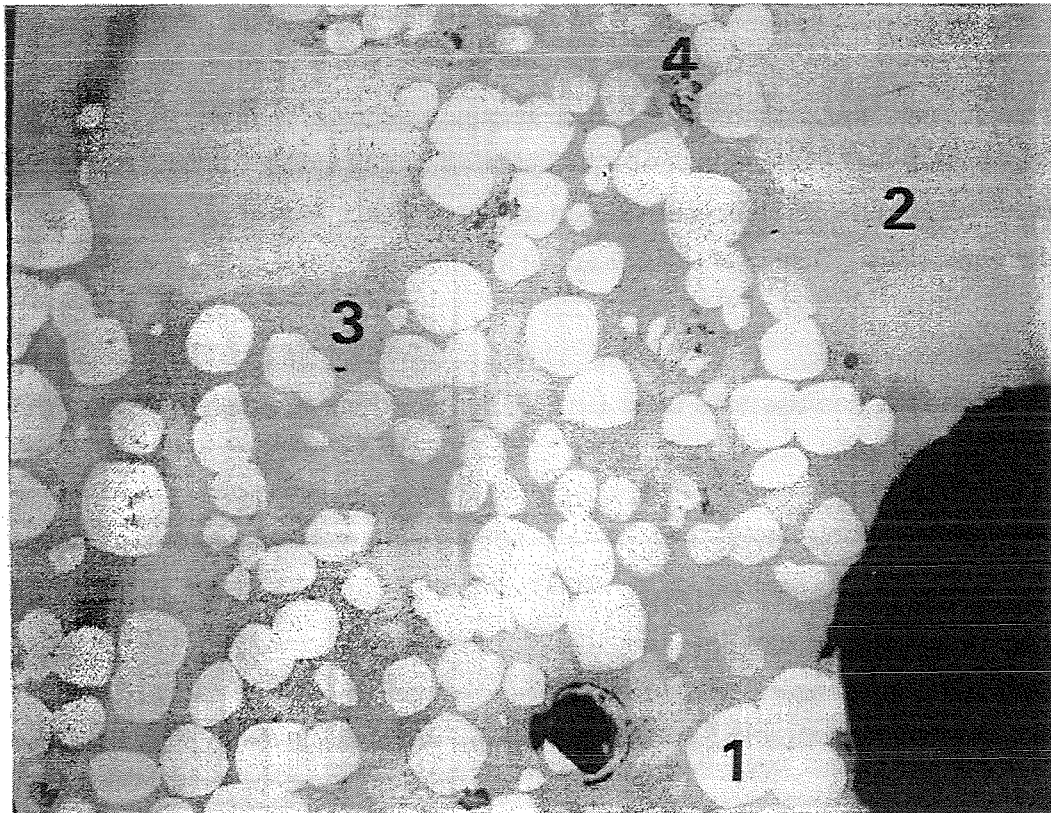


Abb.43: Gefüge im 3-Phasengebiet  $\alpha_1+\alpha_2+L$  nach Tempern bei eingeschränkter Verfügbarkeit von Luftsauerstoff (200-fach vergrößert)

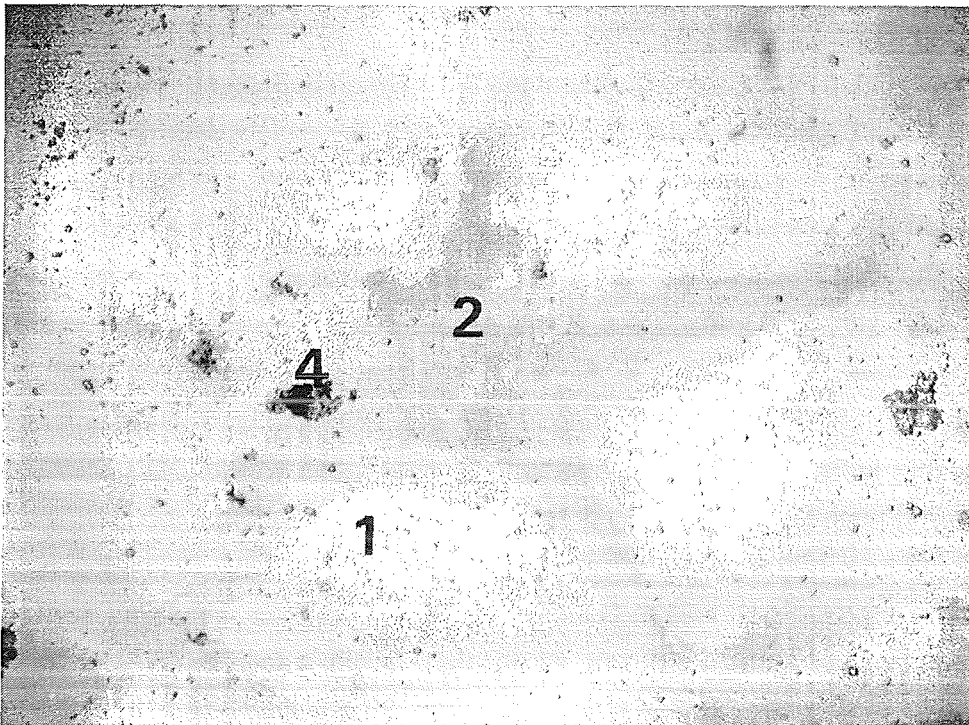


Abb.44: Gefüge im 2-Phasengebiet  $\alpha_1 + \alpha_2$  nach Tempern bei eingeschränkter Verfügbarkeit von Luftsauerstoff (500-fach vergrößert)

Schon bei geringer Sauerstoffverfügbarkeit ist die Neubildung oxidischer Edelmetallphasen zu beobachten. Die im Anschliff dunkelgrauen Oxide (Abb.43, 4 & Abb.44, 4) bilden sich in Kontakt zur hellen, Rh-reichen Mischkristallphase  $\alpha_1$  (Abb.42, 1) oder fein-disperiert mit Korngrößen um  $2 \mu\text{m}$  in der  $\alpha_1$ -Phase (Abb.44, 1). Das Gefügebild der Proben ist bezüglich der Phase  $\alpha_2$  (2) und der grauen Schmelzphase (3) gegenüber dem Tempern unter inertem Bedingungen unverändert. Mittels Elektronenstrahlmikrosonde werden jedoch deutlich veränderte Phasengrenzen sowie Sauerstoffgehalte in den Phasen von 2 bis 4 At.-% bestimmt (Abb.45).

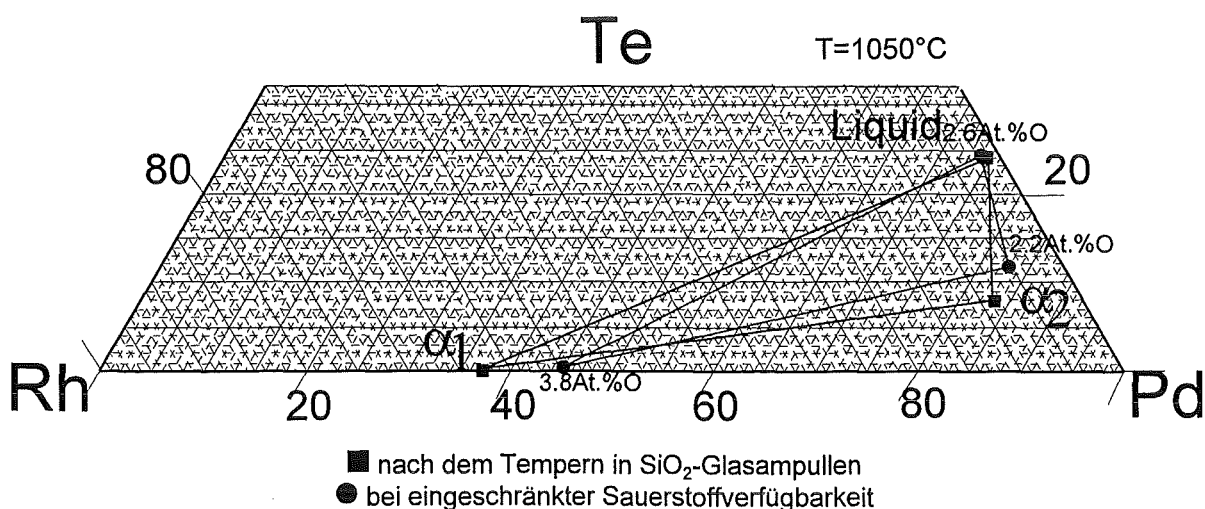


Abb.45: Veränderung des 3-Phasenfelds  $\alpha_1 - \alpha_2 - L$  bei eingeschränkter Verfügbarkeit von Luftsauerstoff (die gemessenen Sauerstoffgehalte stehen anbei)

In der Darstellung in Abb.45 sind die Summen der Elementgehalte auf 100 At.-% normiert. Unter dem Einfluß geringer Sauerstoffverfügbarkeiten verschiebt sich die Ausdehnung des 3-Phasenfelds  $\alpha_1+\alpha_2+L$  zu geringeren Rhodium- bzw. höheren Tellurgehalten. Luftsauerstoff läßt sich in allen 3 Phasen des Phasenfelds mittels EMPA nachweisen. In der rhodiumreichen  $\alpha_1$ -Phase finden sich bis zu 4 At.-% Sauerstoff. Der Rhodiumgehalt von  $\alpha_1$  verringert sich von 62-63 At.-% auf 53-55 At.-%. Der Sauerstoffgehalt der an Palladium reichen  $\alpha_2$ -Phase beträgt ca. 2 At.-%. Der Palladiumgehalt der Phase ist nahezu unverändert. Der Rhodiumgehalt verringert sich um 3 At.-%. Der Tellurgehalt steigt. In der Schmelzphase können 2-3 At.-% Sauerstoff nachgewiesen werden. Die Metallgehalte der Schmelze sind nach der Behandlung durch Sauerstoff unverändert.

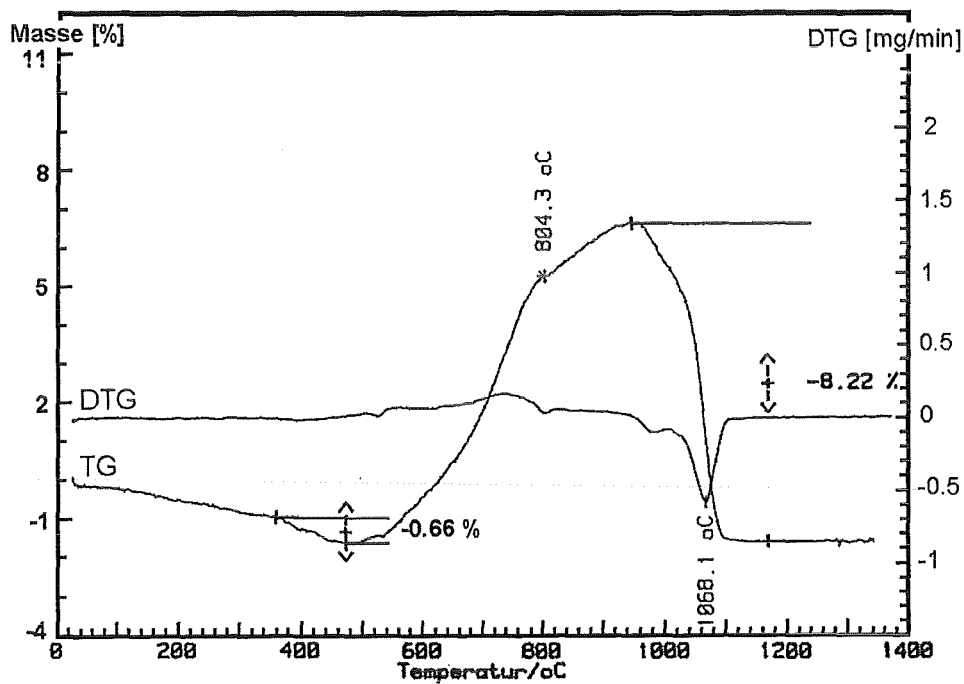
An den Phasen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  des 3-Phasenfelds  $\alpha_1+\alpha_2+L$  wird nach dem Tempern unter den Bedingungen der eingeschränkten Sauerstoffverfügbarkeit eine merkliche Reduzierung der Rhodiumgehalte bestimmt. Rhodium ist in den Mischkristallphasen anteilig zum Oxid überführt. Wie die anschließenden Untersuchungen am offenen System in Kap.5.2.2 zeigen, lösen die Phasen des Systems Pd - Rh - Te tatsächlich keinen Sauerstoff. Die hier dennoch bestimmten Sauerstoffgehalte sind auf das fein-disperse Abscheiden der Platinmetalloxide in den Phasen zurückzuführen. Mit röntgenographischen Methoden können hierbei die orthorhombische Hochtemperaturmodifikation von  $Rh_2O_3$  (ICDD 16-311) sowie das hexagonale, im Delafossit-Typ kristallisierende Mischoxid  $PdRhO_2$  (ICDD 27-1325) nachgewiesen werden. Bei 1050 °C sind beide Phasen unter den sich einstellenden Bedingungen stabil.

### **5.2.2 Das System Pd - Rh - Te bei freier Sauerstoffverfügbarkeit (an Luft)**

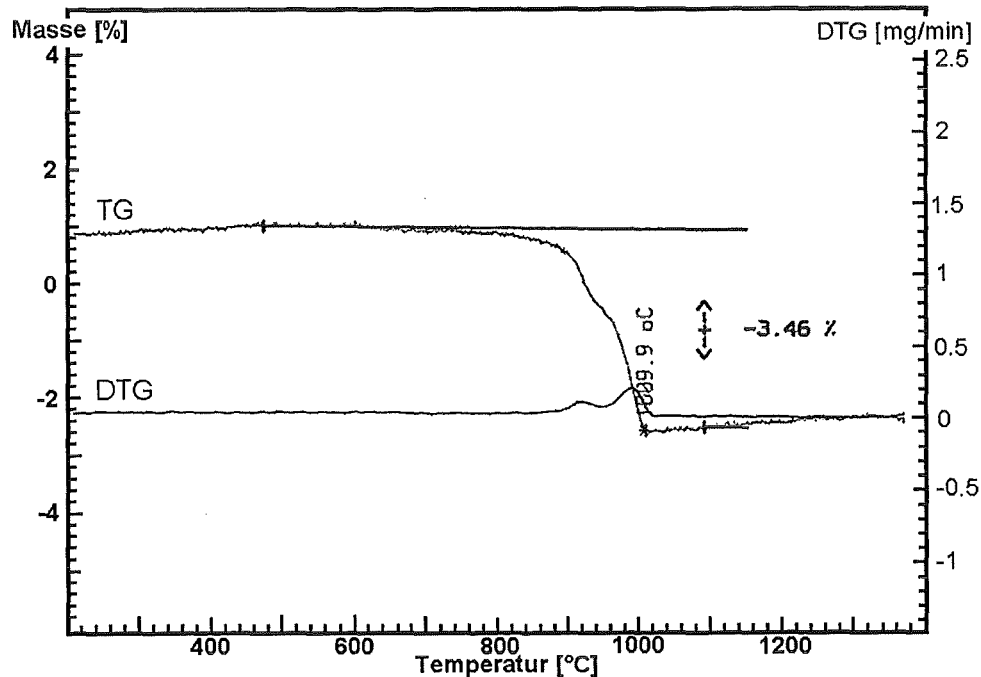
In diesem Kapitel wird der Einfluß von Sauerstoff auf das Zustandsdiagramm des ternären Systems bei freier Verfügbarkeit von Luftsauerstoff unter den oxidierenden Bedingungen im offenen System untersucht. In Kap.5.2.2.1 werden die unter den nahezu inerten Bedingungen in den  $SiO_2$ -Glasampullen ins Gleichgewicht gesetzten Phasen des 2-Phasenfelds  $\alpha_1+\alpha_2$  auf der Thermowaage oxidiert. Dies ist für eine Anbindung des ternären Zustandsverhaltens an die Prozeßchemie des Laborschmelzers notwendig. In Kap.5.2.2.2 wird gezeigt, wie sich das Zustandsdiagramm des Ternärsystems nach Wärmebehandlung im offenen System verändert.

### 5.2.2.1 Thermoanalyse von $\alpha_1$ , $\alpha_2$ unter Luftsauerstoff

Um Aussagen darüber treffen zu können, wann welche Reaktionen beim Oxidationsprozeß der ternären Phasen zu erwarten sind, wird eine den 2-Phasenraum  $\alpha_1 + \alpha_2$  beschreibende Probe (39 n, Anhang D, Tab.31) mit thermoanalytischen Methoden (TGA, DTA, DSC) untersucht (Abb.46).

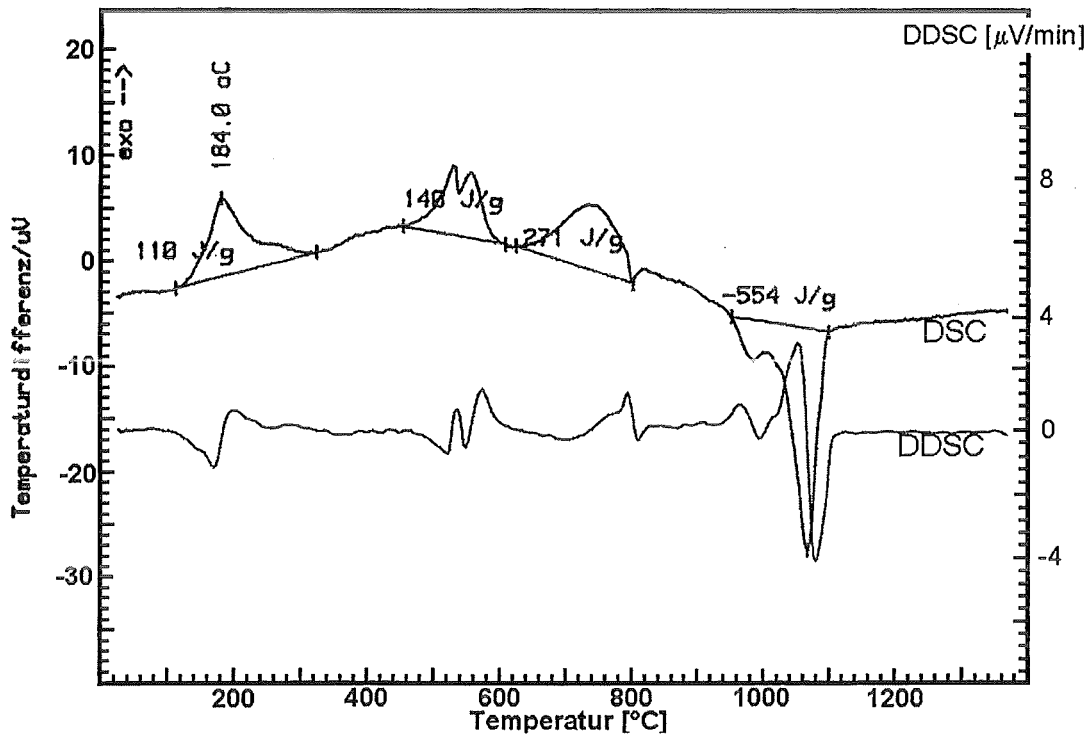


(a) TGA/DTGA-Heizlauf (5 K/min)

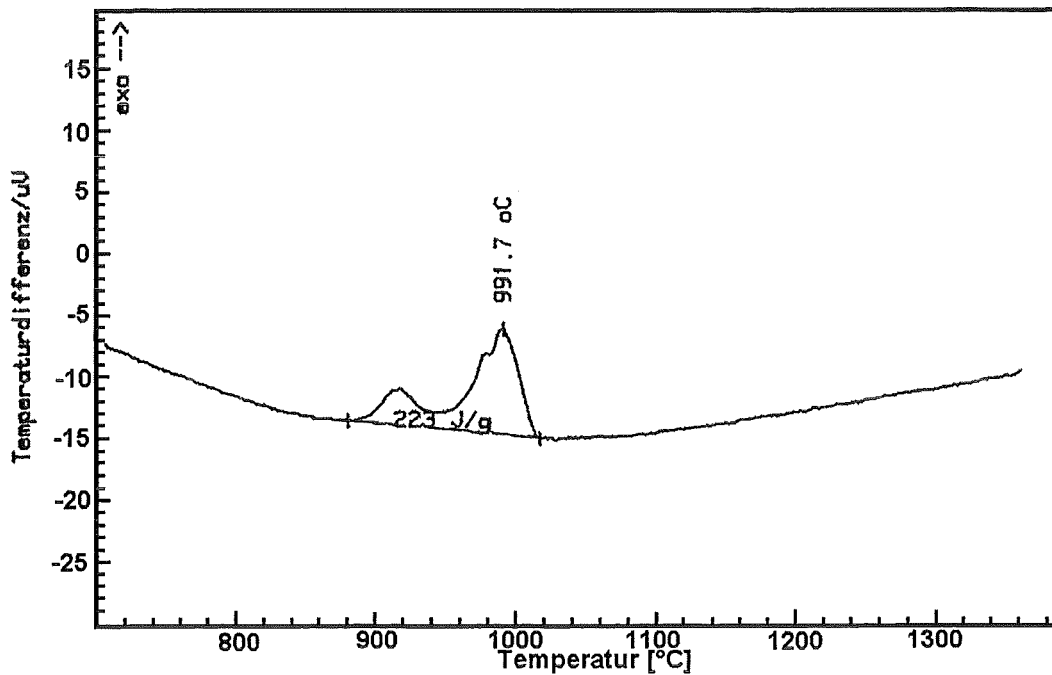


(b) TGA/DTGA-Kühllauf (5 K/min)

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)



(c) DSC/DDSC-Heizlauf (5 K/min)



(d) DSC/DDSC-Heizlauf (5 K/min)

Abb.46: Thermoanalyse der Mischkristallphasen  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  unter Luftsauerstoff

Die Oxidation an den Mischkristallphasen  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  beim Aufheizen unter Luftsauerstoff mittels Thermoanalyse kann qualitativ interpretiert werden.

Ab 500 °C oxidiert Rhodium aus den Mischkristallphasen zum Rhodium(IV)-Oxid  $\text{RhO}_2$ , bzw. Palladium und Rhodium zum Doppeloxid  $\text{PdRhO}_2$ .  $\text{RhO}_2$  zersetzt sich bei den gegebenen Verhältnissen bei 804 °C in die Hochtemperaturmodifikation von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  und  $\text{O}_2$ . Die Gewichtszunahme beim Heizen der Probe beträgt zwischen 500 und 950 °C maximal 8 %. Der Zerfall der Oxide setzt ab 980 °C ein und ist bei ca. 1100 °C abgeschlossen. Bei 1068 °C erfolgt die Reduktion von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , dem vorherrschenden Oxid, in Rh-Metall und Sauerstoff. Die Schmelzpunkte der Phasen  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  liegt deutlich oberhalb des Meßbereichs. Die exotherme Reaktion bei 184 °C kann nicht zugeordnet werden.

Beim anschließenden Kühlen der Probe führt die Oxidation von Rhodium und Palladium zur Bildung von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  und  $\text{RhPdO}_2$ . Bei 992 °C bzw. 920°C ergibt sich hierbei eine Gewichtszunahme von 3.5 %.

Mit röntgenographischen Methoden wurden die Phasen der Probe vor und nach der Thermoanalyse untersucht (Tab.12).

Tab.12: Phasenanalyse der das 2-Phasenfeld  $\alpha_1+\alpha_2$  beschreibenden Probe vor und nach der Thermoanalyse unter Luftsauerstoff

Probe 39 n					
nach der Wärmebehandlung bei 900 °C in inerter Atmosphäre			nach der anschließenden Thermo- analyse unter Luftsauerstoff		
Phase	Strukturtyp / Raumgruppe	Gitter- konstante [Å]	Phase	Strukturtyp / Raumgruppe	Gitterkon- stante(n) [Å]
$\alpha_1$	fcc-Typ	$a=3.825(1)$	$\alpha_1$	fcc-Typ	$a=3.8443(1)$
$\alpha_2$	fcc-Typ	$a=3.917(2)$	$\alpha_2$	fcc-Typ	$a=3.935(2)$
-	-	-	$\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$	Pbnm	$a=5.1465(3)$ $b=5.4403(3)$ $c=14.706(3)$
-	-	-	$\text{PdRhO}_2$	Delafossit- Typ	$a=3.021(1)$ $c=18.083(1)$

Die Mischkristallphasen  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  zeigen nach der Thermoanalyse deutlich größere Gitterkonstanten als nach dem Tempern unter „inerten“ Bedingungen. Die Vergrößerung der Elementarzellen ist durch die Abreicherung von Rhodium aus beiden Mischkristallphasen zu erklären. Das hierbei oxidisch abgeschiedene Rhodium ist als  $\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ , welches die Hochtemperaturmodifikation von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  darstellt, zu identifizieren. Das unterhalb ca. 800 °C stabile Rhodium(IV)-Oxid  $\text{RhO}_2$  kann nicht nachgewiesen werden. Statt dessen bildet sich in Verbindung mit Palladium das Doppeloxid  $\text{PdRhO}_2$ .

### 5.2.2.2 Veränderungen im Zustandsverhalten durch Tempern im offenen System

Zur Beschreibung des Einflusses von Luftsauerstoff auf das Zustandsdiagramm des ternären Systems wurden Proben bei 1050 °C zunächst unter „inert“ Atmosphäre ins thermodynamische Gleichgewicht gesetzt und anschließend 30 Stunden bei 1050 °C im offenen System unter Luft getempert. Veränderungen am Zustandsverhalten des System, die nach der Wärmebehandlung unter Luftsauerstoff aufgetreten sind, wurden mittels Elektronenstrahlmikrosonde bzw. Röntgenbeugung analysiert (Abb.47).

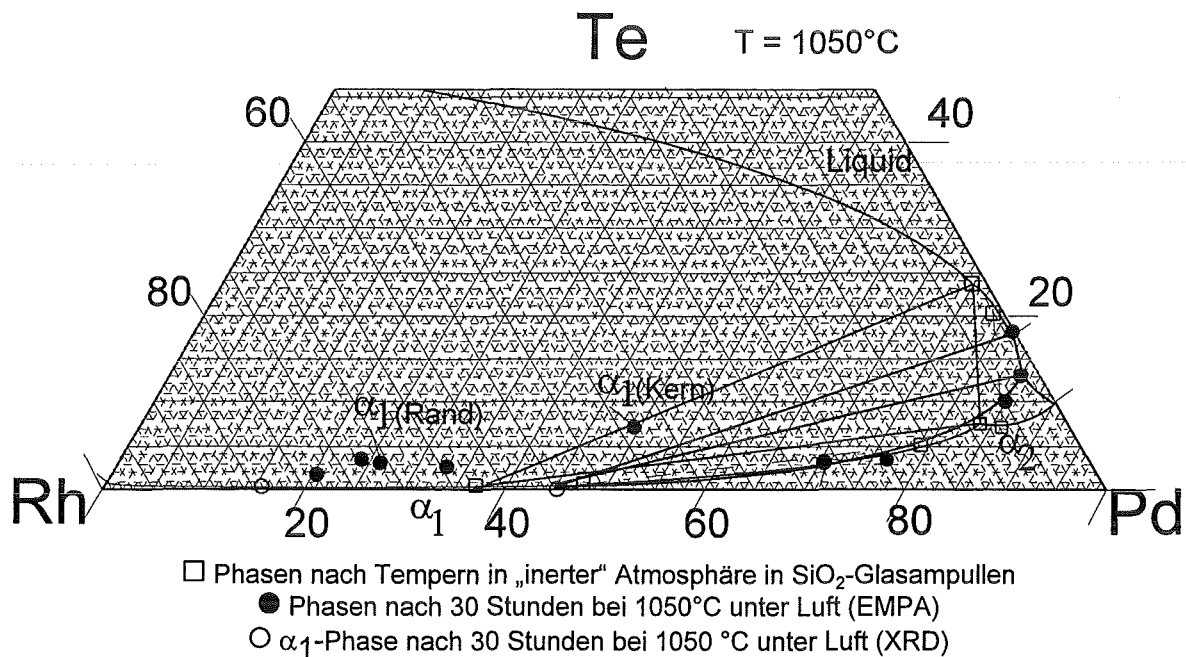


Abb.47: Das System Pd - Rh - Te nach 30 Stunden unter Luftsauerstoff bei 1050 °C

Das Zustandsdiagramm des ternären Systems Pd - Rh - Te verändert sich nach der Wärmebehandlung im offenen System erheblich. Die Ausdehnung des 3-Phasenfeldes  $\alpha_1 + \alpha_2 + L$  verringert sich nach 30 Stunden bei 1050 °C unter Luftsauerstoff. Das Phasengebiet verschiebt sich in Richtung des binären Randsystems Pd - Te. Die Rhodiumlöslichkeiten der Phasen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  nehmen ab. Die Abreicherung der Mischkristallphasen an Rhodium beträgt 7-8 At.-%. Die Zusammensetzung der Schmelzphase verschiebt sich entlang der Liquiduslinie in Richtung des Randsystems Pd - Te. Die Tellurlöslichkeit der Schmelze verringert sich um 3 At.-%.



Im Unterschied zu den Untersuchungen bei eingeschränkter Sauerstoffverfügbarkeit (Kap.5.2.1) ist an der  $\alpha_1$ -Phase nicht nur eine Verringerung des Rhodiumgehalts aufgrund der Bildung von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  festzustellen, sondern auch ein Zerfall der jeweiligen Körner in chemisch unterschiedliche Bereiche.

An den Aggregaten der  $\alpha_1$ -Phase bildet sich unter dem Einfluß von Luftsauerstoff ein aus bis zu 78 At.-% Rhodium bestehender Randbereich und ein an Rhodium abgereicherter Kernbereich (48-50 At.-% Rh) aus. Beide Bereiche (Kern- und Randbereich) der  $\alpha_1$ -Phase lösen deutlich mehr Tellur als nach dem Tempern unter den nahezu inerten Bedingungen in den  $\text{SiO}_2$ -Glasampullen. Die Tellurlöslichkeit der zonierten Aggregate beträgt im Randbereich zwischen 3 und 4 At.-%, im Kernbereich um 7 At.-%.

Die palladiumreiche Mischkristallphase  $\alpha_2$  löst nach dem Tempern unter Luftsauerstoff mit ca. 13 At.-% wesentlich mehr Tellur als nach der Wärmebehandlung in inerter Atmosphäre. Ein geringer Anstieg der Tellurlöslichkeit von  $\alpha_2$  konnte bereits nach dem Glühen bei eingeschränkter Verfügbarkeit von Luftsauerstoff festgestellt werden (Kap.5.2.1). Der Rhodiumgehalt der Phase verringert sich von 8-9 At.-% auf noch ca. 2 At.-%. Es können keine Zerfallsprodukte der Mischkristallphase  $\alpha_2$  gefunden werden.

Mittels EMPA können in den im offenen System getemperten Phasen keine merklichen Gehalte von Sauerstoff bestimmt werden. Bei eingeschränktem Sauerstoffeintrag scheiden sich die oxidischen Aggregate fein-dispers in den Körnern der jeweiligen Phasen ab und sind nur röntgenographisch zu identifizieren. Anhand der quantitativen Phasenanalyse werden an den Phasen Sauerstoffgehalte zwischen 2 und 4 At.-% gemessen (Kap.5.2.1). Die Sauerstoffgehalte sind hierbei offensichtlich an Rhodium gebunden.

Im offenen System bilden die oxidischen Phasen große Aggregate, die im Anschliff und anhand der Mikrosonde unterschieden werden können. Die Palladium-Rhodium-Tellur-Phasen  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und die Schmelze (L) lösen tatsächlich *keinen* Sauerstoff.

### **5.2.3 Einordnung der Edelmetallphasen aus dem Prozeß des Laborschmelzers in das Zustandsdiagramm des ternären Systems**

In diesem Kapitel werden die unter den Prozeßbedingungen des Laborschmelzers gebildeten Platinmetall-Tellur-Agglomerate (KELM et al., 1994) in das ternäre Zustandsdiagramm eingeordnet und bewertet.

Bei der Verglasung von HAWC in einem direkt beheizten, keramischen Schmelzofen beeinträchtigen die in Alkaliborosilikatschmelzen nur begrenzt löslichen Platinmetalle (Pd, Rh, Ru) den Schmelzerbetrieb erheblich. Zur Untersuchung der Chemie der Platinmetalle unter den Bedingungen des technischen Prozesses wurde eine Laborschmelzanlage zur Verglasung von HAWC-Simulaten aufgebaut (KELM et al., 1988). Die während des

Schmelzbetriebs hierbei sedimentierenden Platinmetall-Tellur-Phasen sind mit denen aus dem technischen Prozeß vergleichbar.

Im Schmelztiegel des Laborschmelzers lassen sich drei verschiedene Sedimentationszonen je nach Alterungsgrad unterscheiden (vergl. Kap.2, Abb.4). Im unteren Teil der Bodenschräge des Schmelztiegels (Zone 1) bildet sich feines, fließfähiges Sediment. Im Tiegelzentrum (Zone 2) sind einzelne, zumeist isolierte Agglomerate anzutreffen. Am oberen Ende der Bodenschräge (Zone 3) findet sich grobes, gereiftes, nicht fließfähiges Sediment. Die Metallgehalte der Sedimente aus den jeweiligen Zonen wurden mittels Elektronenstrahlmikrosonde bestimmt (KELM et al., 1994).

In diesem Kapitel erfolgt ein Einordnen der Sedimente in die Phasenfelder des ternären Systems (Abb.48 bis Abb.50). Die Platinmetall-Tellur-Phasen werden unter den Prozeßbedingungen des Schmelzbetriebs bei ca. 1150 °C gebildet. Die Einflußnahme von Sauerstoff im Schmelzbetrieb auf das ternäre Teilsystems kann anhand der Untersuchungen bei eingeschränkter bzw. freier Verfügbarkeit von Luftsauerstoff bei 1050 °C (Kap.5.2.1 und Kap.5.2.2) abgeschätzt werden.

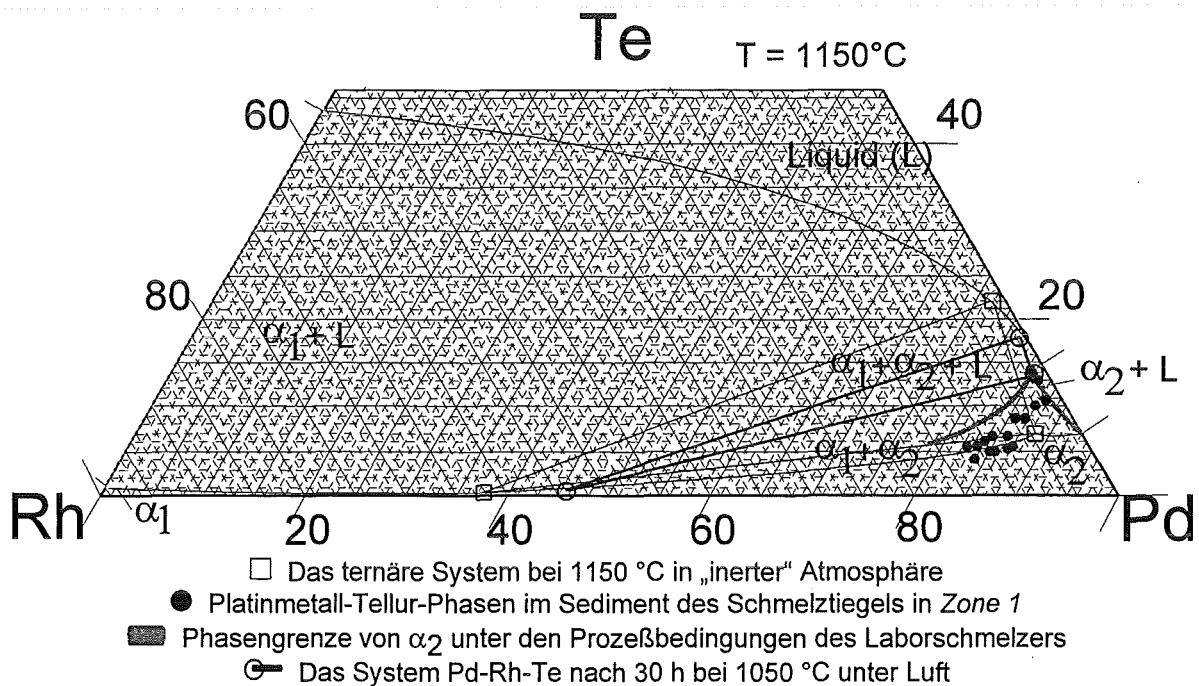


Abb.48: Einordnen der Edelmetall-Tellurid-Phasen aus Zone 1 (KELM et al., 1994) in das ternäre System Pd - Rh - Te

Die Platinmetall-Tellurid-Tropfen des feinen, fließfähigen Sediments aus Zone 1 im unteren Bereich der Bodenschräge des Schmelztiegels lassen sich dem 1-Phasenfeld der Mischkristallphase  $\alpha_2$  zuordnen. Durch die oxidierenden Bedingungen im Schmelzer

verschiebt sich die  $\alpha_2$ -Phasengrenze (Abb.48, graue Linie) in Richtung höherer Tellurgehalte.

Die skizzierte Ausdehnung des  $\alpha_2$ -Phasengebiets entspricht der nach der Wärmebehandlung (30 h bei 1050 °C) im offenen System (Kap.5.2.2). So zeigen einige Sedimentaggregate aus Zone 1 exakt die maximale Tellurlöslichkeit des Phasengebiets bei freier Sauerstoffverfügbarkeit.

Die komplizierte Prozeßchemie im System des Laborschmelzers übt folglich einen oxidierenden Einfluß auf die Platinmetall-Tellur-Phasen aus.

Der Anteil der Pd - Rh - Te - Phasen in der Glasschmelze beträgt im Bereich von Zone 1 zwischen 1.1 und 1.9 Vol.-%. Der Stofftransport zwischen den Partikeln ist gering. Die Grenzlöslichkeiten von Rhodium bzw. Tellur der  $\alpha_2$ -Mischkristallphase werden nur bei wenigen Partikeln erreicht.

Der Sachverhalt im zentralen Bereich des Schmelztiegels (Zone 2) wird in Abb.49 aufgezeigt.

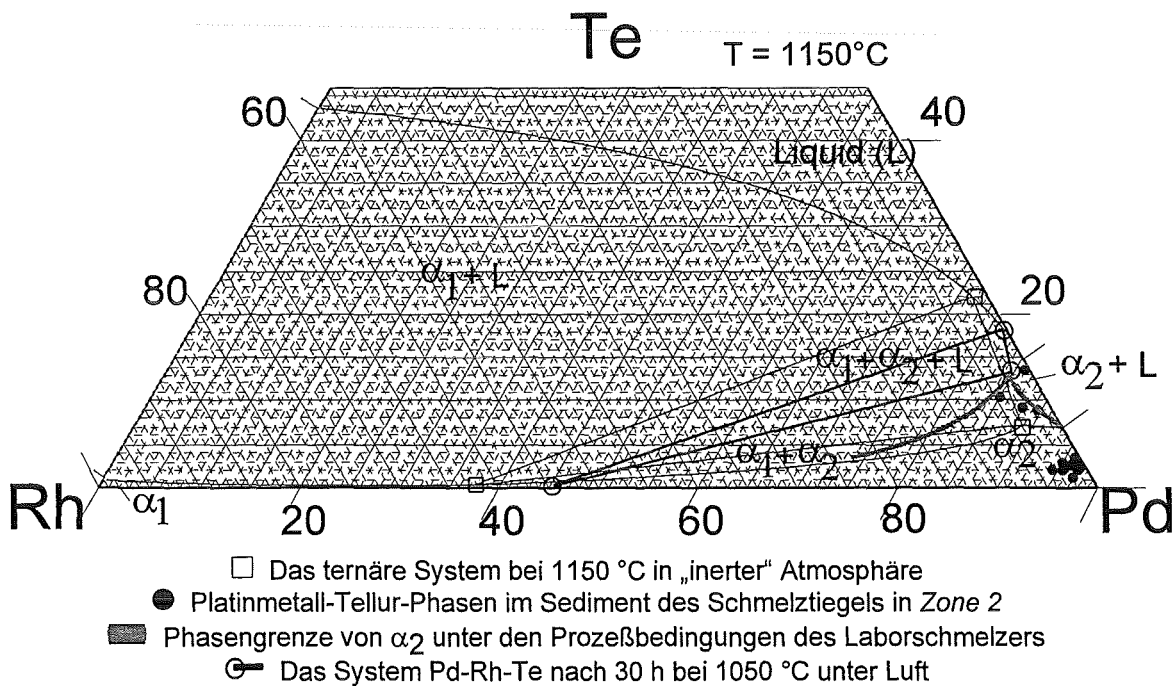


Abb.49: Einordnen der Edelmetall-Tellurid-Phasen aus Zone 2 (KELM et al., 1994) in das ternäre System Pd - Rh - Te

Die Platinmetall-Tellur-Partikel aus Zone 2 des Schmelztiegels lassen sich anhand ihrer Zusammensetzungen fast ausschließlich dem 1-Phasengebiet der  $\alpha_2$ -Mischkristallphase zuordnen. Vereinzelt sind Phasen zu finden, die der Schmelze des binären Randsystems Pd - Te entsprechen.

In Zone 2 des Schmelztiegels sind relativ zu den Zonen 1 und 3 nur wenige Platinmetall-Tellur-Agglomerate anzutreffen. Der Anteil der Teilchen im Glas beträgt unter 1 Vol.-%. Diese bestehen vorwiegend aus Palladium mit anteilig Rhodium und Tellur (2-4 At.-%). Ein Stofftransport zwischen den einzelnen Platinmetall-Tellur-Tropfen findet selten statt. Die Verweilzeiten im Schmelztiegel reichen zumeist nicht aus, die jeweiligen Grenzlöslichkeiten der  $\alpha_2$ -Phase des ternären Systems zu erreichen.

Anhand der Analysedaten bezüglich der Teilchen aus Zone 2 sind keine Aussagen bezüglich oxidativer Einflüsse auf die Edelmetall-Tellur-Phasen im Schmelzerbetrieb möglich.

In dem gereiften Sediment der Zone 3 des Schmelzers findet sich ein breites Spektrum an Phasenstöchiometrien (Abb.50).

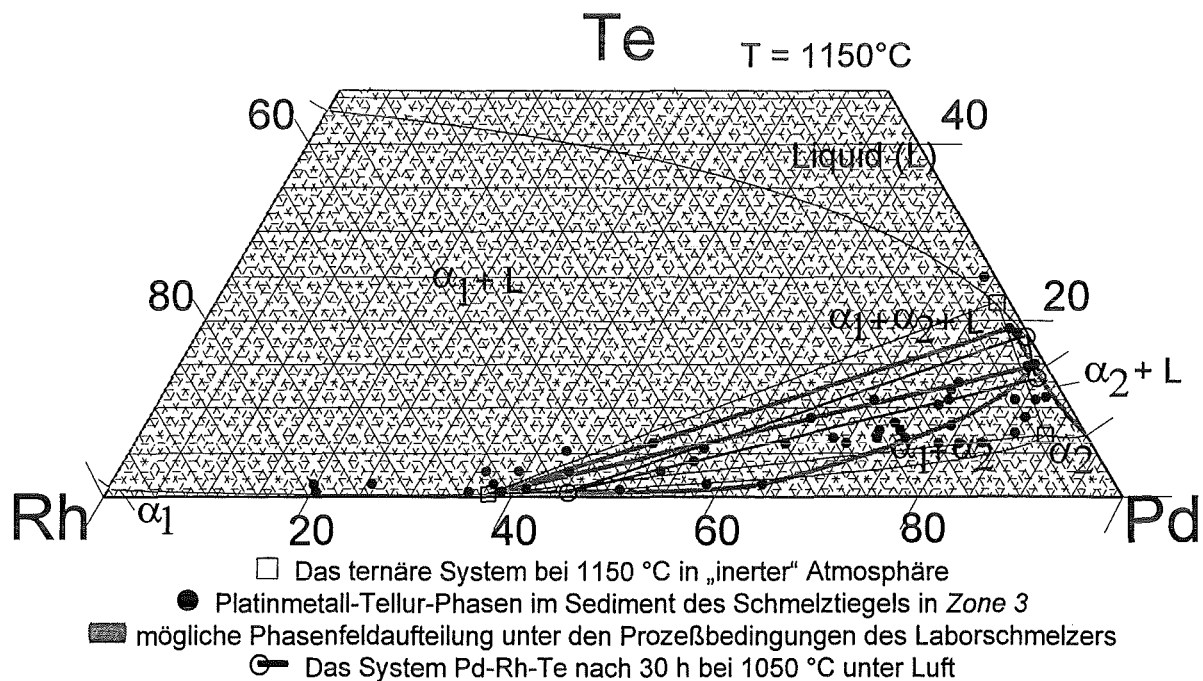


Abb.50: Einordnen der Edelmetall-Tellurid-Phasen aus Zone 3 (KELM et al., 1994) in das ternäre System Pd - Rh - Te

Die Einordnung der Aggregate der gereiften Sedimente aus Zone 3 des Schmelztiegels in das Zustandsdiagramm des Platinmetall-Tellur-Systems bei verschiedenen Sauerstoffverfügbarkeiten gelingt nicht eindeutig. Eine exakte Lokalisierung der Phasengrenzen ist nicht möglich (Abb.50, graue Linie). Die Stöchiometrien der Teilchen streuen stark. Die Zusammensetzungen zahlreicher Edelmetall-Tellur-Partikel liegen im Entmischungsbereich des 2-Phasenfelds  $\alpha_1+\alpha_2$ . Legt man die Phasenaufteilung bei freier Sauerstoffverfügbarkeit zu Grunde, befinden sich diese nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Dennoch sind im Zustandsverhalten der Sedimente der Zone 3 merkliche

Übereinstimmungen mit dem Verhalten des Systems Pd - Rh - Te nach der Wärmebehandlung bei freier Verfügbarkeit von Luftsauerstoff (Kap.5.2.2.2) erkennbar. Zahlreiche Partikel können den Phasen des veränderten 3-Phasenfelds  $\alpha_1 + \alpha_2 + L$  zugeordnet werden (Abb.50, dicke, schwarze Linien).

Zahlreiche Aggregate der  $\alpha_1$ -Phase zerfallen in Bereiche höherer und geringerer Rhodiumgehalte. Die Tellurlöslichkeit der  $\alpha_1$ -Phase übersteigt die unter inerten Bedingungen gefundene um bis zu Faktor 10. Die  $\alpha_2$ -Phase aus Zone 3 zeigt geringere Palladiumgehalte als die aus Zone 1 und Zone 2. Die Zusammensetzung der Schmelzphase entspricht der binären, eutektischen Schmelze des Randsystems Pd - Te.

Der Anteil der Platinmetall-Tellur-Aggregate an der Gesamtschmelze beträgt in Zone 3 zwischen 2 und 3.3 Vol.-%. Der Stofftransport zwischen den Partikeln verläuft auch in der Zone der größten Sedimentanreicherung gehemmt.

Das Zustandsverhalten des ternären Systems verändert sich je nach herrschender Sauerstoffugazität. Innerhalb einer Verweilzeit von 30 bis 200 Stunden der ternären Phasen  $Pd_xRh_yTe_z$  im Schmelztiegel ist ein Einstellen der thermodynamischen Gleichgewichtslagen wahrscheinlich.

Bei der Konditionierung von HAWC-Simulaten in Alkaliborosilikatschmelzen sind die sedimentären Platinmetall-Tellur-Phasen oxidierenden Einflüssen ausgesetzt. Das Phasengeschehen unter den komplizierten Verhältnissen im Laborschmelzer kann hier anhand zeitlich begrenzter Wärmebehandlung im offenen System der zunächst ternären Phasen hinreichend gut simuliert werden. Jedoch werden im technischen Prozeß nicht die hohen Sauerstoffugazitäten des offenen Systems erreicht. Ein dauerhaftes Tempern im offenen System hätte wohl eine vollkommene Oxidation des Rhodiums und somit ein Verlust der Mischkristallphase  $\alpha_1$  zur Folge. Die Veränderungen im Zustandsverhalten des zunächst ternären Systems Pd - Rh - Te unter hohen Sauerstoffugazitäten sind grundlegend.

### 5.3 Die ternäre Mischkristallreihe $Rh_3Te_2$ - $Pd_3Te_2$

Im ternären System Pd - Rh - Te bildet die Mischkristallphase  $(Rh_{1-x}Pd_x)_3Te_2$  zusammen mit der rhodiumreichen Phase  $\alpha_1$  und der Schmelzphase  $L$  zwischen 986 und 507 °C den ausgedehnten 3-Phasenraum  $\alpha_1 + (Rh_{1-x}Pd_x)_3Te_2 + L$  (siehe dazu Kap.5.1.3, Kap.5.1.4, Kap.5.1.7).

In der vorliegenden Arbeit kann erstmals gezeigt werden, daß die Mischkristallphase  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$ , je nach dem Betrag der Substitution von Rhodium durch Palladium, unterschiedliche Strukturen ausbildet. Die binären Endglieder  $\text{Rh}_3\text{Te}_2$  und  $\text{Pd}_3\text{Te}_2$  kristallisieren nach ZACHARIASEN (1966) bzw. MATKOVIC & SCHUBERT (1977) ausschließlich in der orthorhombischen Raumgruppe *Amam* (63), die bei Standardaufstellung der Elementarzelle der Raumgruppe *Cmcm* entspricht.

Bei den hier durchgeführten Experimenten wurde unabhängig von den Synthesetemperaturen, bei Substitutionen zwischen 20 und 50 At.-% Rhodium durch Palladium, ausschließlich ein innenzentrierter Strukturtyp gefunden. Die Verbindungen der Mischkristallphase  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  für  $0.2 < x < 0.5$  sind isotyp mit dem Antimonid  $\text{Pt}_3\text{Sb}_2$  (Kap.5.5). Die Röntgenreflexe der hier synthetisierten Telluride können eindeutig anhand der Raumgruppe *Ibam* (72) indiziert werden. Im Rahmen der Untersuchungen am ternären System wurden an den Mischkristallphasen mittels Röntgenbeugung (XRD) Präzisionsgitterkonstanten bestimmt. Die jeweiligen Stöchiometrien wurden anhand Elektronenstrahlmikrosondenanalyse (EMPA) ermittelt (Tab.13). Die ternären Mischkristallphasen beider Strukturtypen lassen sich mit röntgenographischen Methoden eindeutig identifizieren. Mittels EMPA konnten die Zusammensetzungen der Phasen mit Standardabweichungen von  $< 0.5$  At.-% bestimmt werden (Anhang E).

Tab.13: Gitterkonstanten und Stöchiometrien der ternären Mischkristallphasen im System  $Rh_3Te_2 - Pd_3Te_2$ 

		Strukturtyp		
		Cmcm (63)	Ibam (72)	
Probe	Element-Einwaage von Pd - Rh - Te [At.-%]	Gitterkonstanten [Å] Volumen [Å <sup>3</sup> ]	Gitterkonstanten [Å] Volumen [Å <sup>3</sup> ]	Gemessene Zusammensetzung (EMPA)
38 n	5 - 85 - 10	-	$a = 6.370(9)$ $b = 10.83(3)$ $c = 5.3404(9)$ $V = 369(1)$	$(Rh_{0.81}Pd_{0.19})_3Te_2$
47 sf	10 - 65 - 25	-	$a = 6.3669(6)$ $b = 10.822(2)$ $c = 5.3216(3)$ $V = 366.7(1)$	$(Rh_{0.68}Pd_{0.32})_3Te_2$
51 sf	30 - 30 - 40	-	$a = 6.3652(7)$ $b = 10.901(2)$ $c = 5.3727(3)$ $V = 372.8(1)$	$(Rh_{0.52}Pd_{0.48})_3Te_2$
65 sf	15 - 45 - 40	$a = 3.7079(3)$ $b = 12.467(8)$ $c = 7.736(3)$ $V = 357.6(4)$	$a = 6.367(1)$ $b = 10.818(2)$ $c = 5.322(1)$ $V = 366.6(1)$	-
69 nf	5 - 65 - 30	$a = 3.695(3)$ $b = 12.53(6)$ $c = 7.70(1)$ $V = 356(2)$	-	$(Rh_{0.97}Pd_{0.03})_3Te_2$
70 n	35 - 40 - 25	-	$a = 6.367(1)$ $b = 10.879(4)$ $c = 5.3540(2)$ $V = 370.9(2)$	$(Rh_{0.62}Pd_{0.38})_3Te_2$
72 n	7.5 - 42.5 - 50	-	$a = 6.375(3)$ $b = 10.863(9)$ $c = 5.2867(3)$ $V = 366.1(5)$	$(Rh_{0.61}Pd_{0.39})_3Te_2$

Der Verlauf der Gitterkonstanten beider Mischkristallphasen (*Ibam*- und *Cmcm*-Typ) mit veränderter Substitution von Rhodium durch Palladium ist in Abb.51 veranschaulicht.

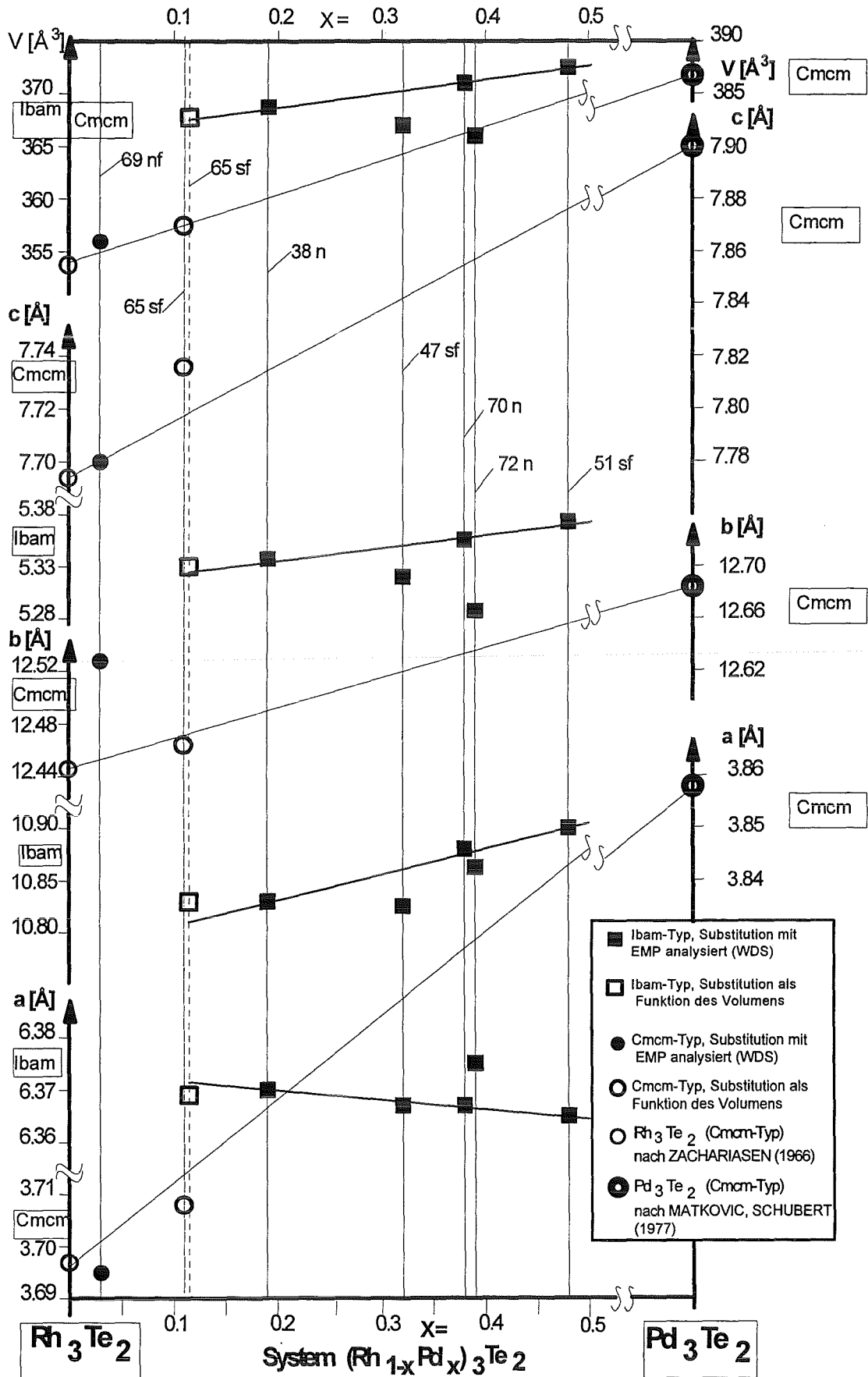


Abb.51: Die Gitterkonstanten der Mischkristallphasen im System  $\text{Rh}_3\text{Te}_2 - \text{Pd}_3\text{Te}_2$  mit zunehmender Substitution von Rhodium durch Palladium

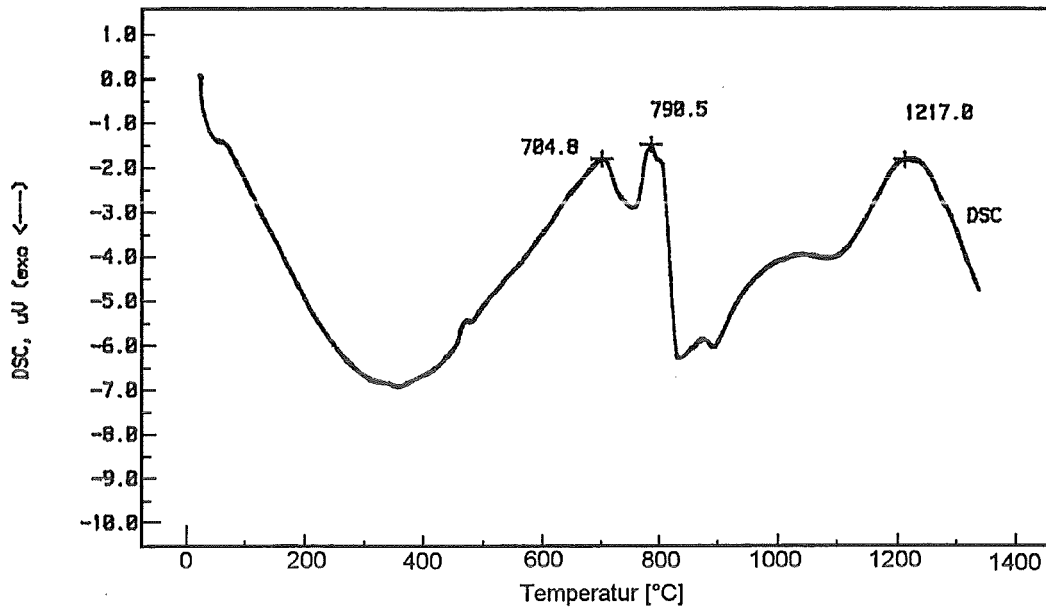


Die maximale Palladiumlöslichkeit der flächenzentrierten Mischkristallphase des *Cmcm*-Typs beträgt nur 10 bis 12 At.-%. Bei Substitutionen zwischen 19 und 48 At.-% Rhodium durch Palladium ist unter den hier angewandten Synthesebedingungen ausschließlich der innenzentrierte Strukturtyp in der Raumgruppe *Ibam* existent. Bei einem Austausch von ca. 11 At.-% sind beide Strukturtypen anzutreffen. Die jeweiligen Löslichkeiten werden hierbei über die Volumina der Elementarzellen abgeschätzt. Bei einer Substitution von 11 At.-% nimmt die innenzentrierte Elementarzelle gegenüber der flächenzentrierten ein um 2.5 % größeres Volumen ein.

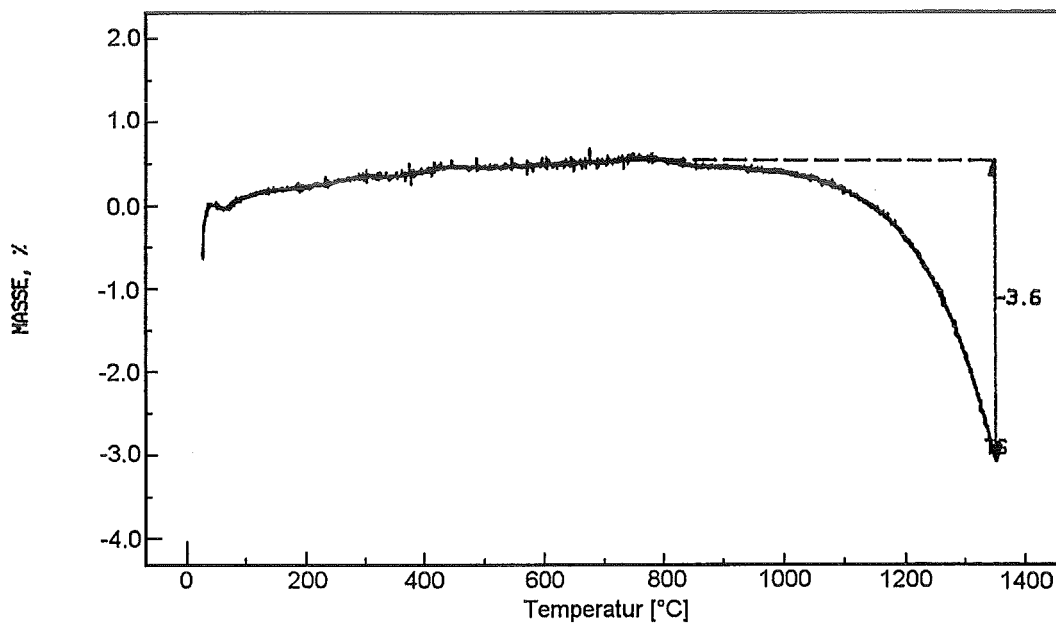
Der *Ibam*-Typ in der Mischkristallreihe  $\text{Rh}_3\text{Te}_2 - \text{Pd}_3\text{Te}_2$  konnte in dieser Arbeit erstmals gefunden werden. Die mit röntgenographischen Methoden bestimmten Gitterkonstanten der Proben 38n, 70n und 51sf können an die mittels EMPA erhaltenen Elementzusammensetzungen über lineare Abhängigkeiten angebunden werden. Bei Substitutionen von 19 bis 48 At.-% Rhodium durch Palladium verkleinert sich die Gitterkonstante *a* geringfügig von 6.37 Å (38 n) auf 6.365 Å (51 sf). Die Gitterkonstanten *b* und *c* vergrößern sich von 10.83 Å auf 10.90 Å, bzw. von 5.340 Å auf 5.373 Å. Mit zunehmender Palladiumlöslichkeit steigt das Elementarzellvolumen von 369 Å<sup>3</sup> auf 373 Å<sup>3</sup>. Die Elementarzellen der Verbindungen des *Ibam*-Typs vergrößern sich um ca. 0.2 Å<sup>3</sup> pro substituiertes At.-% Rhodium. Bei dem Strukturtyp *Cmcm* läßt sich die theoretische Zunahme des Elementarzellvolumens anhand der binären Endglieder mit 0.54 Å<sup>3</sup> pro substituiertes At.-% Rh abschätzen. Werden 60 At.-% des Rhodiums durch Palladium ersetzt, nehmen die theoretischen Elementarzellen beider Strukturtypen das gleiche Volumen ein. Aus diesem Grunde ist eine thermodynamische Stabilität des flächenzentrierten Strukturtyps *Cmcm* im System  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  für den Mischungsbereich  $0.6 < x < 1.0$  möglich.

Die bestimmten Gitterkonstanten bzw. die Elementanalysen der Proben 47 sf und 72 n gehen mit den anhand der Proben 65 sf, 38 n, 70 n und 51 sf beschriebenen Abhängigkeiten im System  $\text{Rh}_3\text{Te}_2 - \text{Pd}_3\text{Te}_2$  nicht konform. Die Mischkristallphase der Probe 47 sf weist deutlich kleinere Gitterkonstanten *b* und *c* auf, so daß sie nicht an die oben beschriebenen Abhängigkeiten angebunden werden können. Die Gitterkonstante *a* der Phase von Probe 72 n ist zu groß, der Parameter *c* dagegen deutlich zu klein, um sie anhand der skizzierten Gesetzmäßigkeiten zu beschreiben. Dieser Sachverhalt ist bislang nicht eindeutig erklärbar. Thermodynamische Ungleichgewichtslagen der Proben können hierfür verantwortlich sein. Weiter ist ein Abweichen von einer statistischen Besetzung der Pt-Metallatomlagen unterschiedlicher Eigensymmetrie in der Struktur vorhersagbar (siehe Kap.5.5).

Die röntgenographisch einphasige Probe 51 sf (Anhang D, Tab.30) wurde mittels Thermoanalyse untersucht (Abb.52). Um die Oxidation der Metalle zu vermeiden, wurde die Probe während der Messung mit Argon (150 ml/min) umspült.

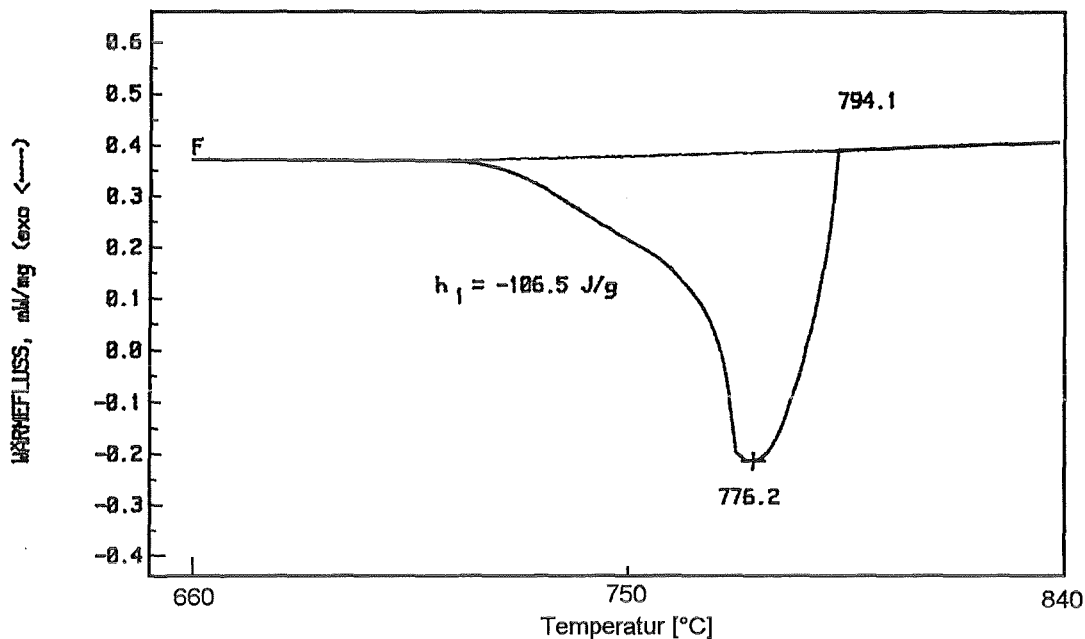


(a) DSC-Heizlauf (5 K/min)



(b) TG-Heizlauf (5 K/min)

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)



(c) Wärmefluß beim Kühlen (10 K/min)

Abb.52: Thermoanalyse der *Ibam*-Mischkristallphase  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  (Probe 51 sf)

Beim Heizen der Probe 51 sf mittels Thermoanalyse zeigt sich zwischen 450 und 480 °C die Bildung von geringen Mengen an  $(\text{Rh},\text{Pd})_3\text{Te}_2$  aus der fast ausschließlich aus Rhodium bestehenden  $\alpha_1$ -Phase und der Verbindung  $(\text{Rh},\text{Pd})\text{Te}_{1-y}$ . Bei 705 °C zerfällt vermutlich ein röntgenamorpher Anteil der Probe. Die innenzentrierte Mischkristallphase  $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$  zersetzt sich bei 791 °C unter Bildung von  $\alpha$ - $\text{Rh}(\text{Pd},\text{Te})$  und der bei 1217 °C kongruent schmelzenden Phase  $\beta$ - $(\text{Rh},\text{Pd})\text{Te}_2$ . Ab ca. 800 °C verliert die Probe zunehmend an Masse. Nach ca. 350 min, davon 100 min bei konstant 1350 °C und einem Massenverlust von über 5 Gew.-%, stellt sich wieder ein gravimetrisches Gleichgewicht ein. Die Sublimation des Ditellurids  $\beta$ - $(\text{Rh},\text{Pd})\text{Te}_2$  wurde analog bei den Untersuchungen am 2-Phasenraum  $(\text{Rh},\text{Pd})_3\text{Te}_2 + (\text{Rh},\text{Pd})\text{Te}_{1+x}$  (vergl. Kap.5.1.8) gefunden.

Beim anschließenden Kühlen der Probe bildet sich bei 776 °C die Mischkristallphase  $(\text{Rh},\text{Pd})_3\text{Te}_2$ .

#### 5.4 Die ternären Mischkristallreihen $\text{RhTe}_{2-x}$ - $\text{PdTe}_2$ und $\text{RhTe}_{2+y}$ - $\text{PdTe}_2$

Zwischen den bei 1228 °C und 752 °C kongruent schmelzenden Phasen  $\text{RhTe}_{2-x}$  und  $\text{PdTe}_2$  besteht, wie in dieser Arbeit gezeigt werden kann, bei 750 °C vollkommene Mischbarkeit (siehe Kap.5.1.4). Von McCARRON et al. (1976) konnten erstmals

Mischbarkeiten im System  $\text{RhTe}_2$  -  $\text{PdTe}_2$  bei 600 °C bzw. bei 1000 °C und 60 kbar bestimmt werden.

Die Mischkristallverbindungen des Systems kristallisieren bei 600 °C trigonal im  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Typ. Unter hohem Druck können auch Verbindungen im Pyrit-Typ synthetisiert werden. Nach KJEKSHUS et al. (1978) ist stöchiometrisches  $\text{RhTe}_2$  bei Temperaturen oberhalb 550 °C jedoch nicht zu finden. Zwischen 550 und 1075 °C sind die Verbindungen  $\text{RhTe}_{2-x}$  und  $\text{RhTe}_{2+y}$  thermodynamisch stabil (Tab.14).

In diesem Kapitel werden Untersuchungen in dem Mischkristallsystem  $\text{RhTe}_{2-x}$  -  $\text{PdTe}_2$  (trigonal) und in dem System  $\text{RhTe}_{2+y}$  -  $\text{PdTe}_2$  (kubisch) durchgeführt.

Tab.14: Die binären Verbindungen  $\text{RhTe}_{2-x}$ ,  $\text{RhTe}_{2+y}$  und  $\text{PdTe}_2$  im Vergleich

Eigenschaften	Verbindung		
	$\text{RhTe}_{2-x}$	$\text{RhTe}_{2+y}$	$\text{PdTe}_2$
Te-Löslichkeit [At.-%]			
bei 600°C	55 - 64	66.5 - 71	65 - 67
bei 750°C	54 - 63	67 - 70	64 - 67
Strukturtyp	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$\text{FeS}_2$ -Pyrit	$\text{Cd}(\text{OH})_2$
Raumgruppe	P-3m1 (164)	Pa-3 (205)	P-3m1 (164)
Gitterkonstanten [Å]	$a = 3.92, c = 5.41$	$a = 6.428$	$a = 4.036, c = 5.132$
Referenz	GELLER, 1955	GELLER, 1955	RAUB et al. (1965)
ICDD-JCPDS	7-8	7-53	29-970

#### 5.4.1 Das Mischkristallsystem $\text{RhTe}_{2-x}$ - $\text{PdTe}_2$

Die Verbindungen  $\text{RhTe}_{2-x}$  und  $\text{PdTe}_2$  sind isotyp und kristallisieren in der trigonalen Raumgruppe P-3m1 im  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Typ. Sie sind bei 600 und 750 °C vollkommen miteinander mischbar. In dieser Arbeit konnten erstmals Präzisionsgitterkonstanten für den rhodiumreichen Zustandsbereich erstellt werden (Tab.15, Seite 101). Die Untersuchungen der trigonalen Mischkristallphase beschränken sich bei McCARRON et al. (1976) ausschließlich auf den palladiumreichen Mischungsbereich. In Abb.53 sind die röntgenographisch bestimmten Gitterkonstanten der bei 600 und 750 °C in evakuierten  $\text{SiO}_2$ -Ampullen synthetisierten Ditelluride aufgetragen.

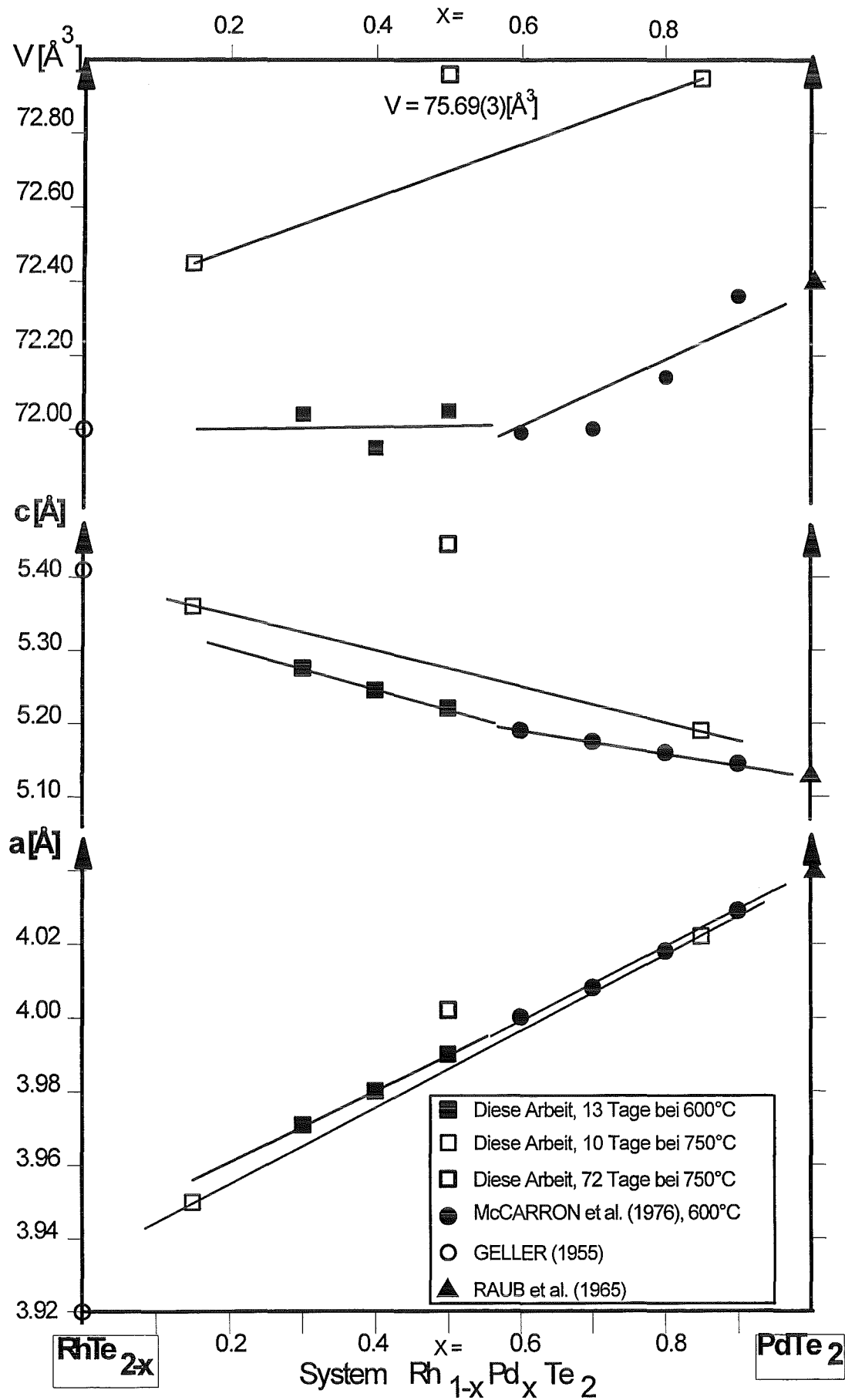


Abb.53: Die Gitterkonstanten der ternäre Mischkristallreihe  $\text{RhTe}_{2-x}\text{-PdTe}_2$  bei 600 und 750 °C

Der Gitterkonstantenverlauf der ternären Mischkristallreihe  $\text{RhTe}_{2-x} - \text{PdTe}_2$  zeigt mit zunehmender Substitution von Rhodium durch das größere Palladium eine Verringerung der Gitterkonstante  $c$  bei gleichzeitiger Vergrößerung von  $a$ . Das Volumen der trigonalen Elementarzelle erhöht sich als Funktion der Substitution nur geringfügig (Tab.15). Die Erhöhung des Zellvolumens verläuft unstetig. Die hierbei bestimmten Abweichungen vom idealen, linearen Verhalten sind deutlich größer als die Unsicherheiten bei der röntgenographischen Bestimmung der Gitterkonstanten.

Das bezüglich des Rhodiumgehaltes überstöchiometrische Ditellurid  $\text{RhTe}_{2-x}$  wird nach KJEKSHUS et al. (1978) als  $\text{Rh}_{1+u}\text{Te}_2$  bezeichnet. Dieses tauscht in der Mischkristallreihe zur stöchiometrischen Verbindung  $\text{PdTe}_2$  pro eingebautem Palladiumkation statistisch etwas mehr als ein Rhodiumkation aus. Das Elementarzellvolumen verändert sich durch die Substitution von  $1+u$  Rh durch 1 Pd nur unwesentlich. Durch die Art der Substitution werden die Größenunterschiede der kovalenten Radien weitgehend kompensiert.

Die in dieser Arbeit bestimmte Mischkristallbildung bei 600 °C im rhodiumreichen Zustandsbereich kann an das von McCARRON et al. (1976) gefundene Mischungsverhalten im palladiumreichen Mischkristallbereich in guter Näherung angebunden werden. Die Gitterkonstante  $c$  reduziert sich bei den hier durchgeführten Untersuchungen als Funktion der Substitution jedoch geringfügig stärker.

Die Gitterkonstanten der bei 750 °C getemperten Proben unterscheiden sich deutlich von denen der bei 600 °C synthetisierten. Die Gitterkonstante  $c$  nimmt mit steigender Synthesetemperatur merklich zu, die Gitterkonstante  $a$  dagegen geringfügig ab. Dies führt zu einer deutlichen Erhöhung der Elementarzellvolumina. An der Mischkristallphase  $\text{Rh}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}\text{Te}_2$ , die 72 Tage einer Temperatur von 750 °C ausgesetzt wurde, ist eine Fortsetzung dieses Trends zu beobachten. So wurden an dieser Phase Gitterkonstanten bestimmt, die sich von der Metrik der bei 600 °C synthetisierten Verbindungen noch stärker unterscheiden als nach 10-tägiger Temperzeit. Die hier herangezogene Probe ist röntgenographisch einphasig. Eine Überstruktur kann nicht gefunden werden.

Die Untersuchungen der ternären Mischkristallreihe  $\text{RhTe}_{2-x} - \text{PdTe}_2$  deuten darauf hin, daß der temperaturabhängige Zustand des Gitters der Ditelluride teilweise eingefroren werden kann. Ein Einstellen der Gleichgewichtsabstände der Atome der Struktur auf das jeweilige thermodynamische Gleichgewicht verläuft kinetisch gehemmt. So geben die Gitterkonstanten der hier hergestellten Telluride auch Auskunft über die jeweiligen Synthesebedingungen.

### 5.4.2 Die Mischkristallreihe $\text{RhTe}_{2+y}$ - $\text{PdTe}_2$

McCARRON et al. (1976) gelang es bei 1000 °C und 60 Kbar ca. 40 At.-% Rhodium des kubischen Ditellurids  $\text{RhTe}_{2+y}$  durch Palladium zu ersetzen.

In dieser Arbeit wird die Substitution von Rhodium durch Palladium der Verbindung  $(\text{Rh},\text{Pd})\text{Te}_{2+y}$  bei 600 bzw. 750 °C unter den sich in den Syntheseampullen einstellenden Fugazitäten (5-10 bar) bestimmt (Abb.54).

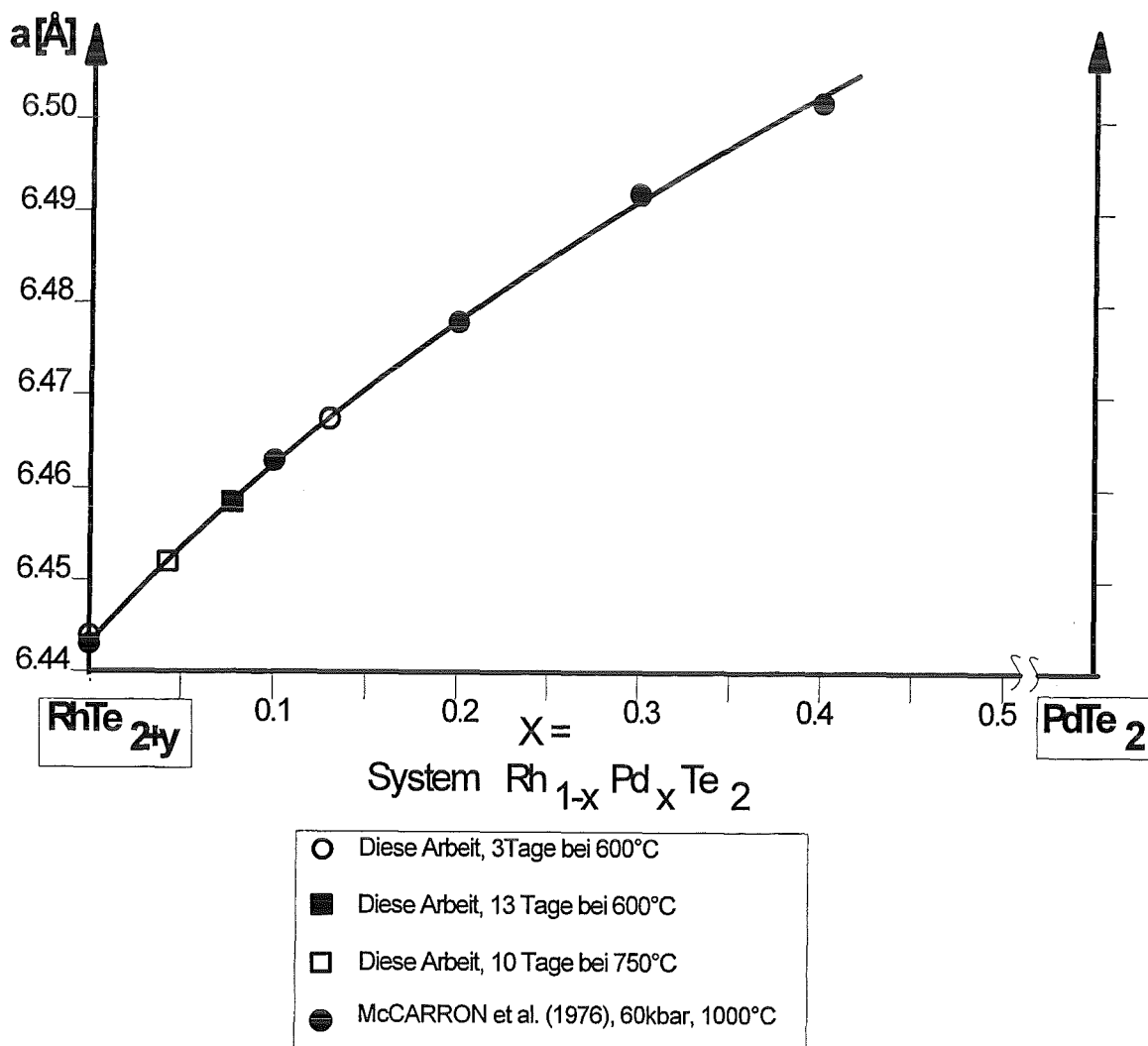


Abb.54: Die Gitterkonstanten der ternären Mischkristallreihe  $\text{RhTe}_{2+y}$  -  $\text{PdTe}_2$  bei unterschiedlichen Synthesebedingungen

Die Mischkristallbildung im ternären System  $\text{RhTe}_{2+y} - \text{PdTe}_2$  ist begrenzt. Die von McCARRON et al. (1976) bestimmte Abhängigkeit der Gitterkonstante  $a$  als Funktion der Substitution wird für die Bestimmung der in dieser Arbeit erhaltenen Löslichkeiten zugrunde gelegt. Die Mischkristallphase zeigt mit zunehmender Substitution ein positives Exzeßvolumen. Die Mischungen sind deshalb nur in erster Näherung anhand eines idealen Modells beschreibbar.

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen können bei 600 °C an der im Pyrit-Typ kristallisierenden Mischkristallphase maximal 12 bis 13 At.-% Rhodium durch Palladium ersetzt werden. Unter den hier angewandten Synthesebedingungen verhält sich die Substitution metastabil. Die Mischkristallphase wird mit zunehmender Temperatur an Palladium ärmer, bei gleichzeitiger Bildung von trigonalen Mischkristallphasen des Systems  $\text{RhTe}_{2-x} - \text{PdTe}_2$ . So beträgt nach 13 Tagen der Austausch bei 600 °C nur noch 7-8 At.-%. Synthesen bei 750 °C führen lediglich zu einem Einbau von ca. 4 At.-% Palladium in die kubische Mischkristallphase. Bei 750 °C bilden sich vorrangig Mischkristallphasen des Systems  $\text{RhTe}_{2-x} - \text{PdTe}_2$  aus (Tab.15).

Die hier durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß kubische Mischkristallverbindungen des Systems  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)\text{Te}_2$  mit  $0.13 < x < 0.4$  nur unter hohem Druck (um 60 Kbar) synthetisiert werden können (McCARRON et al., 1976). Unter den in dieser Arbeit angewandten Synthesebedingungen sind bei Substitutionen über 13 At.-% ausschließlich trigonale Verbindungen der Mischkristallreihe  $\text{RhTe}_{2-x} - \text{PdTe}_2$  stabil.

In der Beschreibung des Zustandsdiagramms des ternären Systems Pd - Rh - Te bei 750°C (Kap.5.1.4) wird der hier gefundene Sachverhalt berücksichtigt.



Tab.15: Die in dieser Arbeit bestimmten Gitterkonstanten in den Systemen  
 $\text{RhTe}_{2-x} - \text{PdTe}_2$  und  $\text{RhTe}_{2+y} - \text{PdTe}_2$

			System	
			$\text{RhTe}_{2-x} - \text{PdTe}_2$ Raumgruppe P-3m1	$\text{RhTe}_{2+y} - \text{PdTe}_2$ Raumgruppe Pa-3
Probe	Einwaage	Wärmebe- handlung	Gitterkonstanten [Å] Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	Gitterkonstante [Å]
58 s	$\text{Rh}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}\text{Te}_2$	3 Tage bei 600°C	-	$a = 6.467(1)$
	-	13 Tage bei 600°C	$a = 3.9899(3)$ $c = 5.226(1)$ $V = 72.05(2)$	-
57 s	$\text{Rh}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}\text{Te}_2$	3 Tage bei 600°C	-	$a = 6.467(1)$
	-	13 Tage bei 600°C	$a = 3.9799(3)$ $c = 5.245(1)$ $V = 71.95(2)$	$a = 6.4575(7)$
59 s	$\text{Rh}_{0.7}\text{Pd}_{0.5}\text{Te}_2$	3 Tage bei 600°C	-	$a = 6.468(1)$
	-	13 Tage bei 600°C	$a = 3.9708(3)$ $c = 5.276(1)$ $V = 72.04(2)$	$a = 6.4592(4)$
64 sf	$\text{Rh}_{0.15}\text{Pd}_{0.85}\text{Te}_2$	10 Tage bei 750°C	$a = 4.0276(3)$ $c = 5.193(1)$ $V = 72.95(2)$	-
48 sf	$\text{Rh}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}\text{Te}_2$	72 Tage bei 750°C	$a = 4.0022(3)$ $c = 5.456(1)$ $V = 75.69(3)$	-
63 sf	$\text{Rh}_{0.85}\text{Pd}_{0.15}\text{Te}_2$	10 Tage bei 750°C	$a = 3.9506(3)$ $c = 5.361(1)$ $V = 72.45(3)$	$a = 6.452(1)$

### 5.5 Die Kristallstruktur der Mischkristallphase $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$ für $0.2 < x < 0.5$

Im Mischkristallsystem  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  können je nach Betrag der Substitution von Rhodium durch Palladium, Verbindungen mit zwei verschiedenen Kristallstrukturen bestimmt werden (siehe Kap.5.3).

Von den binären Verbindungen  $\text{Rh}_3\text{Te}_2$  und  $\text{Pd}_3\text{Te}_2$  sind bislang ausschließlich orthorhombische Strukturen der Raumgruppe *Amam* (63) bekannt (ZACHARIASEN, 1966, bzw. MATKOVIC & SCHUBERT, 1977). Bei der Standardaufstellung der Elementarzellen können die binären Telluride der Raumgruppe *Cmcm* (63) zugeordnet werden.

An dem Mischkristallsystem  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  wurden in dieser Arbeit für Substitutionen von  $0.2 < x < 0.5$  ausschließlich Kristallstrukturen gefunden, die der orthorhombisch-innenzentrierten Raumgruppe *Ibam* (72) zugeordnet werden können. Verbindungen der Mischkristallphase  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  für  $0.2 < x < 0.5$  sind isotyp mit dem Antimonid  $\text{Pt}_3\text{Sb}_2$ .  $\text{Pt}_3\text{Sb}_2$  ist nach BHAN et al. (1969) eine Variante der  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ -Struktur.

Das Röntgenspektrum der Mischkristallphase kann anhand der Raumgruppe *Ibam* vollständig indiziert werden. Die röntgenographischen Daten der ternären Verbindung  $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$  vom Typ  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  sind der Tab.16 zu entnehmen. Die Zusammensetzung der hier herangezogenen Phase wurde mittels EMPA bestimmt. Sie stellt nahezu die maximale Palladiumlöslichkeit der Verbindung bei 750 °C dar.

Tab.16: Röntgenographische Daten der Mischkristallphase  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  für  $x = 0.48$

d [Å]	2.725	1.913	2.063	2.686	Verbindung: $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$	
I/I <sub>0</sub>	100	75	65	62	Name: Rhodium-Palladium-Tellurid	
X-Ray	λ [Å]	Quarz-Primärmonochromator (Typ Johansson)		Kristallsystem	Raumgruppe	Raumgruppe
Cu <sub>Kα1</sub>	1.54056			orthorhombisch	Ibam	Nr. 72
Intensitäten Diffraktometer (SIEMENS D5000)	d-Werte Guinier (HUBER 621)	a [Å]		b [Å]	c [Å]	
		6.3652(7)		10.901(2)	5.3727(3)	
interner Standard	Standard	V [Å <sup>3</sup> ]		Z =	theoretische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	
Silizium-Pulver	Si NBS SRM 640 a = 5.43088Å	372.8(1)		4	10.14	
SS/FOM F(30) = 58 (0.010, 52)						
Referenz						
Hartmann, Th., Pentinghaus, H., Forschungszentrum Karlsruhe GmbH						
Präparation						
Tempern der tablettierte Metallpulver-Mischung aus Rhodium, Palladium (Heraeus, 99 %) und Tellur (Ventron, 99.9 %) in evakuierten Kieselglasampullen (<10 <sup>-5</sup> mbar) bei 750 °C, 178 Tage. (Fortsetzung auf der nächsten Seite)						

Kommentar					
(Rh <sub>0.52</sub> Pd <sub>0.48</sub> ) <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> kristallisiert im Pt <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> -Typ. Das Pulver zeigt Texturierung nach (010). Das Mahlen des Pulvers unter Flüssigstickstoff reduziert den Effekt.					
Die Zusammensetzung wurde mittels Elektronenstrahlmikrosonde (EMPA) bestimmt.					
h k l	d-Wert (obs) [Å]	I/I <sub>0</sub>	°2θ (obs)	°2θ (cal)	°2θ (cal-obs)
0 2 0	5.449	40	16.252	16.249	-0.0028
1 2 1	3.278	22	27.181	27.170	-0.0114
2 0 0	3.181	22	28.030	28.012	-0.0173
1 3 0	3.154	55	28.269	28.257	-0.0120
2 2 0	2.748	35	32.560	32.552	-0.0076
0 4 0	2.725	100	32.844	32.837	-0.0071
0 0 2	2.686	62	33.334	33.326	-0.0082
2 1 1	2.656	38	33.723	33.721	-0.0019
1 1 2	2.4142	45	37.212	37.223	0.0107
1 4 1	2.2714	55	39.647	39.663	0.0160
2 3 1	2.1871	36	41.243	41.249	0.0056
3 1 0	2.0831	22	43.404	43.413	0.0095
2 4 0	2.0705	30	43.681	43.692	0.0111
1 5 0	2.0625	65	43.860	43.859	-0.0003
2 0 2	2.0537	38	44.057	44.077	0.0196
1 3 2	2.0464	25	44.223	44.243	0.0199
0 4 2	1.9133	75	47.481	47.486	0.0050
3 2 1	1.8560	40	49.041	49.054	0.0126
3 3 0	1.8327	8	49.707	49.720	0.0132
0 6 0	1.8168	10	50.169	50.172	0.0035
2 5 1	1.7062	6	53.675	53.696	0.0212
2 1 3	1.5447	5	59.823	59.810	-0.0130
1 7 0	1.5124	6	61.236	61.225	-0.0104
1 4 3	1.4567	9	63.847	63.836	-0.0105
2 3 3	1.4342	6	64.970	64.977	0.0070
0 8 0	1.3622	18	68.870	68.847	-0.0222
2 6 2	1.3605	16	68.968	68.968	0.0003
0 0 4	1.3432	14	69.985	69.986	0.0017
3 6 1	1.3364	14	70.393	70.380	-0.0129
3 2 3	1.3275	12	70.936	70.945	0.0093
3 5 2	1.3232	10	71.202	71.198	-0.0036
1 8 1	1.2931	25	73.123	73.115	-0.0082
5 1 0	1.2645	5	75.057	75.060	0.0031
5 2 1	1.2077	12	79.257	79.238	-0.0192
4 6 0	1.1970	10	80.108	80.104	-0.0042
5 3 2	1.0966	5	89.244	89.228	-0.0157
3 6 3	1.0931	6	89.607	89.605	-0.0018
1 8 3	1.0689	7	92.213	92.202	-0.0109

Die Verbindung (Rh<sub>0.52</sub>Pd<sub>0.48</sub>)<sub>3</sub>Te<sub>2</sub> zeigt eine, verglichen mit den Telluriden im Pd- bzw. Rh-reichen Zustandsbereich des Ternärsystems, außerordentlich hohe Kristallinität. Die Halbwertsbreiten betragen zwischen 0.096 und 0.19 °2θ. An der Mischkristallphase wurden Präzisionsgitterkonstanten bestimmt. Der *Figure of Merit* (SMITH & SNYDER, 1979) beträgt 58, die mittlere Standardabweichung pro Reflexlage ± 0.01 °2θ.

In dieser Arbeit wurde die Kristallstruktur der innenzentrierten Verbindung  $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$  aus den Röntgenpulverdaten nach der Rietveld-Methode (RIETVELD, 1969) bestimmt. Dazu wurde das Computer-Programm WYRIET3 (SCHNEIDER, 1992) verwendet, welches eine Verfeinerung von Kristallstrukturen aus Röntgenpulverdaten nach dem Algorithmus von SAKTHIVEL & YOUNG (1990) ermöglicht. Die Verbindungen  $\text{Pt}_3\text{Sb}_2$  und  $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$  sind isotyp. Für die Strukturbestimmung wurde eine statistische Besetzung der Punktlagen von Platin durch Rhodium und Palladium vorausgesetzt. Die Punktlagen des Antimons werden von Tellur besetzt. Bei der hier angewandten Methode ist eine Unterscheidung der besetzten Positionen der Platinmetalle Pd bzw. Rh wegen der nur geringen Unterschiede ihrer Streufaktoren nicht möglich.

In Tab.17 werden die Strukturdaten der Verbindungen  $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$  und  $\text{Pt}_3\text{Sb}_2$  verglichen.

Tab.17: Die Strukturdaten von  $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$  und  $\text{Pt}_3\text{Sb}_2$  im Vergleich

Verbindung				$(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$ (diese Arbeit)			
Gitterkonstanten [Å]				$a = 6.3652(7)$ $b = 10.901(2)$ $c = 5.3727(3)$			
Atom	Multiplizität	Wyckoff-letter	Symmetrie	x	y	z	Besetzung
Rh 1	4	a	2 2 2	0	0	0.25	0.50
Pd 1	4	a	2 2 2	0	0	0.25	0.50
Rh 2	8	j	m	0.1314	0.6094	0	0.50
Pd 2	8	j	m	0.1292	0.6072	0	0.50
Te	8	j	m	0.2441	0.8491	0	1.0
$R_{\text{Bragg}}$				11.8 %			
Verbindung				$\text{Pt}_3\text{Sb}_2$ (nach BHAN et al., 1969)			
Gitterkonstanten [Å]				$a = 6.446$ $b = 10.939$ $c = 5.319$			
Atom	Multiplizität	Wyckoff-letter	Symmetrie	x	y	z	Besetzung
Pt1	4	a	2 2 2	0	0	0.25	1
Pt2	8	j	m	0.130	0.608	0	1
Sb	8	j	m	0.237	0.842	0	1
$R_{\text{Bragg}}$				19 %			

Die Struktur der Mischkristallverbindung  $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$  konnte aufgeklärt werden. Der lineare Verfeinerungsfaktor  $R_{\text{Bragg}}$ , der sich aus den Differenzen zwischen den

gemessenen und berechneten Beugungsintensitäten definiert, beträgt 11.8 %. Das Kristallpulver zeigt Texturierung nach (010). Durch Mahlen der Verbindung in einer speziellen Schwingmühle, unter flüssigem Stickstoff (-196°C), wird eine Reduzierung des Effekts erzielt. Das gemessene und berechnete Röntgendiagramm ist in Abb.55 dargestellt.

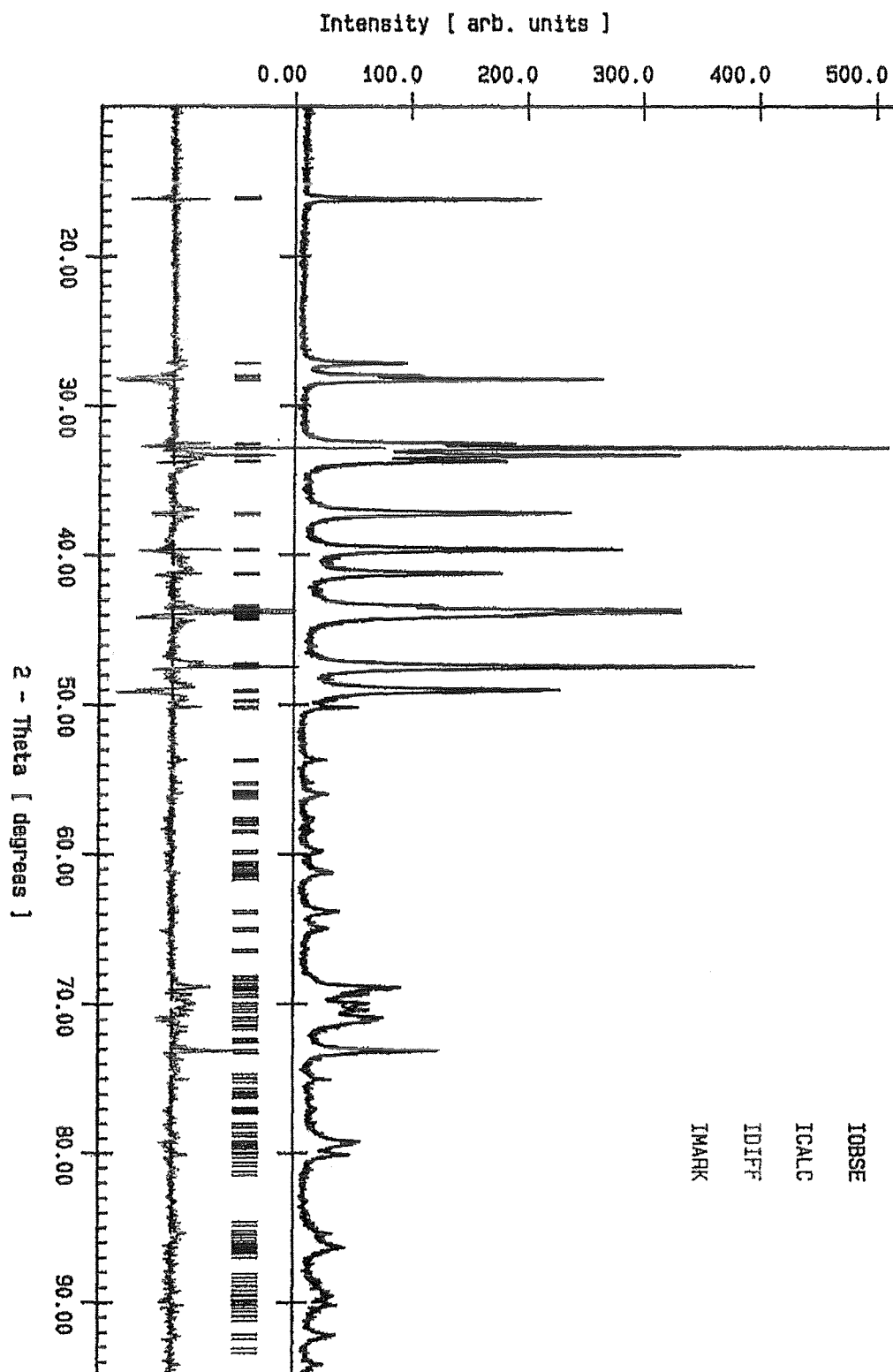


Abb.55: Das gemessene und berechnete Röntgendiagramm von  $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$   
(Aufnahme mit Siemens D5000)

Die Abb.56 bis Abb.58 zeigen die räumliche Anordnung der Atome in der Struktur von  $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$  bei verschiedenen Projektionen auf.

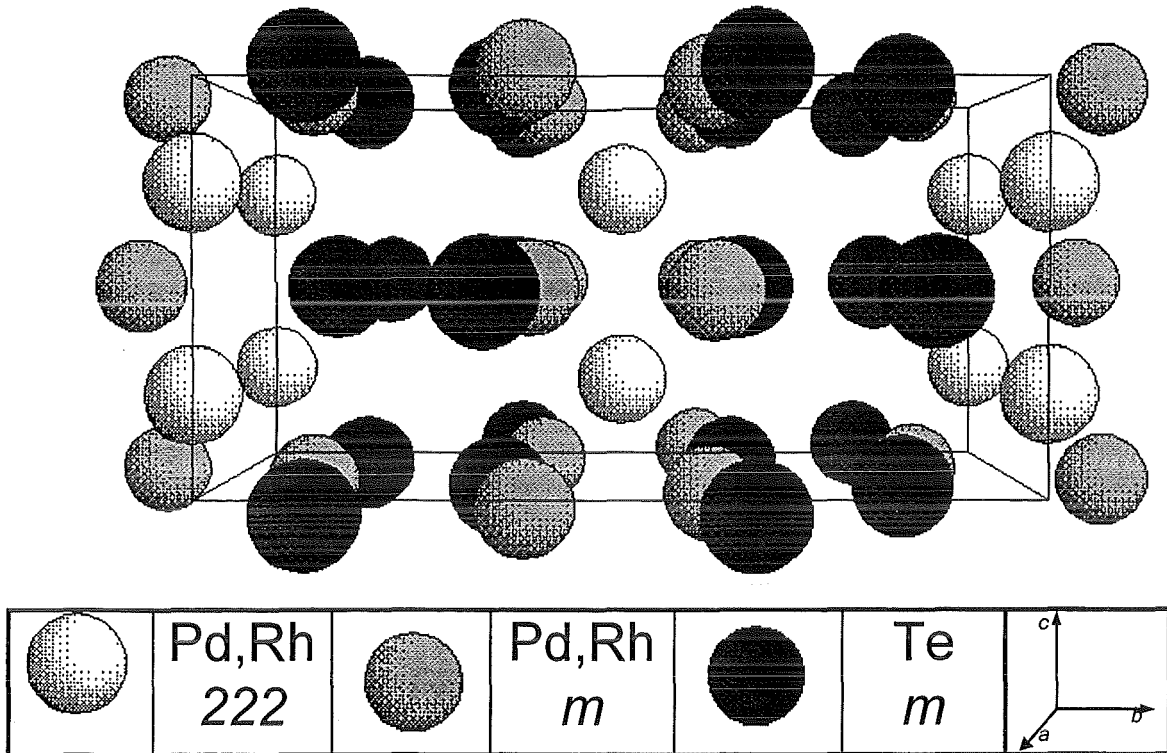


Abb.56: Die Struktur von  $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$  nach  $[100]$

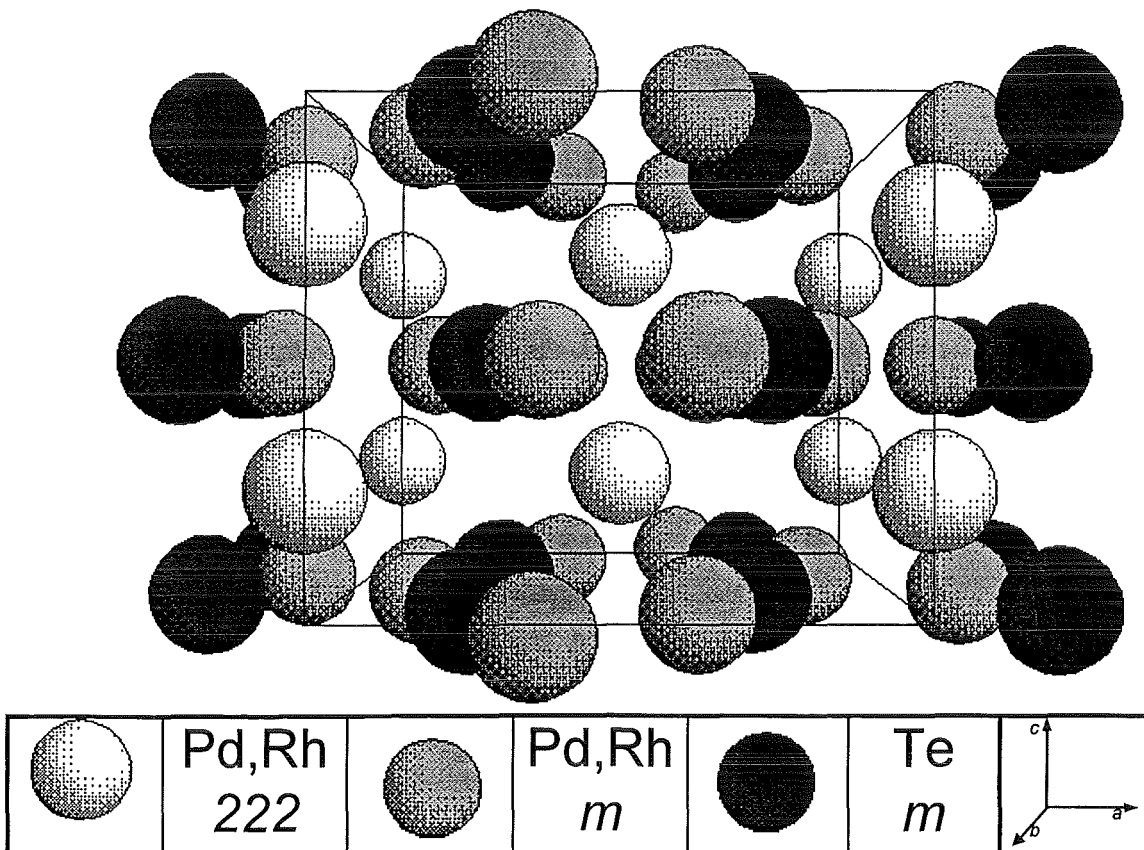
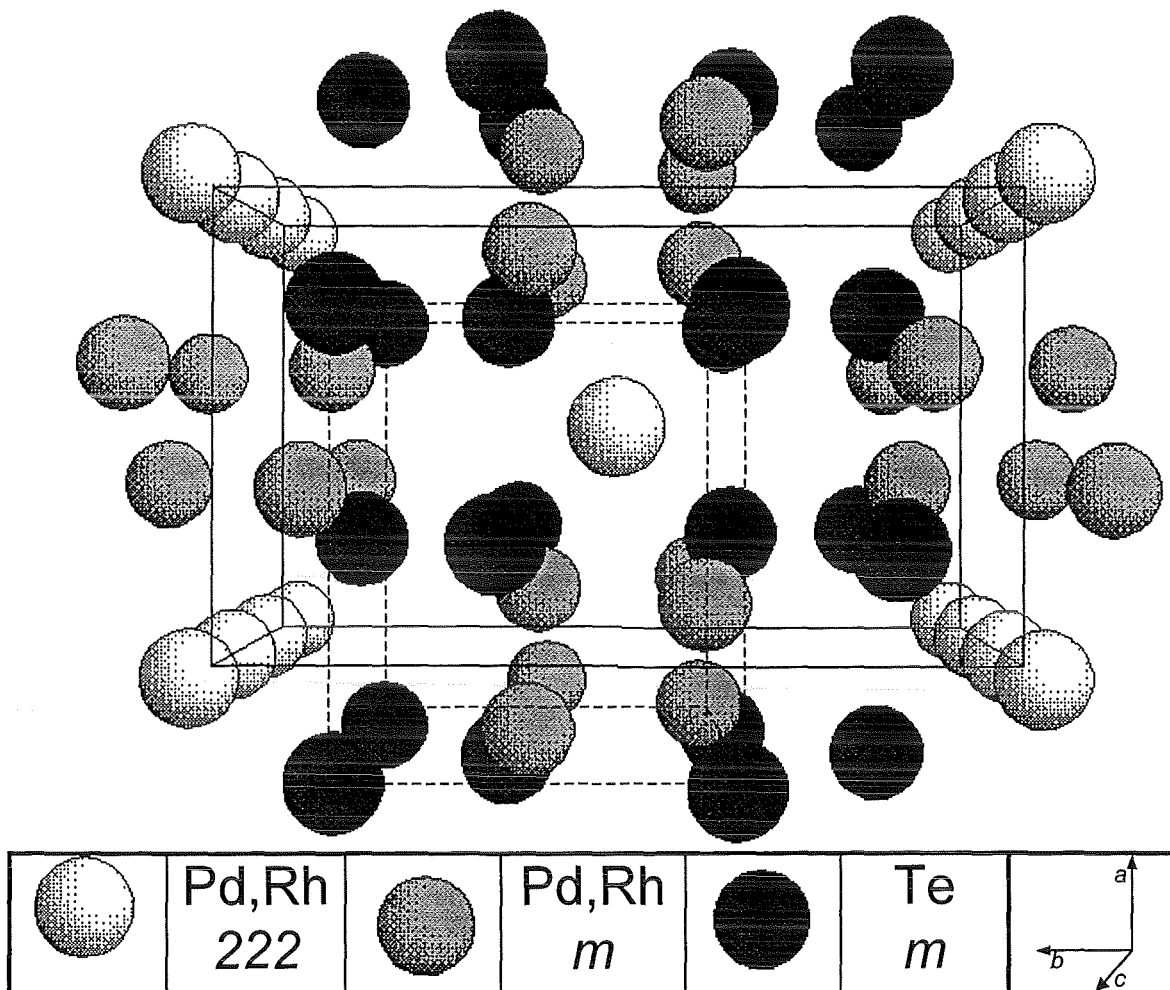


Abb.57: Die Struktur von  $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$  nach  $[010]$

Abb.58: Die Struktur von  $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$  nach [001]

Die Kristallstruktur von  $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$  ist eine Variante der  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ -Struktur. Die kovalenten Radien der Metalle in der Legierung unterscheiden sich nur geringfügig. Die Raumerfüllung der Struktur ist hoch. Die theoretische Dichte ist mit ca.  $10 \text{ g/cm}^3$  nur wenig geringer als die der dichtest gepackten Platinmetalle. Eine Beschreibung der Kristallstruktur in Anlehnung an ionare Strukturen ist nur in erster Näherung sinnvoll.

Die Struktur von  $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$  leitet sich von der kubisch-flächenzentrierten Struktur ab. Die Telluratome stellen hierbei die Motive eines verzerrten, kubisch-flächenzentrierten Gitters dar (siehe Abb.58, gestrichelte Linien). Das gestauchte, flächenzentrierte Hexaeder aus Telluratomen nimmt etwa das halbe Elementarzellvolumen ein. In diesem finden sich aufgrund der Verzerrung je zur Hälfte kleinere und größere oktaedrische Lücken. Alle kleineren Lücken sind unbesetzt. Die größeren Lücken werden zur Hälfte durch je ein Platinmetallatom mit Eigensymmetrie 222 besetzt. In den restlichen großen Lücken findet sich eine verzerrt oktaedrische Anordnung von Edelmetallatomen mit Eigensymmetrie *m*. Der Begriff „Lücke“ ist hierbei großzügig ausgelegt. Die verzerrt oktaedrische Edelmetallanordnung überlappt mit den Nachbarlücken.

Die Atome der Platinmetalle besetzen innerhalb der Struktur Positionen mit unterschiedlicher Eigensymmetrie (222 und  $m$ ). Es ist wahrscheinlich, daß das geringfügig größere Palladium statistisch häufiger Strukturplätze mit Eigensymmetrie 222 besetzt als solche mit  $m$ .

In der Struktur finden sich Gleitspiegelebenen auf  $1/4a$ ,  $3/4a$ ,  $1/4b$ ,  $3/4b$ ,  $1/4c$  und  $3/4c$  sowie eine Spiegelebene auf  $c/2$ .

Die starke Neigung der Verbindung, bei mechanischer Beanspruchung zu texturieren, läßt sich durch deren schichtstrukturähnlichen Aufbau erklären (Abb.59).

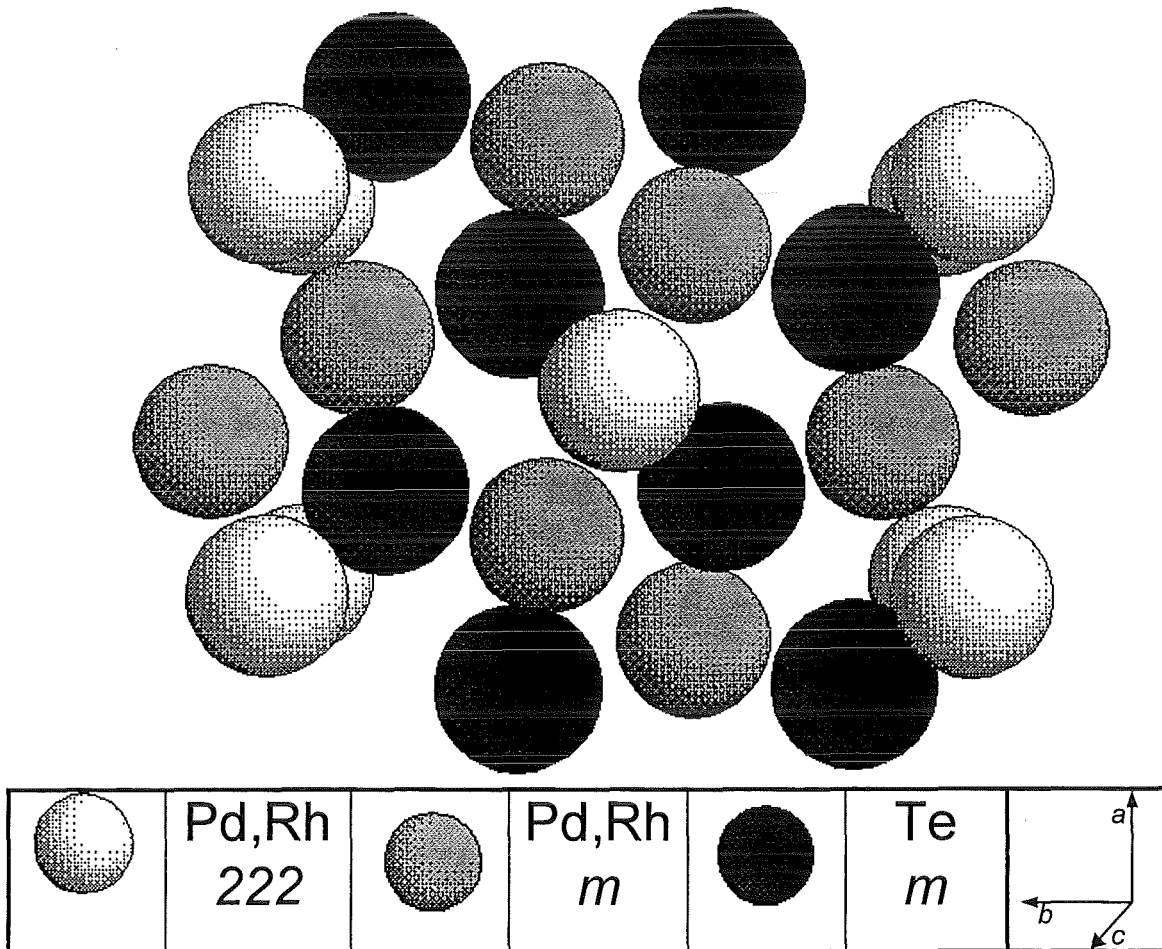


Abb.59: Platinmetall-Tellur-Schicht der  $(\text{Rh}_{0,52}\text{Pd}_{0,48})_3\text{Te}_2$  - Struktur nach [001]

Tellur bildet mit Pd und Rh auf den Platinmetallpositionen mit der Eigensymmetrie  $m$  eine unregelmäßige Anordnung relativ dicht gepackter, gewellter Schichten. Zwischen den Schichten befinden sich die Platinmetallatome auf Positionen mit der Eigensymmetrie 222. Innerhalb der Schicht können stärkere Bindungsverhältnisse erwartet werden als zwischen den benachbarten Schichten. Bei mechanischer Beanspruchung weist die Verbindung Spaltbarkeit parallel zu den Schichten auf.



Die Verbindungen der Mischkristallreihe  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  für  $0.2 < x < 0.5$  zeigen im Unterschied zu den platinmetallreichen Mischkristallphasen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  (Kap. 5) nur geringe Duktilität.

Die kovalenten Radien der Metalle in der Struktur sind annähernd gleich groß. Hohe Koordinationszahlen sind dementsprechend zu erwarten. In der Struktur von  $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$  wird in Anlehnung an die  $\text{Pt}_3\text{Sb}_2$ -Struktur (DAAMS et al., 1991) Tellur von Platinmetall mit der Koordinationszahl 7 umgeben (Abb.60). Am Koordinationspolyeder sind fünf Platinmetallatome mit Eigensymmetrie  $m$  und zwei mit Eigensymmetrie  $222$  beteiligt.

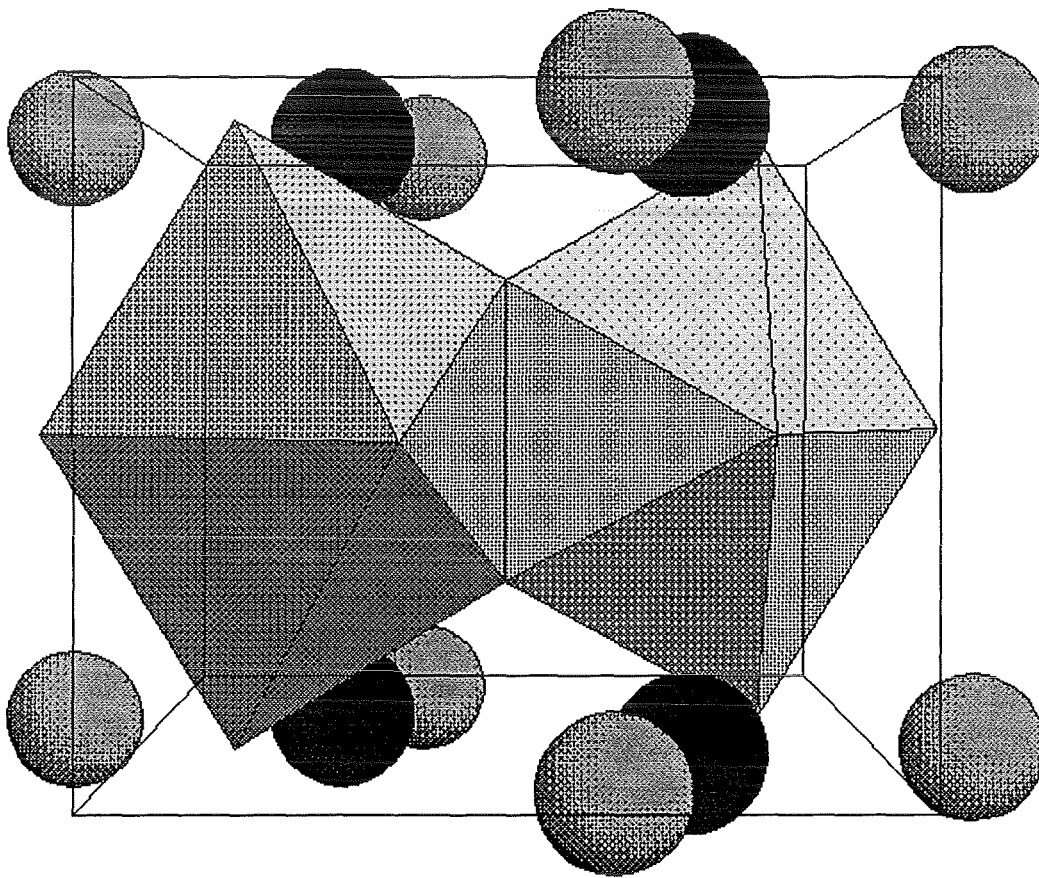


Abb.60: Koordination von Tellur durch Platinmetall in der  $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$ -Struktur nach  $[010]$

Die Koordinationspolyeder (10-Flächner) sind in der Elementarzelle über eine gemeinsame Kante verknüpft. Die Platinmetallatome mit Eigensymmetrie  $222$  gehören beiden Polyedern an.

Die Abstände zwischen den Atomen der Verbindung  $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$ , je nach Wahl des Zentralatoms, sind der Tab.18 zu entnehmen. Hierbei wird zwischen den Atomlagen von Palladium und denen von Rhodium nicht unterschieden.

In der Struktur gibt es keine Hinweise von starken Te-Te-Wechselwirkungen. Die Abstände zwischen den Te-Atomen sind groß (3.451 Å).

Tab.18: Atomabstände in der  $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$  - Struktur

Zentralatom	Koordinaten [ x , y , z ]			
Rh 1 / Pd 1	0	0	0.25	
koordinierendes Atom	Koordinaten [ x , y , z ]			Abstand [Å]
Rh 1 / Pd 1	0	0	0.75	2.686
Rh 1 / Pd 1	0	0	-0.25	2.686
Rh 2 / Pd 2	-0.370	0.108	0.5	2.956
Rh 2 / Pd 2	0.370	-0.108	0.5	2.956
Rh 2 / Pd 2	-0.370	0.108	0	2.956
Rh 2 / Pd 2	0.370	-0.108	0	2.956
Te	0.244	-0.151	0	2.631
Te	-0.244	0.151	0	2.631
Te	0.244	0.151	0.5	2.631
Te	-0.244	-0.151	0.5	2.631
Zentralatom	Koordinaten [ x , y , z ]			
Rh 2 / Pd 2	0.130	0.608	0	
koordinierendes Atom	Koordinaten [ x , y , z ]			Abstand [Å]
Rh 1 / Pd 1	0.5	0.5	-0.25	2.955
Rh 1 / Pd 1	0.5	0.5	0.25	2.955
Rh 2 / Pd 2	-0.130	0.392	0	2.900
Rh 2 / Pd 2	-0.130	0.608	0.5	3.161
Rh 2 / Pd 2	-0.130	0.608	-0.5	3.161
Rh 2 / Pd 2	0.130	0.392	0.5	3.585
Rh 2 / Pd 2	0.130	0.392	-0.5	3.585
Te	0.256	0.651	0.5	2.836
Te	0.256	0.651	-0.5	2.836
Te	0.256	0.349	0	2.944
Te	-0.256	0.651	0	2.505
Te	0.244	0.849	0	2.711
Zentralatom	Koordinaten [ x , y , z ]			
Te	0.244	0.849	0	
koordinierendes Atom	Koordinaten [ x , y , z ]			Abstand [Å]
Rh 1 / Pd 1	0	0	0.25	2.931
Rh 1 / Pd 1	0	0	-0.25	2.631
Rh 2 / Pd 2	0.630	0.892	0	2.500
Rh 2 / Pd 2	0.130	0.608	0	2.726
Rh 2 / Pd 2	0.370	0.892	0.5	2.840
Rh 2 / Pd 2	0.370	0.892	-0.5	2.840
Rh 2 / Pd 2	0.370	1.108	0	2.934
Te	0.256	0.651	0.5	3.451
Te	0.256	0.651	-0.5	3.451

## 5.6 Die Kristallstruktur von Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub>

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen am ternären System Pd - Rh - Te konnte die Kristallstruktur der Verbindung Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub> bestimmt werden. Diese ist isotyp mit dem Antimonid Pd<sub>20</sub>Sb<sub>7</sub>. Das ternäre Zustandsdiagramm wird oberhalb 1000 °C im platinmetallreichen Zustandsbereich maßgebend durch den 3-Phasenraum  $\alpha_1 + \alpha_2 + L$  bestimmt (siehe Kap.5.1.1, Kap.5.1.2).

Die rhodiumarme Schmelzphase (*L*) des 3-Phasenraums erstarrt bei ca. 780 °C eutektisch unter Bildung der Mischkristallphase  $\alpha$ -Pd(Rh,Te) und der Phase  $\gamma''$ -(Pd,Rh)<sub>3</sub>Te. Die Tieftemperaturmodifikation  $\gamma'$ -(Pd,Rh)<sub>3</sub>Te zerfällt unterhalb 720 °C in die Phase  $\beta$ -(Pd,Rh)<sub>17</sub>Te<sub>4</sub> und die hexagonale Phase  $\gamma$ -(Pd,Rh)<sub>20</sub>Te<sub>7</sub> (siehe Kap.3.4).

An der Verbindung (Pd,Rh)<sub>20</sub>Te<sub>7</sub> können leicht 2 At.% Palladium durch Rhodium ersetzt werden. Die Zusammensetzung der Phase entspricht so der ternären Schmelzphase des 3-Phasengebiets  $\alpha_1 + \alpha_2 + L$  bei 900 °C. Die Rhodiumgrenzlöslichkeit der Verbindung (Pd,Rh)<sub>20</sub>Te<sub>7</sub> wird hierbei nicht erreicht.

In dieser Arbeit gelang die Darstellung des röntgenographisch einphasigen, binären Tellurids Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub> nur durch langsames Abkühlen der Palladiumtelluridschmelze mit ca. 2 °C pro Stunde in einem hierfür modifizierten Gradientenofen (Anhang B.3).

Die Kristallstruktur des isotypen Antimonids Pd<sub>20</sub>Sb<sub>7</sub> wurde erstmals von WOPERSNOW & SCHUBERT (1977) bestimmt. Die binäre Verbindung Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub> weist eine merkliche Phasenbreite auf und löst zwischen 25.4 und 28.0 At.-% Tellur. Bei Tellurgehalten zwischen 26 und 27 At.-% steigt das Achsenverhältnis *c* zu *a* der hexagonalen Phase sprunghaft an (WOPERSNOW & SCHUBERT, 1977, Abb.61).

Bei den hier durchgeführten Experimenten wurden Verbindungen mit 26 und 25 At.-% Tellur hergestellt. An den binären Telluriden mit 26 At.-% Te wurden eine größere Gitterkonstante *a* und ein kleinerer Gitterparameter *c* bestimmt als an der chemisch gleichen Verbindung von WOPERSNOW & SCHUBERT (1977). Die Differenzen sind deutlich größer als die Standardabweichungen bei der Gitterkonstantenverfeinerung.

Eine Rhodiumlöslichkeit von 2 At.-% übt bei einem Gehalt von 25 At.-% Tellur keinen merklichen Einfluß auf die Metrik der Verbindung aus.

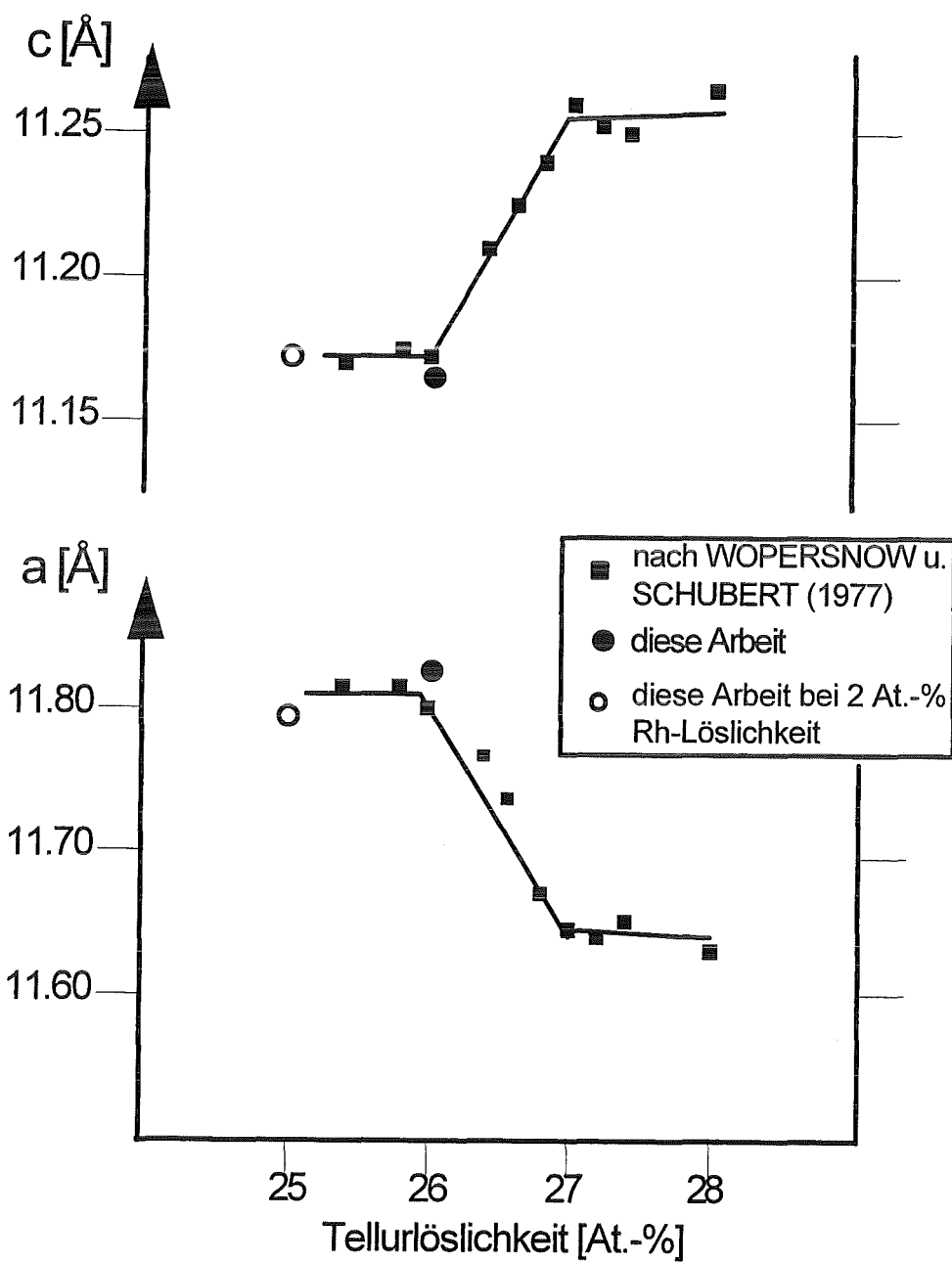


Abb.61: Die Gitterkonstanten der Verbindung  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$  mit variabler Tellurlöslichkeit

An dem binären Tellurid  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$  (26 At.-% Te) wurden präzise Röntgenpulverdaten erstellt (Tab.19).

Tab.19: Die Röntgenpulverdaten von Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub>

d [Å]	2.262	2.233	1.589	2.450	Verbindung: Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub>	
l/l <sub>0</sub>	100	80	25	22	Name: Palladium-Tellurid	
X-Ray	λ [Å]	Quarz-Primärmonochromator (Typ Johansson)		Kristallsystem hexagonal/rhomboedrisch	Raumgruppe R -3	Raumgruppe Nr. 148
Cu <sub>Kα1</sub>	1.54056			a [Å]	c [Å]	
Intensitäten Diffraktometer (SIEMENS D500)		d-Werte Guinier (HUBER 621)		11.817(2)	11.154(2)	
interner Standard	Standard Si NBS SRM 640	V [Å <sup>3</sup> ]		Z =	theoretische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	
Silizium-Pulver	a = 5.43088Å	1348.9(6)		1	3.7	
SS/FOM F(30)= 41 (0.009, 82)						
Referenz						
Hartmann, Th., Pentinghaus, H., Forschungszentrum Karlsruhe GmbH						
Präparation						
Abkühlen der Schmelze aus 74 At.-% Palladium (Heraeus, 99 %) und 26 At.-% Tellur (Ventron, 99.9%) in evakuiertem Kieselglasreaktor (<10 <sup>-5</sup> mbar) in einem Gradientenofen mit 2 K/h und anschließender Wärmenachbehandlung (3 Tage bei 600°C).						
Kommentar						
Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> kristallisiert im Pd <sub>20</sub> Sb <sub>7</sub> -Typ (WOPERSNOW & SCHUBERT, 1977). Das Pulver wurde unter Flüssigstickstoff gemahlen. Die Zusammensetzung wurde mittels Elektronenstrahlmikrosonde (EMPA) bestimmt.						
h k l	d-Wert (obs) [Å]	l/l <sub>0</sub>	°2θ (obs)	°2θ (cal)	°2θ (cal-obs)	
2 0 1	4.658	2	19.037	19.067	0.0302	
0 0 3	3.719	1	23.910	23.915	0.0045	
2 1 1	3.655	5	24.335	24.336	0.0012	
2 1 2	3.180	2	28.036	28.051	0.0154	
2 2 0	2.956	5	30.210	30.228	0.0183	
3 1 2	2.530	15	35.453	35.458	0.0052	
3 0 3	2.514	10	35.685	35.692	0.0066	
4 0 1	2.4943	15	35.977	35.986	0.0088	
2 0 4	2.4496	22	36.656	36.673	0.0175	
4 0 2	2.3260	22	38.680	38.689	0.0095	
2 2 3	2.3135	8	38.896	38.906	0.0102	
3 2 1	2.2977	15	39.176	39.180	0.0037	
2 1 4	2.2624	100	39.813	39.820	0.0071	
4 1 0	2.2334	80	40.352	40.355	0.0031	
3 2 2	2.1644	12	41.696	41.707	0.0114	
(5 0 0) / 2 0 5	2.0453	10	44.248	44.258	0.0103	
5 0 1	2.0120	1	45.021	44.994	-0.0271	
3 1 4	1.9891	20	45.568	45.567	-0.0008	
3 3 0	1.9692	1	46.056	46.048	-0.0083	
(4 2 0) / 2 1 5	1.9330	8	46.968	46.984	0.0156	
4 1 3	1.9145	9	47.450	47.453	0.0030	
4 2 1	1.9056	7	47.686	47.686	0.0004	
4 0 4	1.8847	2	48.247	48.235	-0.0121	

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

5. Ergebnisse

4 2 2	1.8274	2	49.863	49.866	0.0034
3 2 4	1.7961	6	50.793	50.796	0.0029
1 1 6	1.7732	3	51.497	51.493	-0.0036
3 1 5	1.7538	1	52.108	52.105	-0.0033
5 1 2	1.7458	2	52.364	52.369	0.0047
3 3 3	1.7403	4	52.543	52.540	-0.0030
6 0 0	1.7047	1	53.727	53.695	-0.0316
4 0 5	1.6811	2	54.545	54.533	-0.0115
5 0 4	1.6500	2	55.661	55.660	-0.0007
4 2 4	1.5892	25	57.985	57.988	0.0025
(4 0 6) / 6 1 2	1.5029	3	61.666	61.666	0.0004
5 2 3	1.4992	5	61.834	61.821	-0.0134
4 4 0 / (3 3 5)	1.4770	2	62.869	62.864	-0.0050
(7 0 0) / 4 2 5	1.4614	4	63.619	63.624	0.0054
7 0 1	1.4495	3	64.205	64.200	-0.0052
4 3 4	1.4406	9	64.648	64.651	0.0035
4 1 6	1.4290	1	65.238	65.251	0.0131
(6 2 0) / 5 1 5	1.4188	2	65.766	65.779	0.0128
7 0 2	1.4141	12	66.010	66.007	-0.0025
6 2 1	1.4076	4	66.355	66.344	-0.0108
3 1 7	1.3891	2	67.359	67.339	-0.0205
1 0 8	1.3818	6	67.761	67.779	0.0183
6 1 4	1.3619	8	68.886	68.891	0.0054
7 1 1	1.3456	7	69.843	69.844	0.0006
4 3 5	1.3433	6	69.978	69.985	0.0066
2 1 8	1.3121	10	71.897	71.929	0.0324
5 4 1	1.3014	1	72.587	72.587	-0.0002
6 3 0	1.2895	8	73.365	73.373	0.0082
8 0 0 / (6 1 5)	1.2791	13	74.057	74.049	-0.0074
6 2 4	1.2652	10	75.014	75.039	0.0253
5 0 7	1.2574	5	75.555	75.563	0.0082
3 1 8	1.2518	5	75.957	75.983	0.0265
(1 0 9) / 4 2 7	1.2300	1	77.552	77.566	0.0138
7 0 5	1.2231	5	78.067	78.094	0.0274
6 3 3	1.2186	7	78.416	78.446	0.0303
3 2 8	1.1994	10	79.921	79.967	0.0460
8 1 1	1.1914	3	80.564	80.602	0.0383
8 1 2	1.1715	5	82.221	82.261	0.0395
6 4 1	1.1678	3	82.537	82.571	0.0343
5 0 8	1.1528	3	83.859	83.902	0.0431
9 0 1	1.1316	6	85.795	85.835	0.0396
8 2 0	1.1170	6	87.204	87.238	0.0343

Das Röntgendiagramm von Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub> konnte vollständig aufgeklärt und die Gitterkonstanten verfeinert werden. Der *Figure of Merit* (SMITH & SNYDER, 1979) kann mit 41 angegeben werden. Die mittlere Standardabweichung der Reflexlagen beträgt ± 0.009 °2θ.

Die Struktur der Verbindung Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub> konnte anhand der Röntgenpulverdaten mittels Rietveld-Strukturverfeinerung bestimmt werden. Die Grundlage hierfür liefern die Strukturdaten der isotypen Verbindung Pd<sub>20</sub>Sb<sub>7</sub> nach WOPERSNOW & SCHUBERT

(1977). Die Kristallstrukturdaten von  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$  und  $\text{Pd}_{20}\text{Sb}_7$  werden in der Tab.20 gegenübergestellt.

Tab.20: Die Strukturdaten von  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$  und  $\text{Pd}_{20}\text{Sb}_7$

Verbindung				$\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ (diese Arbeit)			
Gitterkonstanten [Å]				$a = 11.817(2)$ $c = 11.154(2)$			
Atom	Multiplizität	Wyckoff-letter	Symmetrie	x	y	z	Besetzung
Te1	3	a	-3	0	0	0	1
Pd1	6	c	3	0	0	0.3785	1
Pd2	18	f	1	0.1455	0.9589	0.1831	1
Pd3	18	f	1	0.1997	0.9473	0.9351	1
Pd4	18	f	1	0.2202	0.9781	0.4550	1
Te2	18	f	1	0.1929	0.9624	0.6859	1
$R_{\text{Bragg}}$				14.2 %			
Verbindung				$\text{Pd}_{20}\text{Sb}_7$ (WOPERSNOW & SCHUBERT, 1977)			
Gitterkonstanten [Å]				$a = 11.734$ $c = 11.021$			
Atom	Multiplizität	Wyckoff-letter	Symmetrie	x	y	z	Besetzung
Sb1	3	a	-3	0	0	0	1
Pd1	6	c	3	0	0	0.3774	1
Pd2	18	f	1	0.1505	0.9639	0.1881	1
Pd3	18	f	1	0.2041	0.9517	0.9397	1
Pd4	18	f	1	0.2133	0.9712	0.4481	1
Sb2	18	f	1	0.1918	0.9613	0.6848	1
$R_{\text{Bragg}}$				9.8 %			

Die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem berechneten Röntgendiagramm ist hinreichend gut (Abb.62). Die Profilanpassung der intensivsten Röntgenreflexe (214) und (410) im Beugungsdiagramm gelingt rechnerisch (PearsonVII) zufriedenstellend. Das Pulver zeigt keine Textur. Die Struktur von  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$  konnte bis zu einem linearen Faktor  $R_{\text{Bragg}}$  von 14.2 % verfeinert werden.

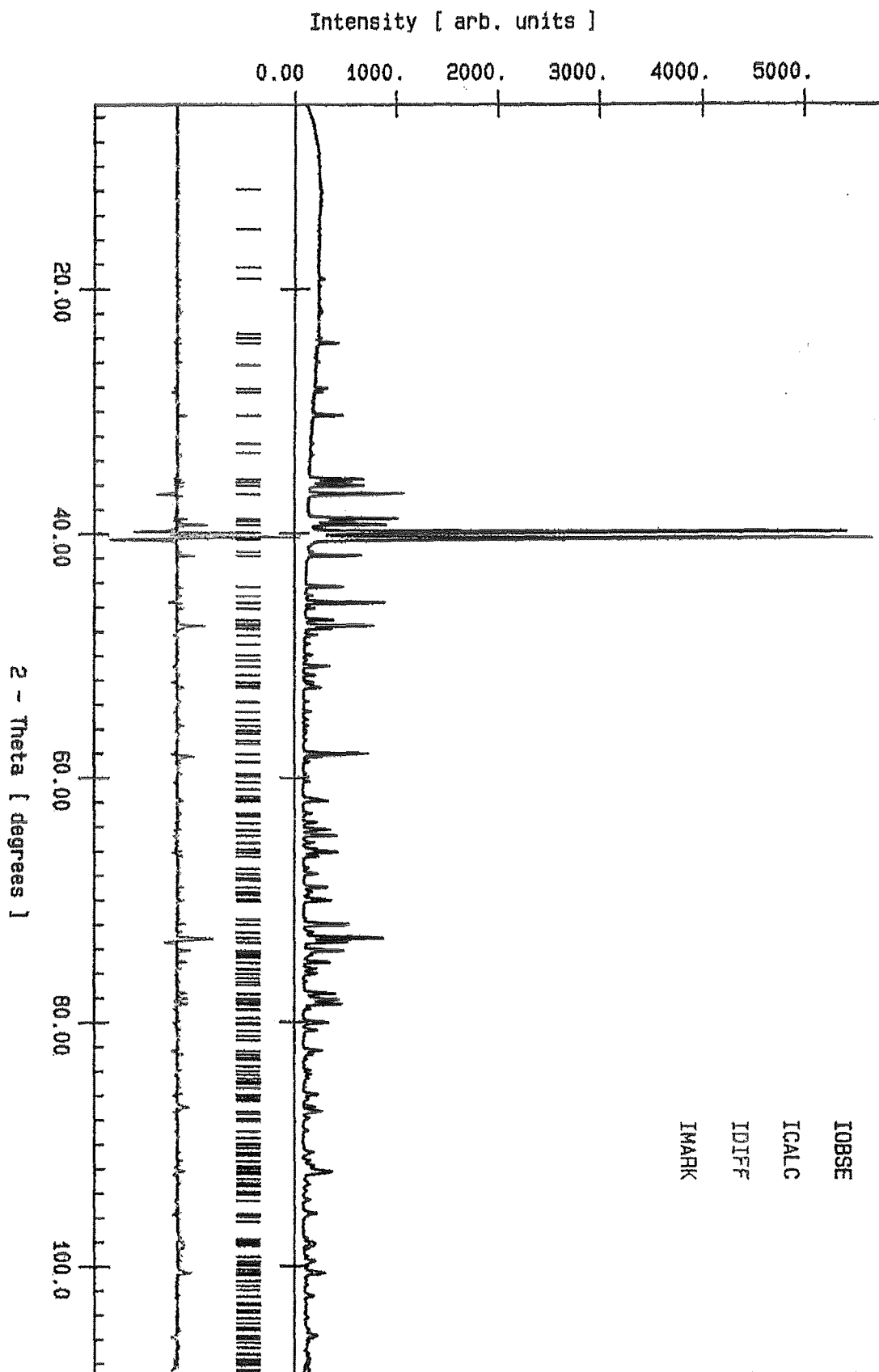


Abb.62: Das gemessene und berechnete Röntgendiagramm von  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$   
(Aufnahme mit Siemens D5000)



Die große Elementarzelle der rhomboedrischen  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ -Struktur enthält mit 27 Atomen eine Formeleinheit (Abb.63, Abb.64).

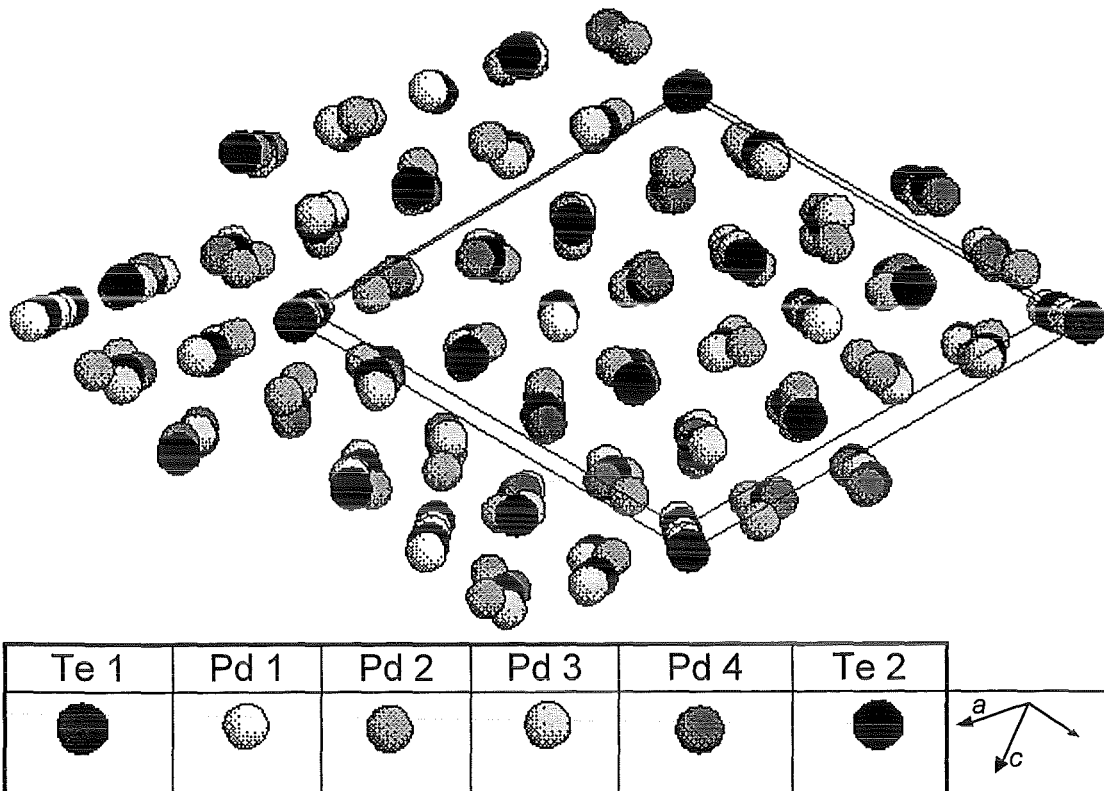


Abb.63: Die Struktur von  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$  nach [001]

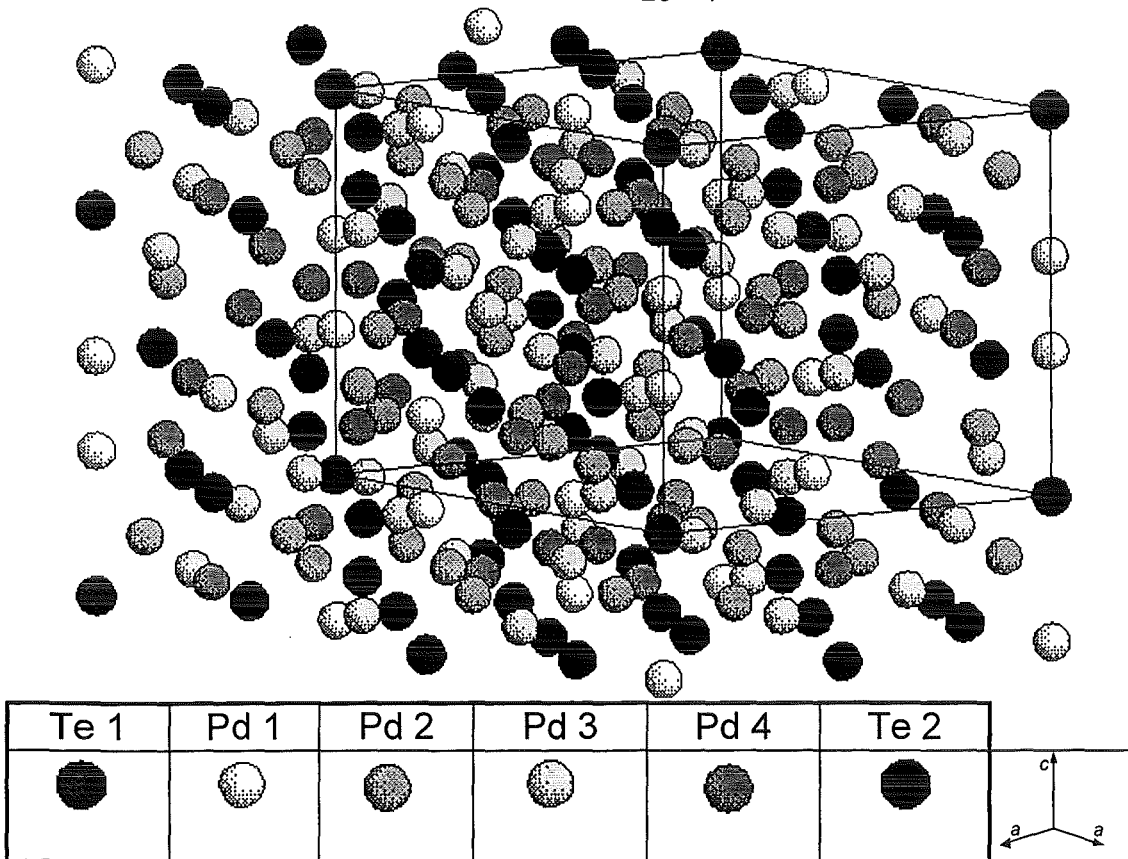


Abb.64: Die Struktur von  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$  nach [110]

Die Packungsdichte der  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ -Struktur ist, verglichen mit der von  $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$  (Kap.5.5), gering. Die theoretische Dichte von  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$  ist mit  $3.7 \text{ g/cm}^3$  erheblich kleiner als die der Verbindung  $(\text{Rh}_{0.52}\text{Pd}_{0.48})_3\text{Te}_2$ , trotz des höheren Platinmetallgehaltes von  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ .

Die Struktur von  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$  lässt sich mittels der hier auftretenden Atomketten beschreiben (WOPERSNOW & SCHUBERT, 1977). Eine Charakterisierung der Struktur nach schichtartigen Strukturelementen ist wegen deren Rauigkeit nicht sinnvoll.

Die Koordination von Tellur durch Palladium ist kompliziert. Abb.65 zeigt das Koordinationspolyeder von Te1 durch Palladium (Pd2, Pd3).

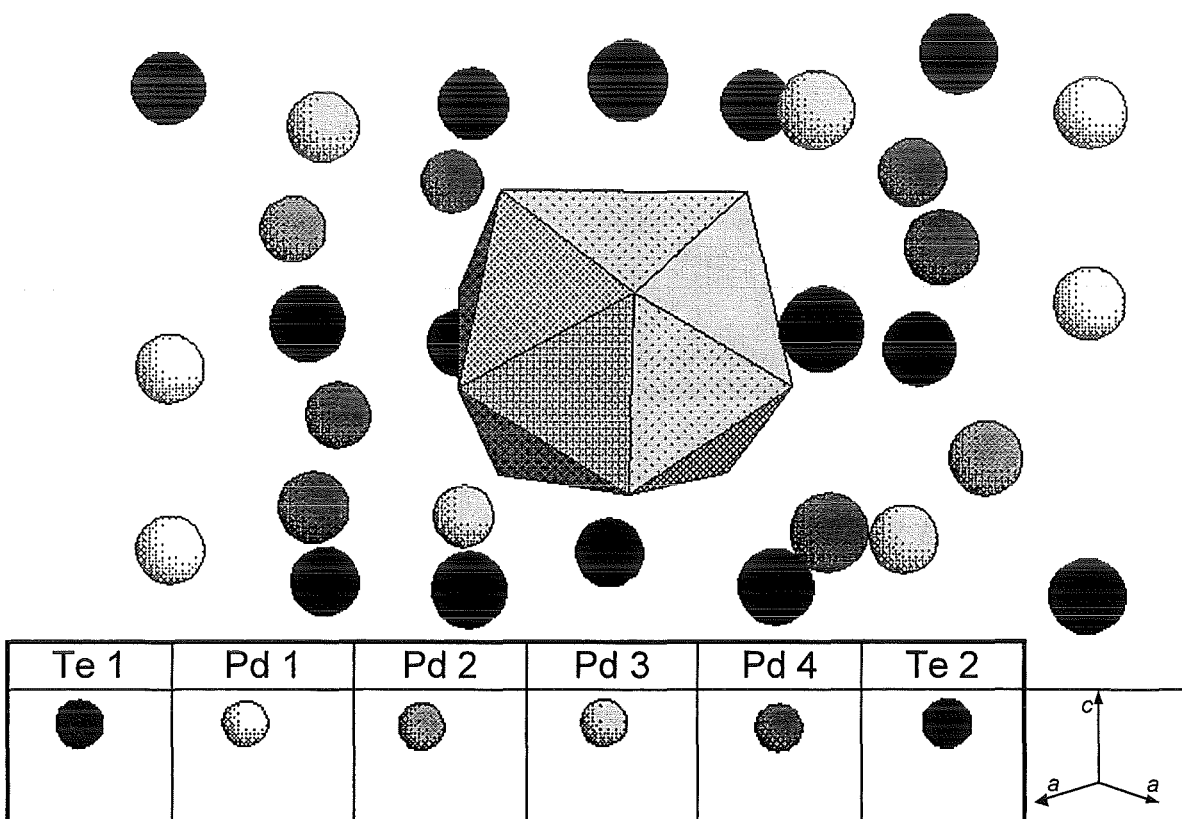


Abb.65: Koordinationspolyeder von Te1 durch 6 Pd2 und 6 Pd3 nach [110]

Die Telluratome mit Eigensymmetrie  $-3$  werden von 12 Palladiumatomen koordiniert. Das Koordinationspolyeder ist unregelmäßig und gestaucht. Es ist nicht sinnvoll, die metallisch gebundene  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ -Struktur durch Koordinationspolyeder zu beschreiben.

Die Abstände zwischen den Atomen der Verbindung  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ , je nach Wahl des Zentralatoms, sind der Tab.21 zu entnehmen.

Die Te-Te-Abstände in der  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$  - Struktur sind groß ( $> 4 \text{ \AA}$ ). Es gibt somit keine Hinweise von Te-Te-Wechselwirkungen in der  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$  - Struktur.

Tab.21: Atomabstände in der Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub>- Struktur

Zentralatom	Koordinaten [ x , y , z ]			
Te 1	0	0	0	
koordinierendes Atom	Koordinaten [ x , y , z ]			Abstand [Å]
Pd 2	-0.187	-0.146	0.183	2.863
Pd 2	0.187	0.146	-0.183	2.863
Pd 2	0.146	-0.041	0.183	2.863
Pd 2	0.041	0.187	0.183	2.863
Pd 2	-0.146	0.041	-0.183	2.863
Pd 2	-0.041	-0.187	-0.183	2.863
Pd 3	0.200	-0.053	-0.065	2.819
Pd 3	0.053	0.252	-0.065	2.819
Pd 3	-0.200	0.053	0.065	2.819
Pd 3	-0.053	-0.252	0.065	2.819
Pd 3	-0.252	-0.200	-0.065	2.819
Pd 3	0.252	0.200	0.065	2.819
Zentralatom	Koordinaten [ x , y , z ]			
Pd 1	0	0	0.379	
koordinierendes Atom	Koordinaten [ x , y , z ]			Abstand [Å]
Pd 1	0	0	0.622	2.710
Pd 2	0.146	-0.041	0.183	2.963
Pd 2	0.041	0.187	0.183	2.963
Pd 2	-0.187	-0.146	0.183	2.963
Pd 4	0.220	-0.022	0.455	2.870
Pd 4	0.022	0.242	0.455	2.870
Pd 4	-0.242	-0.220	0.455	2.870
Pd 4	-0.220	0.022	0.545	3.311
Pd 4	-0.022	-0.242	0.545	3.311
Pd 4	0.242	0.220	0.545	3.311
Te 2	-0.193	0.038	0.314	2.631
Te 2	-0.038	-0.231	0.314	2.631
Te 2	0.231	0.193	0.314	2.631
(Fortsetzung auf der nächsten Seite)				

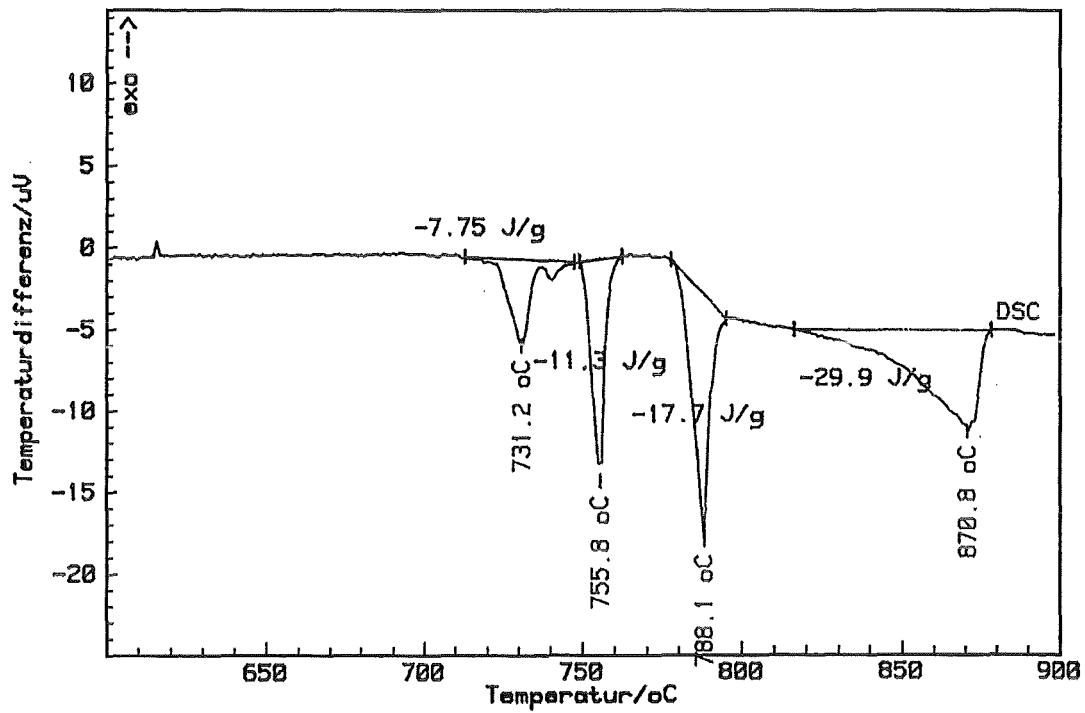
Zentralatom	Koordinaten [ x , y , z ]			
<b>Pd 2</b>	<b>0.146</b>	<b>0.959</b>	<b>0.183</b>	
koordinierendes Atom	Koordinaten [ x , y , z ]			Abstand [Å]
Te 2	0.140	0.704	-0.019	3.738
Te 2	0.371	0.897	0.353	3.626
Te 2	0.436	1.140	0.019	3.517
Pd 2	0.041	1.187	0.183	3.476
Pd 2	-0.187	0.855	0.183	3.476
Pd 4	0.220	0.978	0.455	3.135
Pd 4	0.113	0.689	0.212	3.038
Pd 1	0	1	0.379	2.963
Pd 3	0.414	1.134	0.269	2.950
Pd 4	0.355	0.909	0.122	2.904
Te 1	0	1	0	2.863
Pd 3	0.200	0.947	-0.065	2.856
Te 2	0.231	1.193	0.314	2.831
Pd 3	0.252	1.200	0.065	2.800
Pd 3	-0.053	0.748	0.065	2.760
Te 2	-0.038	0.770	0.314	2.643

Zentralatom	Koordinaten [ x , y , z ]			
<b>Pd 3</b>	<b>0.200</b>	<b>0.947</b>	<b>0.935</b>	
koordinierendes Atom	Koordinaten [ x , y , z ]			Abstand [Å]
Pd 3	0.134	0.719	0.731	3.307
Pd 3	-0.053	0.748	1.065	3.084
Pd 3	0.252	1.200	1.065	3.084
Pd 4	0.355	0.909	1.122	2.957
Pd 3	0.374	0.853	0.850	2.950
Pd 4	0.425	1.113	0.788	2.895
Pd 2	0.146	0.959	1.183	2.856
Te 1	0	1	1	2.819
Pd 2	-0.041	0.813	0.817	2.800
Te 2	0.193	0.962	0.686	2.791
Pd 2	0.187	1.146	0.817	2.760
Te 2	0.436	1.140	1.019	2.742
Te 2	0.140	0.704	0.981	2.643

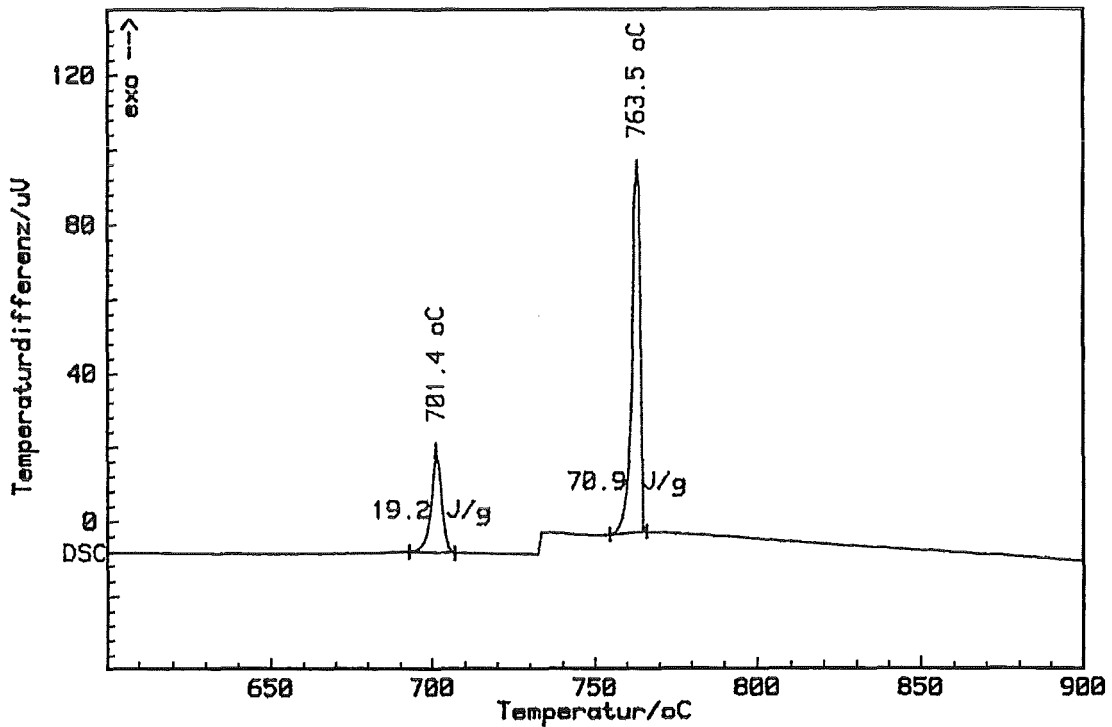
(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Zentralatom	Koordinaten [ x , y , z ]			
Pd 4	0.220	0.978	0.455	
koordinierendes Atom	Koordinaten [ x , y , z ]			Abstand [Å]
Pd 1	0	1	0.622	3.311
Te 2	-0.038	0.770	0.314	3.212
Pd 2	0.146	0.959	0.183	3.135
Pd 2	0.188	0.708	0.484	3.038
Pd 3	0.414	1.134	0.269	2.957
Te 2	0.231	1.193	0.314	2.936
Pd 4	-0.022	0.758	0.545	2.919
Pd 4	0.242	1.220	0.545	2.919
Pd 2	0.480	1.188	0.516	2.904
Pd 3	0.386	0.919	0.602	2.895
Pd 1	0	1	0.379	2.870
Te 2	0.371	0.897	0.353	2.664
Te 2	0.193	0.962	0.686	2.591
Zentralatom	Koordinaten [ x , y , z ]			
Te 2	0.193	0.962	0.686	
koordinierendes Atom	Koordinaten [ x , y , z ]			Abstand [Å]
Pd 2	0.188	0.708	0.484	3.738
Pd 2	0.480	1.188	0.516	3.626
Pd 2	0.374	0.853	0.850	3.517
Pd 4	0.242	1.220	0.545	3.212
Pd 4	-0.022	0.758	0.545	2.936
Pd 2	-0.041	0.813	0.817	2.831
Pd 3	0.200	0.947	0.935	2.791
Pd 3	0.386	0.919	0.602	2.742
Pd 4	0.425	1.113	0.788	2.664
Pd 3	0.134	0.719	0.731	2.643
Pd 2	0.187	1.146	0.817	2.643
Pd 1	0	1	0.622	2.631
Pd 4	0.220	0.978	0.455	2.591

Die thermische Stabilität des Tellurids wurde im Rahmen der Untersuchung des Ternärsystems mit thermoanalytischen Methoden bestimmt (Abb.66).



(a) DSC-Heizlauf (5 K/min unter Luftsauerstoff)



(b) DSC-Kühllauf (5 K/min unter Luftsauerstoff)

Abb.66: Thermoanalyse der Verbindung Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub>

Mittels Thermoanalyse können die Enthalpieänderungen beim Heizen bzw. Kühlen der Verbindung  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$  eindeutig zugeordnet werden. Die gemessenen Enthalpieänderungen gehen mit den bisherigen Arbeiten am binären System (siehe Kap.3.4) konform (Tab.22).

Tab.22: Thermodynamische Reaktionen von  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$  bei der Thermoanalyse

<b><math>\text{Pd}_{20}\text{Te}_7</math> beim Heizen mit 5 K/min unter Luftsauerstoff</b>		
<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Reaktionsbeschreibung</b>	<b>Enthalpie</b>
731	Reaktion von röntgenamorpher Restphase mit $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ : $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4(\beta) + \text{Pd}_{20}\text{Te}_7(\gamma) \Rightarrow \text{Pd}_3\text{Te}(\gamma')$	- 7.8 J/g
756	eutektoider Zerfall von $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ : $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7(\gamma) \Rightarrow \text{Pd}_8\text{Te}_3(\delta'') + \text{Pd}_3\text{Te}(\gamma'')$	- 11.3 J/g
788	peritektischer Zerfall von $\text{Pd}_3\text{Te}$ : $\text{Pd}_3\text{Te}(\gamma'') \Rightarrow \text{Pd}_8\text{Te}_3(\delta'') + \text{L}$	- 17.7 J/g
871	kongruentes Schmelzen von $\text{Pd}_8\text{Te}_3$ : $\text{Pd}_8\text{Te}_3(\delta'') \Rightarrow \text{L}$	- 30 J/g
<b><math>\text{Pd}_{20}\text{Te}_7</math> beim Kühlen mit 5 K/min unter Luftsauerstoff</b>		
764	eutektisches Erstarren der Schmelze: $\text{L} \Rightarrow \text{Pd}(\text{Te}) + \text{Pd}_3\text{Te}(\gamma'')$	+ 71 J/g
701	eutektoider Zerfall von $\text{Pd}_3\text{Te}$ : $\text{Pd}_3\text{Te}(\gamma'') \Rightarrow \text{Pd}_{17}\text{Te}_4(\beta) + \text{Pd}_{20}\text{Te}_7(\gamma)$	+ 19.2 J/g

Palladiumtelluride werden im Gegensatz zu den ternären Palladium-Rhodium-Tellur-Phasen bei der Wärmebehandlung unter Luftsauerstoff nicht oxidiert, sie sind auch unter oxidierenden Bedingungen stabil. Ternäre Phasen aus dem System Pd - Rh - Te zerfallen beim Tempern unter Luftsauerstoff und/oder zeigen chemische Verschiebungen (Kap.5.2.2). Bei raschem Abschrecken von Palladiumtelluridschmelzen der Zusammensetzung  $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$  bilden sich keine kristallinen Phasen. Palladiumtelluridschmelzen mit 26 At.-% Tellur erstarren glasartig. Kristalline Phasen bilden sich bei sehr langsamem Abkühlen (K/h) und anschließender Wärmebehandlung oder im Verlaufe einer Festkörperreaktion wenig unterhalb der Schmelztemperatur.

## 6. Zusammenfassende Diskussion

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit können in drei Teile untergliedert werden:

1. Das Zustandsdiagramm des ternären Systems Pd - Rh - Te bei 1150, 1100, 1050, 1000, 950, 900 und 750 °C wurde bestimmt (Kap.5.1).
2. Der Einfluß von Sauerstoff auf das Zustandsverhalten des Systems konnte ermittelt werden (Kap.5.2.1, Kap.5.2.2). Das experimentell ermittelte, ternäre Phasengeschehen kann an den technischen Prozeß der Verglasung hochradioaktiver Abfallösungen aus der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe angebunden werden (Kap.5.2.3).
3. Die zur Beschreibung des ternären Zustandsverhaltens wichtigen Mischkristallsysteme  $Rh_3Te_2$  -  $Pd_3Te_2$ ,  $RhTe_{2-x}$  -  $PdTe_2$  und  $RhTe_{2+y}$  -  $PdTe_2$  wurden eingehend untersucht (Kap.5.3, Kap.5.4). Die Kristallstruktur der in dieser Arbeit erstmals gefundenen Mischkristallphase  $(Rh_{1-x}Pd_x)_3Te_2$  mit  $x = 0.48$  wurde bestimmt (Kap.5.5).

### zu 1:

Das Zustandsdiagramm des ternären Systems Pd - Rh - Te wird zwischen 1150 und 1000 °C, im Bereich bis zu 50 At.-% Te, ausschließlich durch den 3-Phasenraum  $\alpha_1 + \alpha_2 + L$  bestimmt. Hier befinden sich die beiden fcc-Mischkristallphasen  $\alpha_1$ -Rh(Pd,Te) und  $\alpha_2$ -Pd(Rh,Te) mit einer Pd- und Te-reichen Schmelzphase im Gleichgewicht. Trotz der sehr ähnlichen Eigenschaften der Platinmetalle in kristallchemischer Hinsicht unterscheiden sich die tellurhaltigen  $\alpha$ -Phasen erheblich.

Die jeweiligen Zusammensetzungen der Phasen des 3-Phasenraums  $\alpha_1 + \alpha_2 + L$  verändern sich temperaturabhängig. Die Ausdehnung des 3-Phasenraums verschiebt sich mit fallender Temperatur zum Te- und Rh-reicheren Bereich.

Die  $\alpha_1$ -Phase Rh(Pd,Te) löst unter den „inerten“ Bedingungen in den SiO<sub>2</sub>-Glasreaktoren weniger als 1 At.-% Tellur und ist somit ausschließlich im Pd- und Rh- reichen Zustandsbereich des ternären Systems stabil. Die Te-Löslichkeit der Phase verringert sich durch den Einbau von Palladium bis auf ca. 0.2 At.%. Die Pd-Löslichkeit des Rhodiums kann nach der Regel von Vegard als nahezu ideal beschrieben werden (siehe Anhang E).



Die hochschmelzende  $\alpha_1$ -Phase zeigt im Anschliff stets sehr gut gerundete Aggregatformen (siehe Anhang A). Dies gilt auch nach ausschließlicher Wärmebehandlung im Temperaturbereich des Subsolidus. Im Subsolidus bilden sich die 250 bis 350  $\mu\text{m}$  großen Aggregate der  $\alpha_1$ -Phase aus kleinen (ca. 10  $\mu\text{m}$ ), tropfenförmigen bis schlierigen Körnern (Anhang A.6). Das Erscheinungsbild der  $\alpha_1$ -Phase im Anschliff gleicht dem einer Schmelze.

Die  $\alpha_2$ -Phase Pd(Rh,Te) des 3-Phasenraums  $\alpha_1+\alpha_2+L$  löst bei Temperaturen von 900 bis 1150 °C zwischen 11-12 und 7 At.-% Te. Die Rh-Löslichkeit der  $\alpha_2$ -Phase beträgt bei 1000 °C maximal 11 At.-%, bei 1150 und 900 °C jeweils 4-5 At.-%.

Dieses gegenläufige Löslichkeitsverhalten der  $\alpha_2$ -Phase bestimmt das Zustandsverhalten des Systems Pd-Rh-Te im technisch relevanten Zusammensetzungsbereich der HAWC-Verglasung (Abb.67).

Die Rhodiumgehalte der  $\alpha_2$ -Phase verändern sich mit der Temperatur nicht stetig. Während mit zunehmender Temperatur die Te-Löslichkeit der  $\alpha_2$ -Phase kontinuierlich abnimmt, steigt der Rh-Gehalt von  $\alpha_2$  zwischen 750 und 1000 °C zunächst an und verringert sich zu 1150 °C wieder merklich.

Die quantitative Aufklärung des hierfür ursächlichen Lösungsmechanismus muß Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

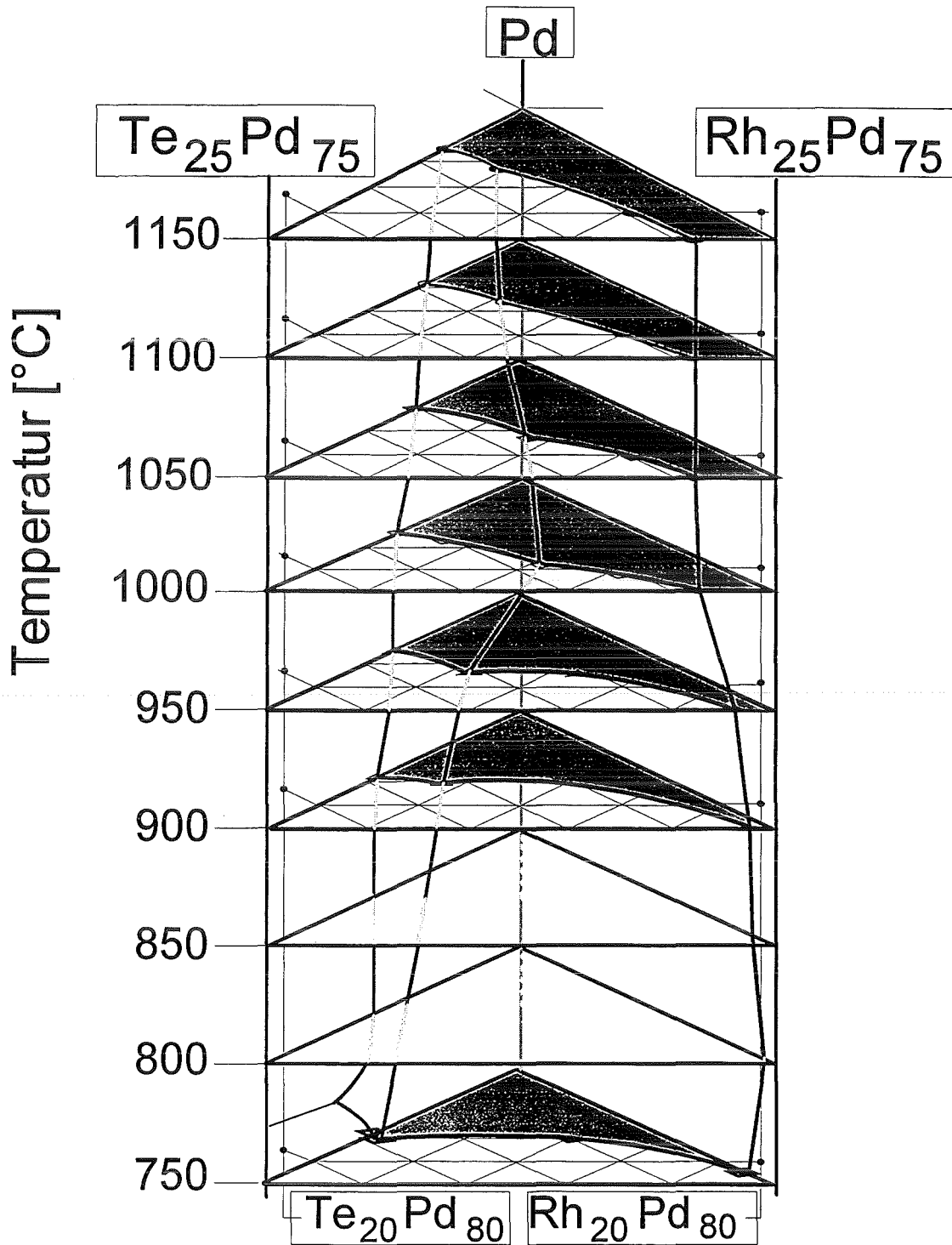


Abb.67: Der 1-Phasenraum der Mischkristallphase  $\alpha_2$  im untersuchten Temperaturbereich von 750 bis 1150 °C

Begleitend mit der gegenläufigen Rh-Löslichkeit und des somit veränderten Lösungsmechanismus oberhalb 1000 °C findet in der  $\alpha_2$ -Phase offensichtlich eine reversible

Phasentransformation statt (Abb.39, Kap.5.1.6). Die Transformationstemperatur liegt zwischen 1078 und 1092 °C und steigt mit zunehmendem Gehalt an Rhodium an.

Eine mögliche Erklärung für die Transformation liegt in einem Ordnungsprozeß des Tellurs hin zu fallender Temperatur. Die kurzen Atomabstände im Pd-Gitter mit 2.75 Å geben Anlaß zur möglichen Bildung von Te-Te-Hanteln. Für den Bereich der Grenzlöslichkeit der  $\alpha_2$ -Phase bei 1000 °C  $\text{Pd}_{79}\text{Rh}_{11}\text{Te}_8$  ergibt sich aus der Gitterkonstanten  $a$  für die Hantel ein Te-Te- Abstand von 2.78 Å. Dieser liegt im Bereich der veröffentlichten Werte für  $\text{Te}_2$ -Gruppen in anorganischen Strukturen (KNIEP et al., 1985).

Ein direkter Beweis dafür, über Te-Mössbauerspektroskopie (MBS), konnte bisher leider noch nicht erbracht werden.

Ein so gearteter Ordnungsvorgang übt wohl auch Einfluß auf den tiefen Subsolidusbereich des binären Systems Pd - Te aus. Hier ist eine Entmischung mit ca.  $\text{Pd}_{97}\text{Te}_3$  und  $\text{Pd}_{90}\text{Te}_{10}$  als begrenzende Phasen wahrscheinlich.

Von KELM et al. (1990) wurden an der  $\alpha$ -Phase des binären Systems Pd - Te eine retrograde Te-Löslichkeit der Soliduslinie bestimmt (siehe dazu Kap.3.4). Der Verlauf der Te-Löslichkeit der binären Phase beschreibt um 1000 °C einen Wendepunkt. Dies ist ein weiterer Hinweis für einen veränderten Lösungsmechanismus auch der binären  $\alpha$ -Phase zu höheren Temperaturen.

Eine Bestimmung der jeweiligen Löslichkeiten an Rh und Te in der Pd-reichen  $\alpha_2$ -Phase ist anhand der Gitterkonstanten  $a$  bzw. des Zellvolumens nicht möglich. Die Substitution von Pd durch Rh bewirkt im Mischkristall eine Verringerung der Gitterkonstanten  $a$ . Durch den Austausch von Pd gegen Te wird  $a$  dagegen größer. Der Einbau von Rh und Te in die Palladium-Struktur erzielt bezüglich der Gitterkonstanten und des Zellvolumens gegenläufige Wirkung. Eine Bestimmung der Rh- und Te- Gehalte von  $\alpha_2$ -Phase ausschließlich anhand der Gitterkonstanten ist somit nicht möglich.

Das Röntgendiagramm der  $\alpha_2$ -Phase ist durch erhebliche Halbwertsbreiten im Größenbereich  $0.3 - 1^\circ 2\theta$  charakterisiert (Abb.68).

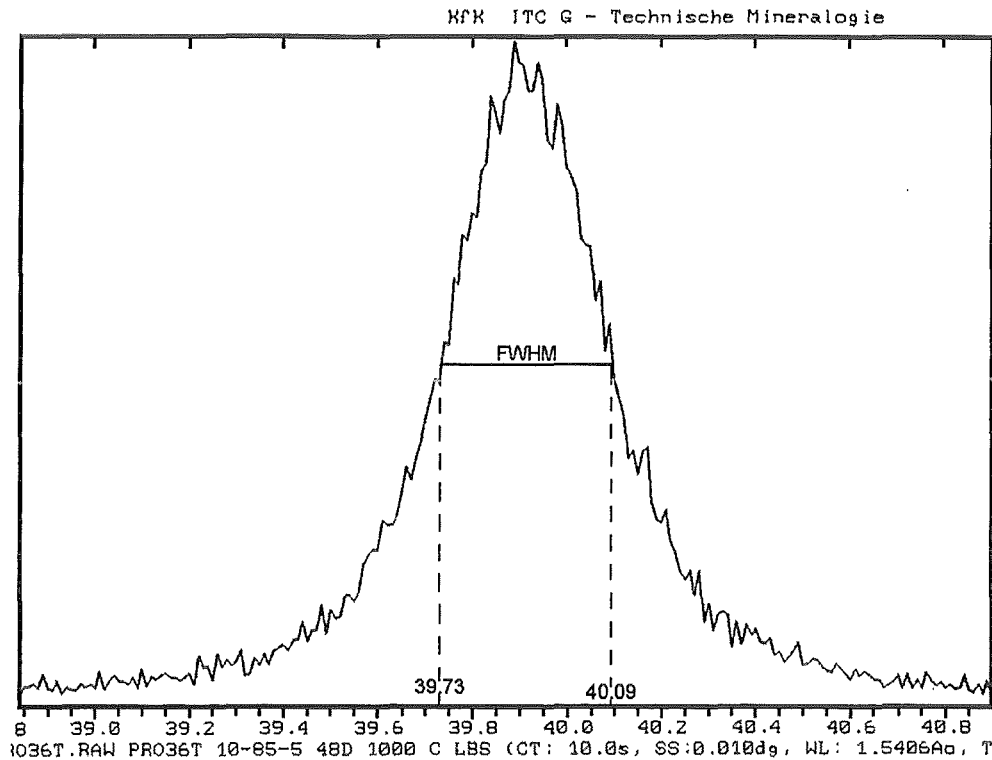


Abb.68: (111)-Röntgenreflex der  $\alpha_2$ -Phase nach 48 Tagen bei 1000 °C  
(Aufnahme mit Siemens D5000 bei Raumtemperatur)

Auch nach mehrwöchiger Wärmenachbehandlung werden die hierfür ursächlichen Merkmale der Realstruktur wie Clusterbildung und Versetzungen nicht ausgeheilt.

Mittels Transmissionselektronenmikroskop (TEM) konnte die Realstruktur der  $\alpha_2$ -Phase abgebildet werden (Abb.69).

Alle untersuchten Probenstellen der Phase sind durch sehr starke Spannungskontraste charakterisiert. Diese sind teilweise auch herstellungsbedingt. Anhand der Hellfeldabbildung (Abb.69a) sind außerordentlich hohe Versetzungsdichten sowie die Ausbildung clusterartiger Strukturelemente festzustellen.

Die Beugungsaufnahme (Abb.69b) zeigt die Ausbildung von Zwillingslamellen der  $\alpha_2$ -Mischkristallphase nach  $m \parallel \{111\}$ . Diese Zwillingsbildung nach dem Spinellgesetz ist jedoch an kubisch-flächenzentrierten Strukturen häufig zu beobachten.

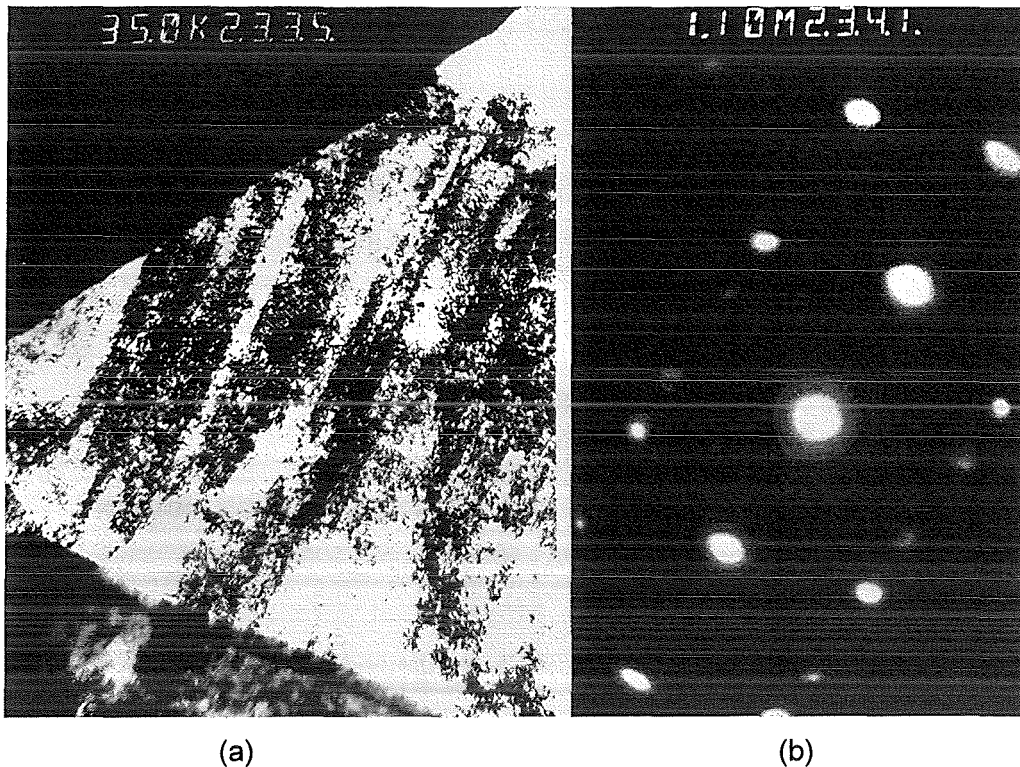


Abb.69: Abbildung der Realstruktur der  $\alpha_2$ -Phase mittels TEM  
 (a) Hellfeldabbildung (35.000-fach)  
 (b) Beugungsaufnahme, orientiert nach [001]

Um die Reflexe der Beugungsaufnahme (Abb.69b) sind Streaks in die Richtungen 110, -1-10, 1-10 und -110 festzustellen. Diese Streaks werden durch Versetzungen mit Burgersvektoren dieser Richtungen verursacht und sind wohl Ausdruck zahlreicher Stapelfehler in der Realstruktur. Dies begründet wiederum mit die erheblichen Halbwertsbreiten der Reflexe bei Röntgenpulveraufnahmen.

Bei Temperaturen von ca. 900 bis um 1200 °C zeigt die  $\alpha_2$ -Phase eine sich über ein breites Temperaturintervall erstreckende endotherme Enthalpieänderung (siehe Abb.35a, Kap.5.1.5, Abb.39a, Kap.5.1.6). Bei diesem allmählichen Ordnungs/Unordnungsvorgang ändert sich in der Phase die Te-Verteilung. Zu höheren Temperaturen kann eine statistische Verteilung der Te-Atome in der Elementarzelle ohne Veränderung der Raumgruppe angenommen werden. Weiter heilen die zahlreich vorhandenen Stapelfehler aus und die Anzahl an Versetzungen wird herabgesetzt.

Bei Raumtemperatur findet sich jedoch wieder die durch Versetzungen, Clusterbildung und Stapelfehler gekennzeichnete Realstruktur.

Reversible Teilordnungsvorgänge mit rascher Kinetik wurden in der Literatur beschrieben (PENTINGHAUS, 1980).

Der in dieser Arbeit aufgezeigte Unterschied zwischen den beiden ternären  $\alpha$ -Phasen zeigt sich in einer ausgedehnten Mischungslücke zwischen den Phasen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$ . Diese ist anhand eines zusammengesetzten Solvus beschreibbar.

Die reinen Metalle Pd und Rh sind oberhalb ca. 850 °C vollkommen mischbar. Durch den geringfügigen Einbau von Tellur erfolgt aufgrund der veränderten Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen in der Struktur, eine Stabilisierung der entmischten Phasen. Die Phasen sind aus diesem Grunde auch bei 1150 °C nur sehr begrenzt mischbar:

Zum Vergleich zeigt sich im System Pd - Rh - U bei 1050 °C die Entmischung der  $\alpha$ -Mischkristallphase (Pd,Rh,U) wegen der höheren Grenzlöslichkeit von Uran als geschlossener Solvus. Dieser verjüngt sich kontinuierlich mit steigender Temperatur (KLEYKAMP & KANG, 1991).

Tellur übt auf das Mischungsverhalten der Platinmetalle einen erheblich stärkeren Einfluß aus als Uran. Die beiden ternären Systeme Pd - Rh - Te und Pd - Rh - U sind folglich nur formal miteinander vergleichbar.

### **zu 2:**

Am System Pd - Rh - Te zeigen sich bei Zutritt von Sauerstoff wesentliche Veränderungen. Schon bei eingeschränkter Verfügbarkeit von Luftsauerstoff oxidiert bei Temperaturen um 1000 °C ein Teil des Rhodiums der  $\alpha$ -Phasen zu  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ . Das Oxid scheidet sich fein-dispers in den Phasen und an den Korngrenzen ab. Die Zusammensetzungen der Phasen verschieben sich zu geringeren Rhodiumgehalten.

Bei zeitlich begrenzter Wärmebehandlung unter freier Sauerstoffverfügbarkeit wird eine deutliche Einengung des Phasenraums  $\alpha_1+\alpha_2+L$  festgestellt. Die Zusammensetzungen der Phasen  $\alpha_2$  und Liquid verschieben sich in Richtung des binären Randsystems Pd - Te. Die Aggregate der  $\alpha_1$ -Phase zerfallen in Bereiche unterschiedlicher Rhodiumgehalte.

Das hierbei festgestellte Zustandsverhalten beschreibt annähernd das Phasengeschehen in den gereiften, stationären Sedimenten bei der Verglasung von HAWC-Simulaten in der Laborschmelzanlage nach KELM et al. (1994). Bei dieser Konditionierung von HAWC sind

oxidierende Bedingungen vorherrschend. Der hierdurch bedingte Einfluß auf das ternäre Teilsystem Pd - Rh - Te ist erheblich.

Das Rhodium der zunächst gebildeten Pd-Rh-Te- Phasen wird im technischen Prozeß allmählich partiell in die Oxide  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  und  $\text{RhPdO}_2$  überführt. Diese befinden sich im Gleichgewicht mit den an Rh abgereicherten ternären Phasen.

Unter stark reduzierenden Bedingungen sind die ternäre Phasen  $\text{Pd}_x\text{Rh}_y\text{Te}_z$  nicht existent. Statt dessen bilden sich metallisches Rhodium und  $\text{Pd}_x\text{Te}_y$ .

Das binäre System Pd - Te ist unter oxidierenden Bedingungen (siehe dazu Kap.5.6) aber auch unter stark reduzierenden Bedingungen stabil.

Der oxidierende Einfluß im System der Laborschmelzanlage bzw. des technischen Systems auf das Zustandsverhalten des ternären Teilsystems Pd-Rh-Te kann aufgrund der Freisetzung von Sauerstoff beim Verglasungsprozeß in der kalten Kappe (Abb.2b) erwartet werden. Jedoch werden im technischen Prozeß nicht die hohen Sauerstoffugazitäten des offenen Systems erreicht (Kap.5.2.3).

Die bei der Konditionierung von HAWC anfallenden Sedimente zeigen bezüglich ihrer Zusammensetzungen einen eingefrorenen thermodynamischen Gleichgewichtszustand. Die Oxidation der ternären Phasen  $\text{Pd}_x\text{Rh}_y\text{Te}_z$  ist eine Funktion der herrschenden Sauerstoffugazität. Eine Quantifizierung dieser Abhängigkeit konnte im Rahmen dieser Arbeit aus technischen Gründen nicht durchgeführt werden.

### **zu 3:**

In dieser Arbeit wurde erstmals das ternäre Mischkristallsystem  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  für den Zustandsbereich  $0.1 < x < 0.5$  untersucht. Am ternären System Pd - Rh - Te wurde die Ausdehnung des Mischphasenbereichs bei Temperaturen von 950 bis 750 °C bestimmt. Die Verbindungen vom Typ  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  für  $0.2 < x < 0.5$  sind isotyp mit dem Antimonid  $\text{Pt}_3\text{Sb}_2$ . Die Struktur der Mischkristallverbindung  $(\text{Rh}_{0,52}\text{Pd}_{0,48})_3\text{Te}_2$  konnte aus den Röntgenpulverdaten nach der Rietveld-Methode verfeinert werden.

Mit zunehmendem Ersatz von Rh durch Pd vergrößern sich in der Mischkristallreihe die Gitterkonstanten  $b$  und  $c$ , die  $a$ -Gitterkonstante verringert sich dagegen.

Bei den Untersuchungen weichen Zusammensetzung und Gitterkonstanten einiger Proben jedoch deutlich von dem erwarteten Verhalten ab. So streuen die Gitterkonstanten der Telluride des Mischkristallsystems  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  erheblich und die Abweichung vom idealen Mischungsverhalten ist signifikant. Es ist leicht möglich, hier metastabile Zustände einzustellen und abzuschrecken.

In dieser Arbeit wurde darüber hinaus erstmals das Mischkristallsystem  $\text{RhTe}_{2-x} - \text{PdTe}_2$  im Rh-reichen Zustandsbereich untersucht. Die kongruent schmelzenden Telluride sind bei 600 und 750 °C vollkommen mischbar. Mit zunehmender Substitution von Rh durch Pd vergrößert sich die Gitterkonstante  $a$ , die Gitterkonstanten  $c$  der Mischkristallphasen werden dagegen kleiner.

In der Mischkristallreihe zwischen der bezüglich des Rh-Gehaltes überstöchiometrischen Verbindung  $\text{RhTe}_{2-x}$  und dem stöchiometrischen  $\text{PdTe}_2$  wird statistisch pro eingebautem Pd- etwas mehr als ein Rh-Kation ausgetauscht. Die Größenunterschiede der kovalenten Radien werden so in der Elementarzelle weitgehend kompensiert. Das Zellvolumen verändert sich aufgrund der komplexen Substitution von statistisch  $1+x$  Rh durch 1 Pd nur unwesentlich.

Die Gitterkonstanten der bei 750 °C getemperten Mischkristallverbindungen unterscheiden sich erheblich von den Gitterkonstanten der Verbindungen, die bei 600 °C synthetisiert wurden. Die Vergrößerung der Elementarzellvolumina aufgrund der Aufweitung der Gleichgewichtsabstände zwischen den Atomen zu höheren Temperaturen kann bei den hier untersuchten Telluriden scheinbar teilweise eingefroren werden.

Das Einstellen der Gleichgewichtsabstände auf die jeweilige Temperatur verläuft kinetisch gehemmt. Eine Phasentransformation wurde an den Verbindungen nicht gefunden.



---

## 7. Literaturverzeichnis

- BHAN, S., GÖDECKE, T., SCHUBERT, K. (1969):** *Konstitution einiger Mischungen des Platins mit B-Elementen (B=Sn, Sb, Te)*. - J. Less-Common Metals, **19**, 121-140.
- BURNHAM, C. W. (1991):** *Least Squares Refinement of Crystallographic Lattice Parameters*. - Harvard University Cambridge, Dept. of Earth & Planetary Science.
- CABRI, L.J., ROWLAND, J.F., LAFLAMME, J.H.G., STEWART, J.M. (1979):** *Keithconnite, Telluropalladinite and other Pd-Pt Tellurides from the Stillwater Complex, Montana*. - Can. Mineral., **17**, 589-597.
- CHATTOPADHYAY, G., BHATT, Y.J., KHERA, S.K. (1986):** *Phase Diagramm of the Pd-Te System*. - J. Less-Common Metals, **123**, 251-266.
- CHRISTIAN, J.W. (1981):** *The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Part I. - Equilibrium and General Kinetic Theory, 2nd Edition*, in: Materials Science and Technology, Hopkins, D.W. (ed), Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, 586 Seiten.
- DAAMS, J.L.C., VILLARS, P., van VUCHT, J.H.N. (1991):** *Atlas of Crystal Structure Types*. - ASM International, 3249-3251, Materials Park, Ohio.
- DING, Zh., KLEYKAMP, H., THÜMMLER, F. (1990):** *The Constitution of the Rhodium-Tellurium System*. - J. Nuclear Materials, **171**, 134-138.
- DINNEBIER, R. E. (1993):** *GUF1, ein Programm zur Messung und Auswertung von Röntgen-Beugungsaufnahmen an Pulvern*. - Heidelberger Geowiss. Abh., Band 68, 332 Seiten.
- DOWTY, E. (1993):** *ATOMS, a Computer Programm for Displaying Atomic Structures*. - Shape Software, Handbuch, 153 Seiten.
- ELLIOTT, R.P. (1965):** *Constitution of Binary Alloys, 1st Supplement*. - Aus: Minerals Science and Engineering Series, McGraw-Hill Book Co., New York, 877 Seiten.
- GARVEY, G. (1985):** *Least Square Unit Cell Refinement with Indexing on the PC*. - North Dakota University, Fargo, ND 58105-5516.

- GELLER, S. (1955):** *The Crystal Structure of RhTe and RhTe<sub>2</sub>*. - J. Am. Chem. Soc., **77**, 2641-2644.
- GREENWOOD, N.N., EARNSHAW, A. (1988):** *Chemie der Elemente*.- VCH, Weinheim, 976-1017 und 1423-1503.
- GÖTTLICHER, J. (1994):** *Phasentransformationen in lithiumhaltigen Natriumborosilikatgrundglasschmelzen zur Verfestigung vom HAW*. - KfK 5379, 268 Seiten.
- GSCHEIDNER, K.A. Jr. (1964):** *Physical Properties and Interrelationships of Metallic and Semimetallic Elements*. - Aus: Solid State Physics, **16**, Academic Press Inc., New York & London, 275-427.
- HOFFMANN, E., MacLEAN, W.H. (1976):** *Phase Relations of Minchenerite and Merenskyite in the Pd-Bi-Te System*. - Econ. Geol., **71**, 1461-1468.
- ISPER, H., SCHUSTER, W. (1986):** *Transition-Metall-Chalcogen Systems X: The Pd-Te Phase Diagramm*. - J. Less-Common Metals, **125**, 183-195.
- KAHL, L., RUIZ-LOPEZ, M. C., SAIDL, J., DIPPEL, Th. (1981):** *Herstellung und Charakterisierung eines verbesserten Borosilikatglases zur Verfestigung von hochaktiven Spaltlösungen, Teil2*. - KfK 3251, 53 Seiten.
- KAIPING, A. (1986):** *A TURBO-PASCAL program to calculate binary solvi from two-phase data using Margules formalism*. - Inst. f. Mineralogie, Münster.
- KELM, M., GÖRTZEN, A., KLEYKAMP, H., PENTINGHAUS, H. (1990):** *On the Constitution of the Pd-Te System up to 28 at% Te*. - J. Less-Common Metals, **166**, 125-133.
- KELM, M., OSER, B., PENTINGHAUS, H. (1994):** *Zur Prozeßchemie der Verglasung hochradioaktiver Abfälle in einem keramischen Schmelzer: Experimente mit einem Laborschmelzer*. - KfK 5289, 312 Seiten.
- KELM, M., PENTINGHAUS, H., OSER, B. (1988):** *Chemische Vorgänge bei der Verglasung von HAWC: Untersuchungen mit Hilfe eines flüssiggespeisten Laborschmelzers*. - KfK 4476, 367-391.

- KJEKSHUS, A., RAKKE, T., ANDRESEN, A.F. (1978): *Pyrite-like Phases in the Rh-Te System*. - Acta Chem. Scand., **A32**, 209-217.
- KLEYKAMP, H. (1994): *Private Mitteilung*.
- KLEYKAMP, H., KANG, S.-G. (1991): *The Constitution of the Uranium-Palladium and Uranium-Rhodium-Palladium Systems*. - Z. Metallkunde, **82**, 544-552.
- KNIEP, R., BEISTER, H.-J. (1985): *(Te<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(I<sub>2</sub>) - eine ungewöhnliche Intercalationsverbindung*. - Angew. Chem. **97**, Nr. 5, 399-400.
- KNITTER, R. (1989): *Stoffliche Wechselwirkungen in einem keramischen Schmelzer zwischen Systemkomponenten und Glasproduktschmelzen*. - KfK 4583, 146 Seiten.
- KROLL, H., KOTELNIKOV, A.R., GÖTTLICHER, J., VALYASHIKO, E.V. (1995): *(K,Sr)-feldspar solid solutions: the volume behaviour of heterovalent feldspars*. - Eur. J. Mineral., **7**, 489-499.
- MACGILLAVRY, C. H., RIECK, G. D., LONSDALE, K. (1968): *International Tables for X-Ray Crystallography*. - VOL. III, The Kynoch Press, Birmingham, England, 362 Seiten.
- MARGULES, M. (1895): *Über die Zusammensetzungen der gesättigten Dämpfe von Mischungen*. - Sitzungsbericht, Akad. Wiss. Wien, **104**, 1243-1278.
- MATKOVIC, P., SCHUBERT, K. (1977): *Kristallstruktur von Pd<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>*. - J. Less-Common Metals, **52**, 217-220.
- MATKOVIC, P., SCHUBERT, K. (1978): *Kristallstruktur von Pd<sub>9</sub>Te<sub>4</sub>*. - J. Less-Common Metals, **58**, 39-46.
- McCARRON, E., KORENSTEIN, R., WOLD, A. (1976): *High Pressure Phase Transformation Studies of the System Pd<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>Te<sub>2</sub>*. - Mat. Res. Bull., **11**, 1457-1462.
- MÜLLER, B. (1995): *Studies on kinetics and connective structures of phase transformations from amorphous to crystalline zeolithes*. - In Vorbereitung.

- OKAMOTO, H. (1992):** *The Pd-Te System (Palladium-Tellurium)*. - J. Phase Equilibria, **13**, No.1, 73-78.
- PENTINGHAUS, H. (1980):** *Polymorphie in den feldspatbildenden Systemen  $A^+T_3^{3+}T_3^{4+}O_8$  und  $A^{2+}T_2^{3+}T_2^{4+}O_8$* . Alkali- und Erdalkali-, Bor-, Aluminium-, Gallium-, Eisen-, Silikate und -Germanate. - Habilitationsschrift, Universität Münster, 209 Seiten.
- PENTINGHAUS, H. (1987) a:** *Hochradioaktive Abfälle in sicherer Abfallform: Borosilikatglasprodukte*. - Wie sicher ist die Entsorgung?, 3. Auflage, KfK-Broschüre, 35-39.
- PENTINGHAUS, H. (1987) b:** *Zur Chemie der Verglasung von HAWC*. - KfK 4177, 148-185.
- PENTINGHAUS, H. (1994):** *Behaviour of Platinum Metal Elements during the Vitrification of HLLW by means of the LFCM-Technology*. - Proceedings of the International Topical Meeting on Nuclear and Hazardous Waste Management, Spectrum '94, Vol.3, 2237-2239.
- PETRASCHECK, W., PETRASCHECK, W.E. (1992):** *Lagerstättenlehre*. - Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 198-203, 217-219.
- RAUB, Ch.J., COMPTON V.B., GEBALLE, T.H., MATTHIAS, B.T., MAITA, J.B., HULL, Jr, G.W. (1965):** *The Occurrence of Superconductivity in Sulfides, Selenides, Tellurides of Pt-Group Metals*. - J. Phys. Chem. Solids, **26**, 2051-2057.
- RAUB, E., BEESKOW, H., MENZEL, D. (1959):** *Palladium-Rhodium-Legierungen und Allotropieverhältnisse beim Rhodium*. - Z. Metallkunde, **50**, 428-431.
- RIETVELD, H. M. (1969):** *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*. - J. Appl. Cryst., **2**, 65-71.
- SAKTHIVEL, A., YOUNG, R.A. (1990):** *User's Guide to Programm DBWS-9006 for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns*. - Handbuch, Margarita Schneider EDV-Vertrieb, 26 Seiten.
- SCHNEIDER, J. (1992):** *WYRIET, Version 3, Powder Profile Refinement and Structure Analysis Package for Personal Computers*. - Handbuch, Margarita Schneider EDV-Vertrieb, 18 Seiten.

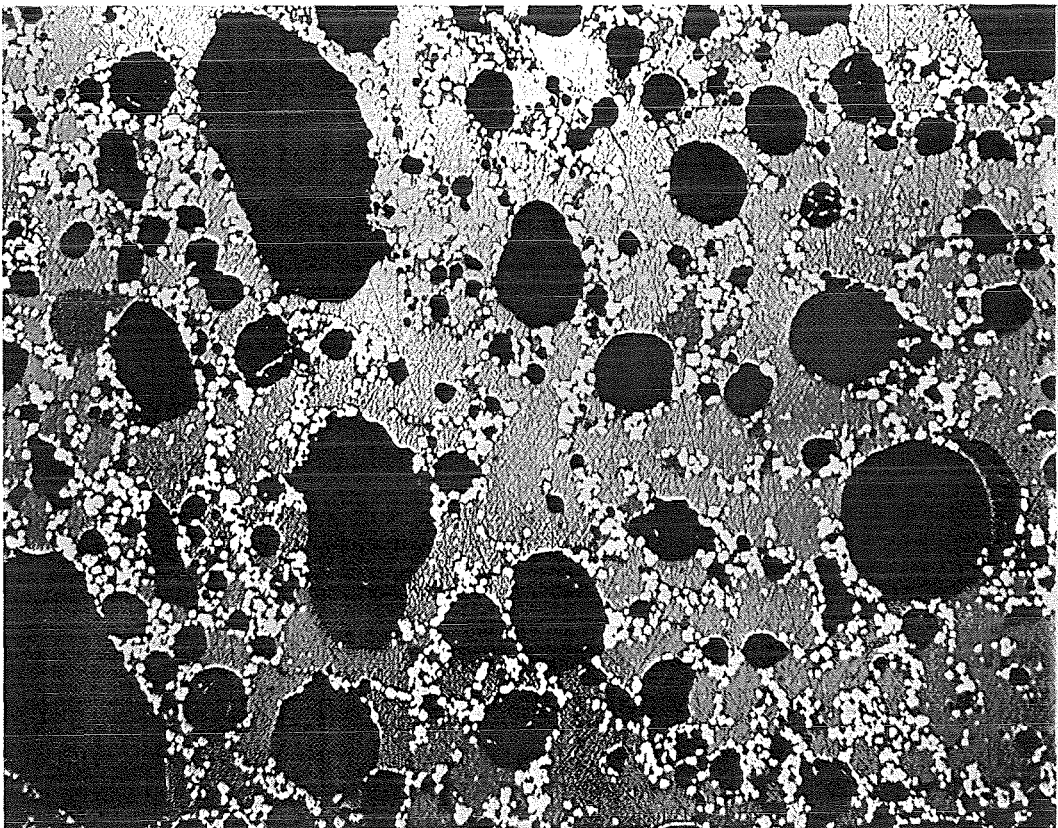
- SCHULTZ, P.C., SMYTH, H.T. (1972):** *Ultra-low-expansion glasses and their structure in the SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-System.* - In: Amorphous Materials, Douglas, R.W., Ellis, B. (Ed.), London, Wiley Interscience, 453-461.
- SHIELD, J.E., WILLIAMS, R.K. (1987):** *The Study of the Pd - Rh System by Electrical Resistivity Measurements.* - Scripta Metallurgica, **21**, 1475-1479.
- SHUNK, F.A. (1969):** *Constitution of Binary Alloys, 2nd Supplement.* - Aus: Materials Science and Engineering Series, McGraw-Hill Book Co., New York, 720 Seiten.
- SMITH, G.S., SNYDER, R.L. (1979):** *F<sub>N</sub>: a criterion for treating powder diffraction pattern and evaluating the reliability of powder-pattern indexing.* - J. Appl. Cryst., **12**, 60-65.
- SUNDMAN, B. (1992):** *THERMO-CALC-Version H.* - Division of Physical Metallurgy, Royal Inst. of Technology, Stockholm.
- THOMPSON, J. B. (1967):** *Thermodynamic Properties of simple Solutions.* - Researches in Geochemistry. **II**, 340-361, John Wiley and Sons, New York.
- VISSER, J. W. (1969):** *A Fully Automatic Program for Finding the Unit Cell from Powder Data.* - J. Appl. Cryst. **2**, 89-95.
- WEISENBURGER, S. (1982):** *Nuclear waste vitrification in a ceramic-lined electric melter.* - IEEE Transaction on Industry Applications, IA-18.
- WEISENBURGER, S. (1987):** *Ergebnisbericht über Forschungs- und Entwicklungsarbeiten 1986.* - KfK 4228, 35 Seiten.
- WOLVERTON, C., DeFONTAINE, D., DREYSSÉ, H. (1993):** *Global Volume Relaxations and Phase Stability in disordered Pd - Rh Alloys.* - Physical Review B, **48**, Nr.9, 5766-5778.
- WOPERSNOW, W., SCHUBERT, K. (1977):** *Kristallstruktur von Pd<sub>20</sub>Sb<sub>7</sub> und Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub>.* - J. Less-Common Metals, **51**, 35-43.
- ZACHARIASEN, W.H. (1966):** *The Crystal Structure of Rh<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>.* - Acta Cryst., **20**, 334-336.

## A. Die Phasenräume des ternären Systems Pd - Rh - Te im metallographischen Anschliff

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Zustandsdiagramm des ternären Systems Palladium - Rhodium - Tellur aufgeklärt (Kap.5.1). In diesem Kapitel werden die Phasenräume des Ternärsystems anhand der metallographischen Anschliffe dargestellt. Für die Bewertung von metallographischen Anschliffen ist die Auflichtmikroskopie die Methode der Wahl. Ergänzend finden elektronenmikroskopische Methoden mittels EMPA Anwendung. Hiermit können Rückstreu- bzw. Sekundärelektronen der Phasen detektiert werden.

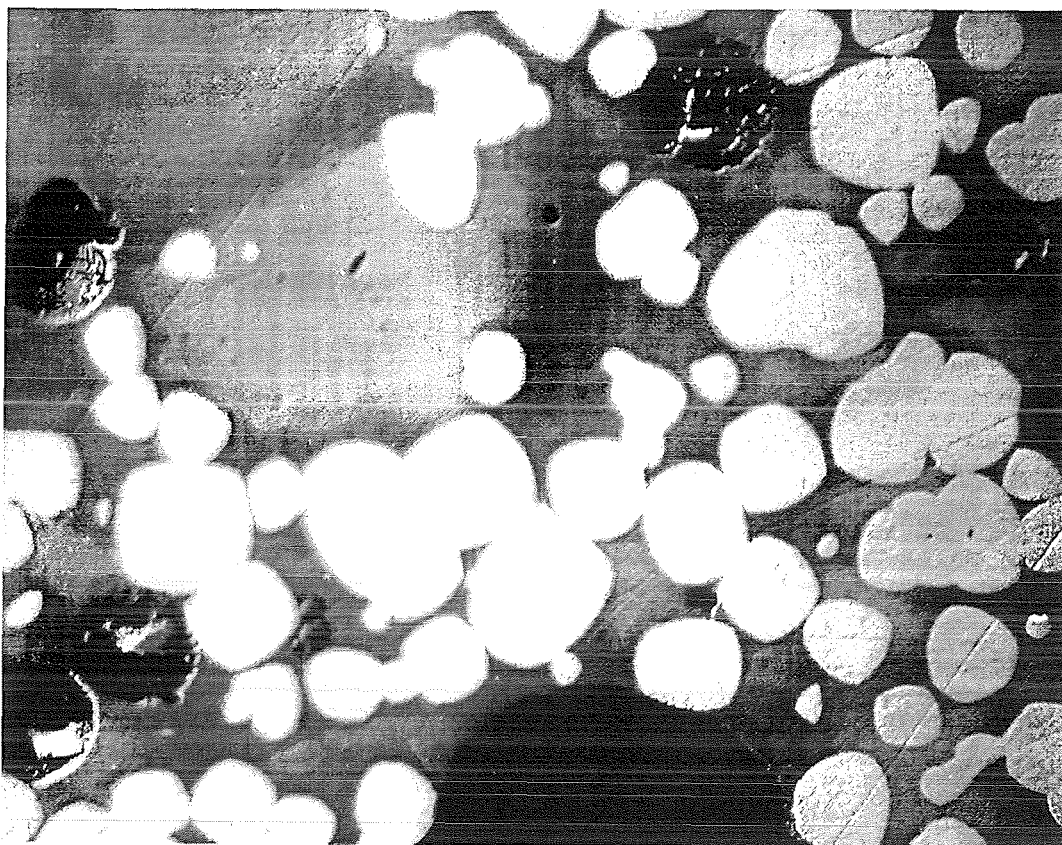
### A.1 Der 3-Phasenraum $\alpha_1+\alpha_2+L$ im Anschliff

Der 3-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2+L$  konnte im ternären System bei Temperaturen von 1150 bis 900 °C bestimmt werden (Kap.5.1.5). Die Ausdehnung des Phasenraums verändert sich im untersuchten Temperaturbereich nur geringfügig. Metallographische Anschliffe der den 3-Phasenraum definierenden Proben unterscheiden sich nicht qualitativ (Abb.70).



(a) Probe 17 nf nach 26 Tagen bei 950 °C (100-fach vergrößert)

*(Fortsetzung auf der nächsten Seite)*



b) Probe 23 t nach 17 Tagen bei 1000 °C (500-fach vergrößert)

Abb.70: Der 3-Phasenraum  $\alpha_1 + \alpha_2 + L$  im Anschlag

(helle, sehr gut gerundete Phase:  $\alpha_1$ , hellgraue Phase:  $\alpha_2$ , dunkelgraue Phase: Schmelze)

Die metallographischen Anschläge der Proben des 3-Phasenraums  $\alpha_1 + \alpha_2 + L$  sind von Entgasungsblasen durchsetzt. Aus der im Anschlag dunkelgrauen Schmelzphase entgast Tellur. Der schwarze Porenraum ist totporös. Die Gasblasen sind bei 900 - 1000 °C nicht perfekt rund. Der Anteil der hochreflektierenden  $\alpha_1$ -Phase und der hellgrauen  $\alpha_2$ -Phase an den Proben ist hoch. Bei höheren Temperaturen zeigt sich der Porenraum zunehmend besser gerundet.

Die Gasblasen schieben beim Entgasen die Körner der im Anschlag hellen, rhodiumreichen  $\alpha_1$ -Mischkristallphase vor sich her. Die  $\alpha_1$ -Phase akkumuliert an der Phasengrenze Schmelze/Gas sowie an den Stellen, die die Gasblasen unmittelbar vorher durchwandert haben. Die Aggregate der  $\alpha_1$ -Phase stehen zumeist in gegenseitigem Kontakt und bilden über die gesamte Probe ein netzwerkartiges Gerüst. Die jeweiligen Körner sind perlschnurartig entlang der  $\alpha_2$ -Korngrenzen angeordnet. Die Aggregate sind gut bis sehr gut gerundet, was schnelles Kornwachstum impliziert. Die  $\alpha_1$ -Phase ist spezifisch leichter als die Telluridschmelze. Segregation und lokale Anreicherungen der  $\alpha_1$ -Phase sowie der Schmelze sind zu beobachten.

Im Anschlag ähnelt die hellgraue Mischkristallphase  $\alpha_2$  mehr der ebenfalls palladiumreichen Schmelze als der hellen, rhodiumreichen  $\alpha_1$ -Phase.

Die Korngrößen der  $\alpha_1$ -Phase betragen zwischen 10 und 50  $\mu\text{m}$ , die der hellgrauen  $\alpha_2$ -Phase zwischen 50 und 250  $\mu\text{m}$ . Die Entgasungsporen erreichen Durchmesser von bis zu 600  $\mu\text{m}$ .

Beim Abschrecken der Proben nach dem Auslagern bei sehr hohen Temperaturen (1150 bis 1050  $^{\circ}\text{C}$ ) zeigen sich ausgeprägte eutektische Gefügemerkmale (Abb.71). Der eutektische Zerfall der Schmelze in  $\alpha_2'$  und  $\text{Pd}_3\text{Te}$  ( $\gamma''$ ) wird hierbei eingefroren.

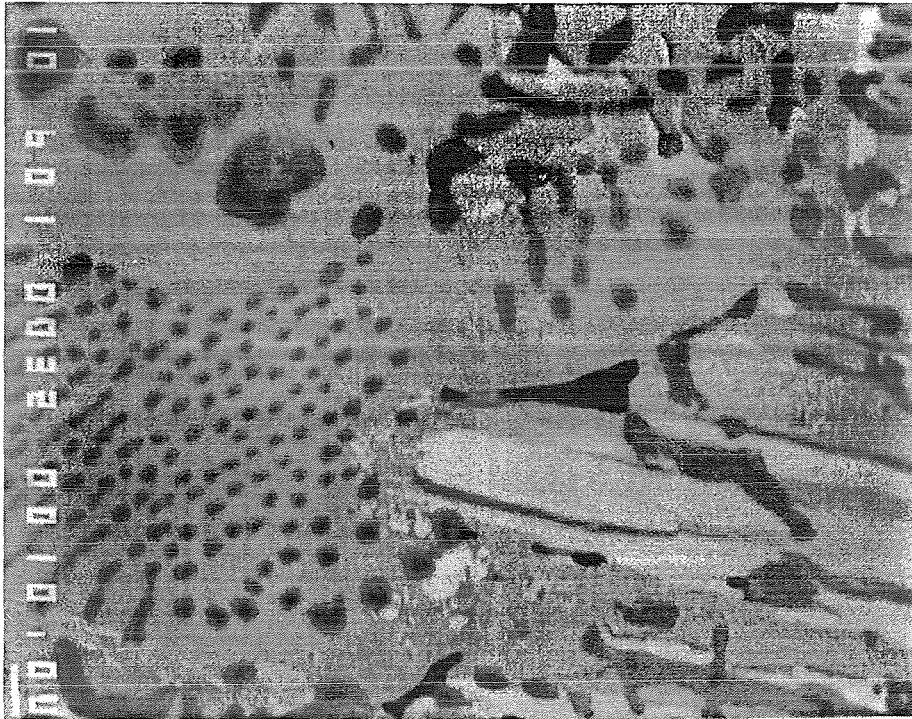


Abb.71: Das eutektisches Gefüge der Probe 33 ef  
(EMP-Rückstreuelektronenbild, 600-fach vergrößert  
dunkle; tropfenförmige Phase:  $\gamma''$ -(Pd,Rh) $_3$ Te, hellgraue Phase:  $\alpha_2'$  )

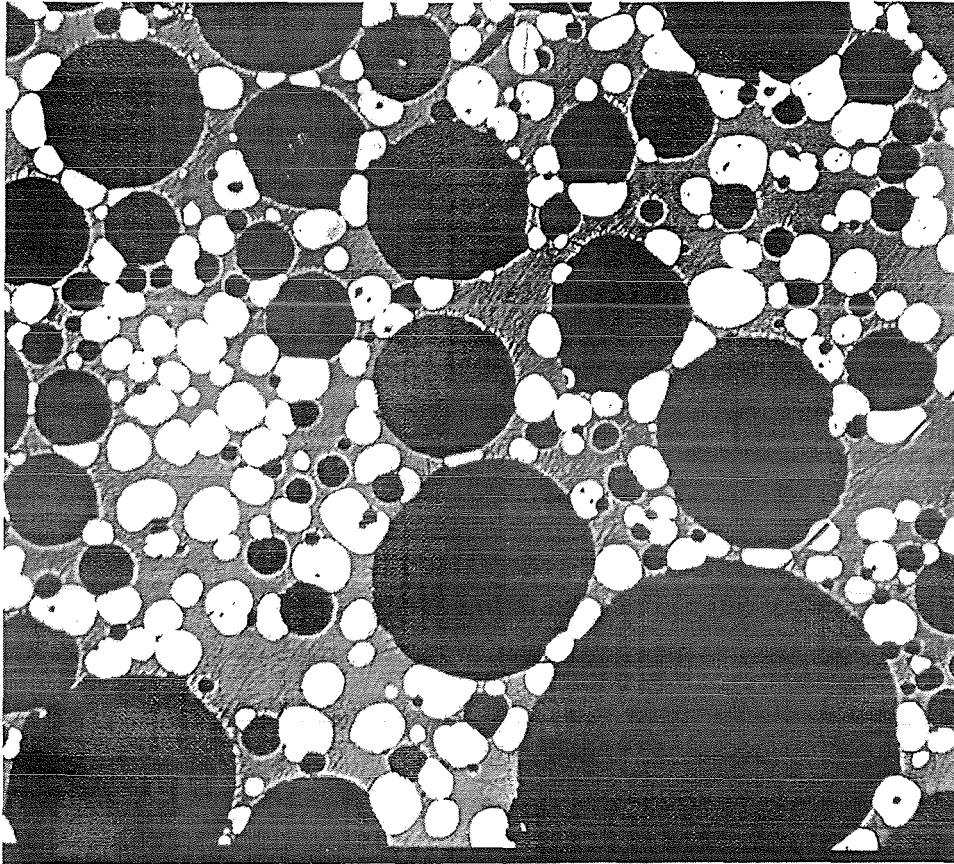
Im Rückstreuelektronenbild zeigt sich der eutektische Zerfall der ternären Schmelze durch die dunkle, zonierte Mischkristallphase  $\alpha_2'$  und dem hellgrauen Tellurid  $\gamma''$ -(Pd,Rh) $_3$ Te. Die  $\alpha_2'$ -Phase löst 14 At.-% Tellur, das Tellurid 1 At.-% Rhodium (siehe Anhang E). Nach dem Abschrecken der Schmelze erstarrt  $\gamma''$ -(Pd,Rh) $_3$ Te amorph und kann anhand der in dieser Arbeit herangezogenen röntgenographischen Methoden nicht charakterisiert werden.

## A.2 Der 2-Phasenraum $\alpha_1$ +L im Anschlag

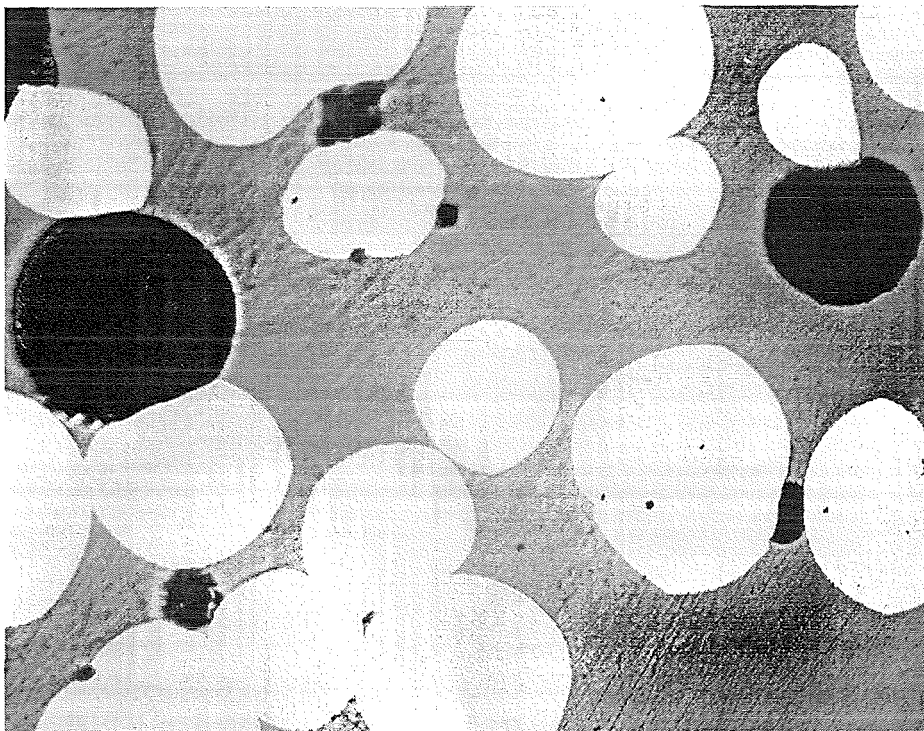
Der 2-Phasenraum  $\alpha_1$ +L wurde in dieser Arbeit zwischen 1150 und 900  $^{\circ}\text{C}$  bestimmt. Zwischen 1150 und 1000  $^{\circ}\text{C}$  weist der 2-Phasenraum eine erhebliche Ausdehnung auf (Kap.5.1.1, Kap.5.1.2). Im Anschlag charakterisiert sich der Phasenraum durch die sehr gut



gerundeten Körner der hochreflektierenden  $\alpha_1$ -Mischkristallphase. Die dunkelgraue Schmelzphase bildet hierfür die Matrix (Abb.72).



a) Probe 10 t nach 5 Tagen bei 1000°C (100-fach vergrößert)



(b) Probe 10 t nach 5 Tagen bei 1000°C (500-fach vergrößert)

Abb.72: Der 2-Phasenraum  $\alpha_1+L$  im Anschlag  
(helle, sehr gut gerundete Phase:  $\alpha_1$ , hellgraue Phase:  $\alpha_2$ , schwarzer Bestand: Poren)

Aufgrund der intensiven Entgasung von Tellur aus der Schmelze sind Proben, die den 2-Phasenraum  $\alpha_1+L$  beschreiben, außerordentlich porös. Die Körner der hellen, rhodiumreichen  $\alpha_1$ -Mischkristallphase schwimmen in der Schmelzphase und werden beim Entgasen von den aufsteigenden Tellurblasen zusammengeschoben. Die Körner akkumulieren so an der Phasengrenze zum Gasraum. An den Proben im 2-Phasenraum  $\alpha_1+L$  sind seigerungsartige Vorgänge zu beobachten. Die spezifisch leichtere  $\alpha_1$ -Phase sammelt sich in der oberen Hälfte der Probe. Im unteren Teil der Probe findet sich fast ausschließlich Schmelze.

Die helle  $\alpha_1$ -Phase bildet, abgesehen von deren Anreicherung zum Gasraum, keine netzwerkartige Strukturen, wie sie im 3-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2+L$  an den Korngrenzen zur  $\alpha_2$ -Phase zu beobachten sind.

### A.3 Der 2-Phasenraum $\alpha_1+\alpha_2$ im Anschlag

Die metallographischen Anschläge der den 2-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2$  beschreibenden Proben zeigen ein Durchdringungsgefüge aus Aggregaten beider Mischkristallphasen. Ist der Anteil der hellen  $\alpha_1$ -Phase an der Probe gering, kann ein dendritisches Wachstum dieser Phase beobachtet werden. Die palladium- und tellurreichere  $\alpha_2$ -Phase bildet hierbei die graue Matrix (Abb.73).

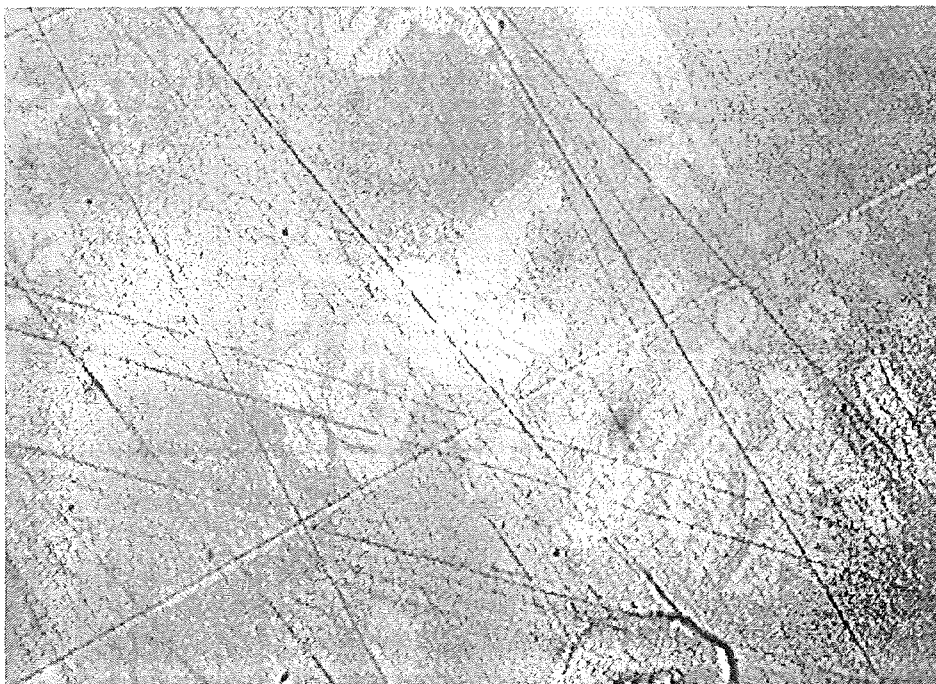


Abb.73: Probe 61 nf (1000-fach vergrößert)  
(helle Phase:  $\alpha_1$ , hellgraue Phase:  $\alpha_2$ )

Mit elektronenmikroskopischen Methoden kann das Durchdringungsgefüge der Proben im 2-Phasenraum  $\alpha_1+\alpha_2$  erkannt werden (Abb.74).

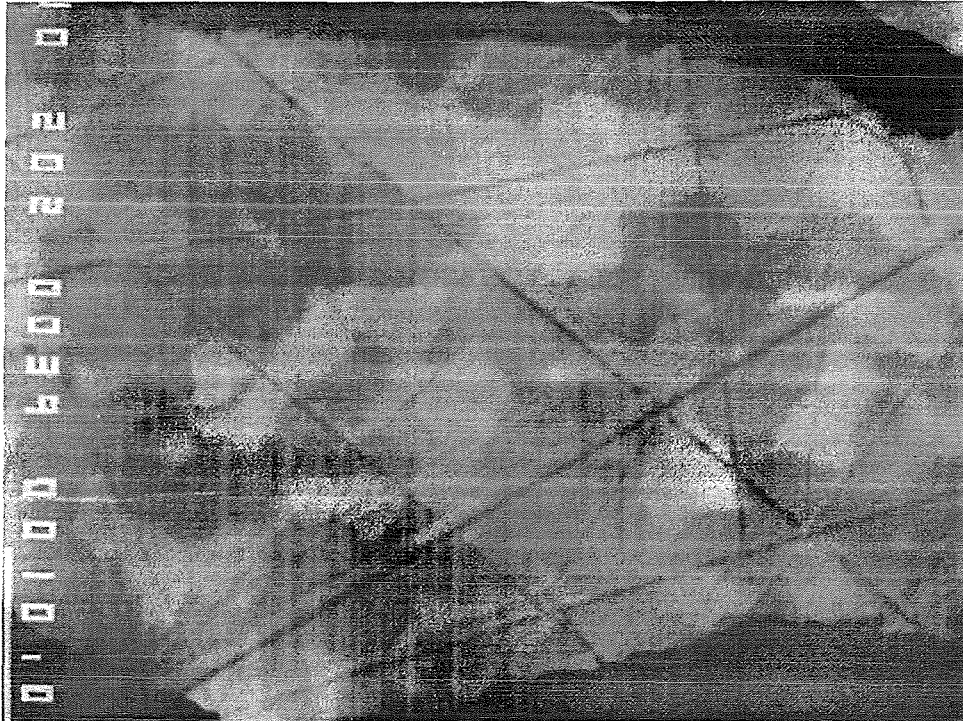


Abb.74: Probe 39 n (Rückstreuelektronenaufnahme, 2000-fach vergrößert)  
(dunkelgraue Phase:  $\alpha_1$ , hellgraue Phase:  $\alpha_2$ )

Die im Rückstreuelektronenbild dunkle  $\alpha_1$ -Phase zeigt Korndurchmesser von 10-15  $\mu\text{m}$ , die helle  $\alpha_2$ -Phase Durchmesser um 17  $\mu\text{m}$ . Die Korngrößen der entmischten Aggregate sind für die quantitative Analyse mittels EMPA ausreichend.

#### A.4 Der 2-Phasenraum $\alpha_2+L$ im Anschliff

Die Herstellung geeigneter Proben zur Beschreibung des eng begrenzten 2-Phasenraumes  $\alpha_2+L$  gelang nur in wenigen Fällen. Die Anschliffe der den 2-Phasenraum beschreibenden Proben zeigen bis zu 700  $\mu\text{m}$  große, hellgraue Dendriten. Diese stellen Sekundärbildungen von  $\alpha_2'$  beim eutektischen Erstarren der Schmelze dar. Das Abschrecken der Schmelze erfolgt hierbei nicht schnell genug. Die primär gebildete  $\alpha_2$ -Phase zeigt gerundete, isolierte Körner. Die im Anschliff dunkelgraue Schmelzphase bildet die Matrix (Abb.75).

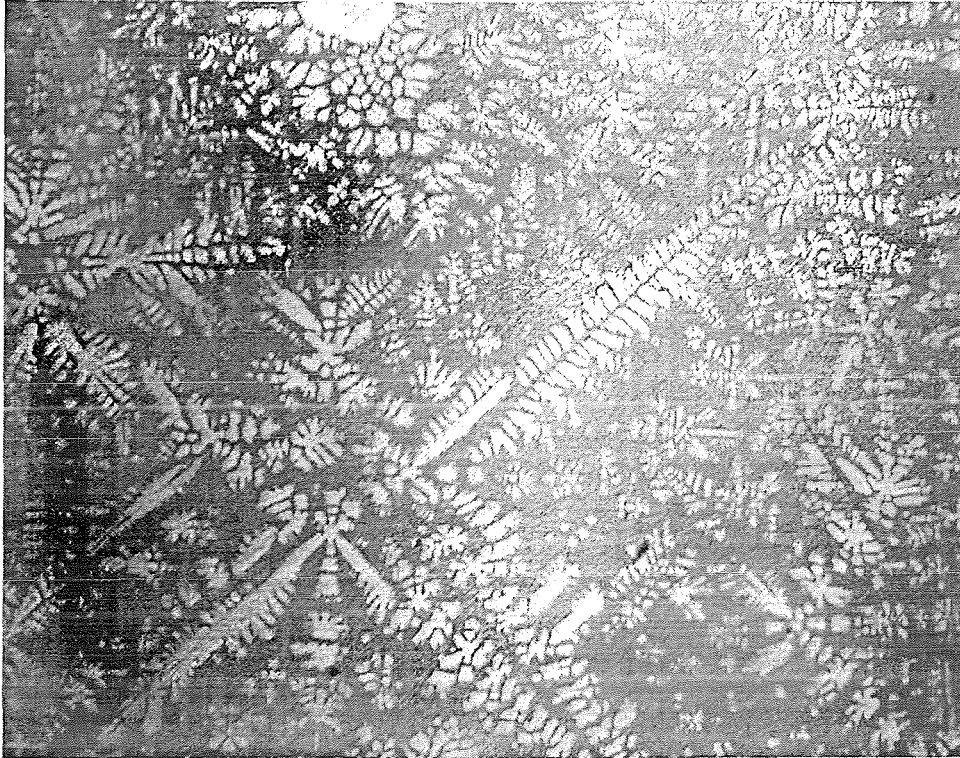


Abb.75: Probe 19 tf (100-fach vergrößert)  
(helle, dendritische Phase:  $\alpha_2$  , dunkelgraue Matrix: Schmelze)

Im Anschlag weisen die runden, primären  $\alpha_2$ -Körner und die sekundär gebildeten  $\alpha_2'$ -Dendriten gleiches Reflexionsvermögen auf. Mittels Rückstreuelektronen kann der geringe chemische Unterschied beider Phasen festgestellt werden (Abb.76).

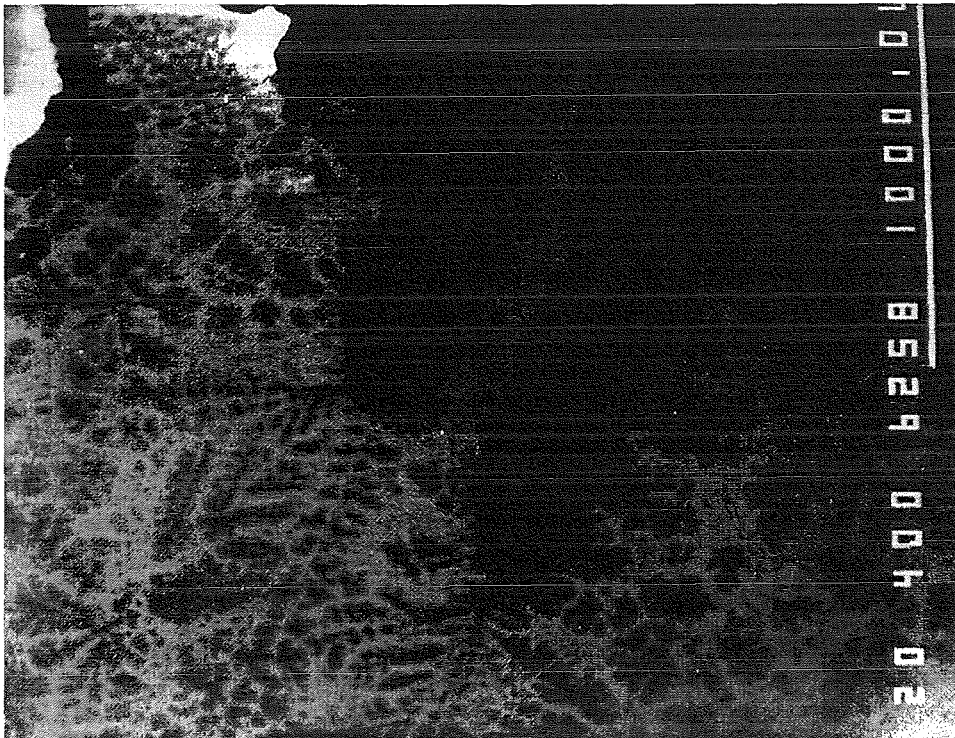
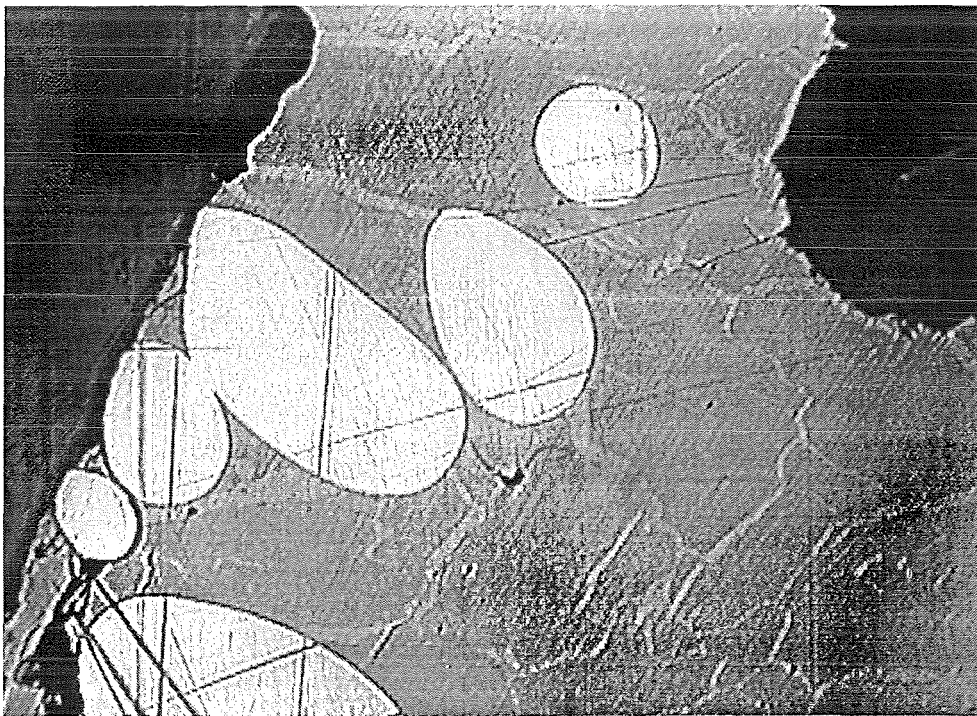


Abb.76: Probe 62 tf (Rückstreuelektronenaufnahme, 40-fach vergrößert)  
(dunkle und dendritische Phase:  $\alpha_2$  , hellgraue Matrix: Schmelze)

Die Dendriten des 2-Phasenraums  $\alpha_2+L$  sind zoniert. In der Rückstreuenaufnahme lassen sich dunkle Keime erkennen. Die hier anwachsenden Dendriten sind deutlich heller. Die an Rhodium reichere und somit dunkle  $\alpha_2$ -Phase liefert Keime für das Wachstum der an Rhodium ärmeren  $\alpha_2'$ -Dendriten. Einige große Dendriten sind radialstrahlig um Körner der gerundeten, primär gebildeten  $\alpha_2$ -Phase angeordnet.

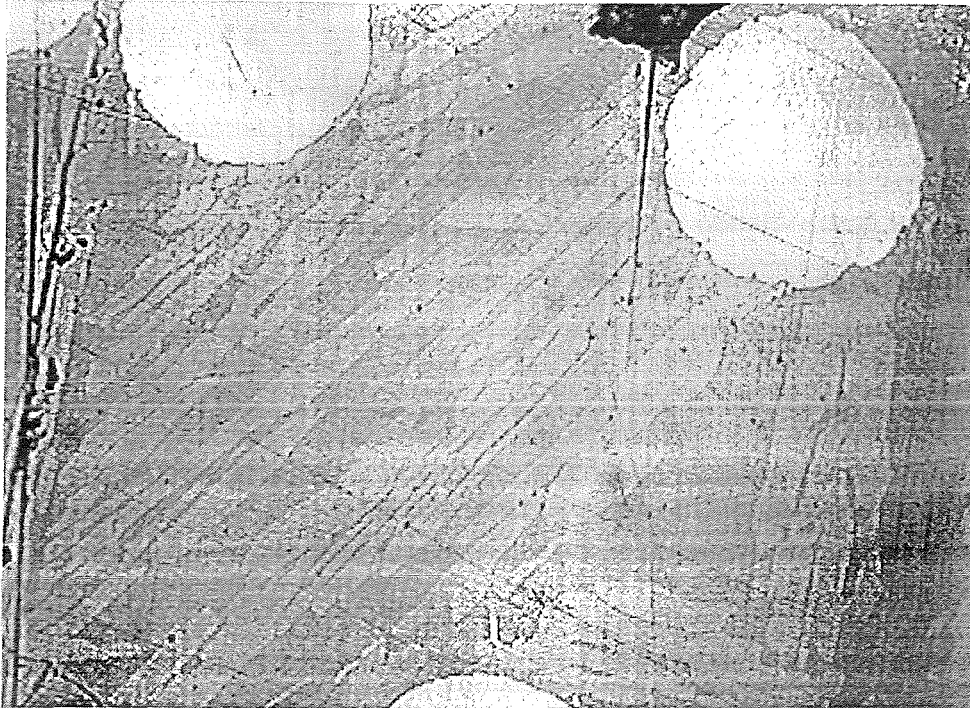
### A.5 Der 3-Phasenraum $\alpha_1+(Rh_{1-x}Pd_x)_3Te_2+L$ im Anschliff

Im ternären System Pd - Rh - Te ist der 3-Phasenraum  $\alpha_1+(Rh_{1-x}Pd_x)_3Te_2+L$  bei Temperaturen von 990 bis 500 °C existent (siehe Kap.5.1.7). Die  $\alpha_1$ -Phase zeigt im Anschliff z.T. sehr gut gerundete Körner oder Aggregate mit Anlösungen der Kornränder (Abb.77).



(a) Probe 68 nf (100-fach vergrößert)

*(Fortsetzung auf der nächsten Seite)*



(b) Probe 6/11 (200-fach vergrößert)

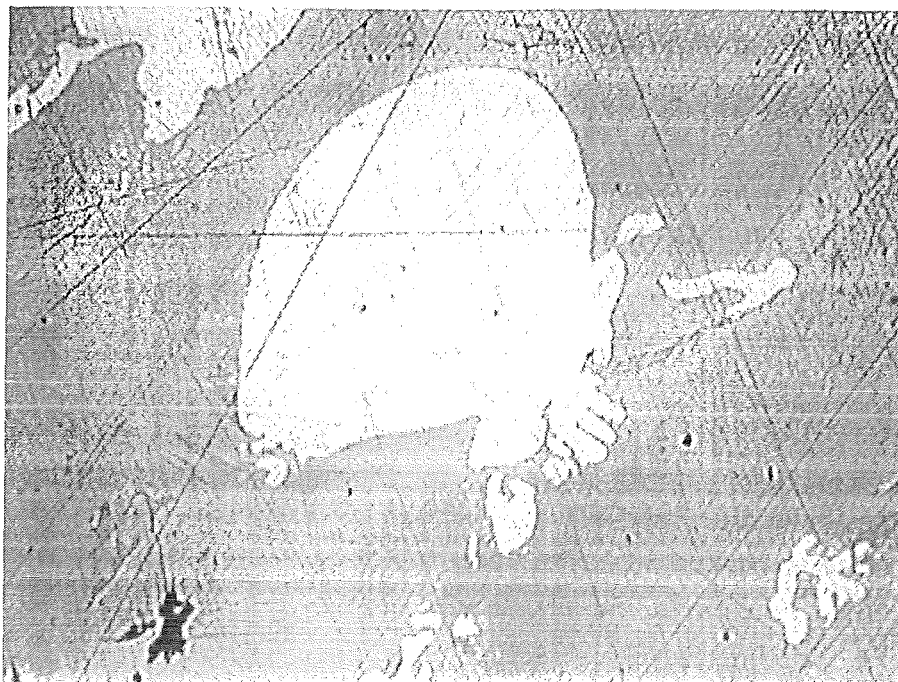
Abb.77: Der 3-Phasenraum  $\alpha_1 + (\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2 + \text{L}$  im Anschlag

(helle Phase:  $\alpha_1$ , dunkelgraue Phase:  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$ , graue Phase: Schmelze, L)

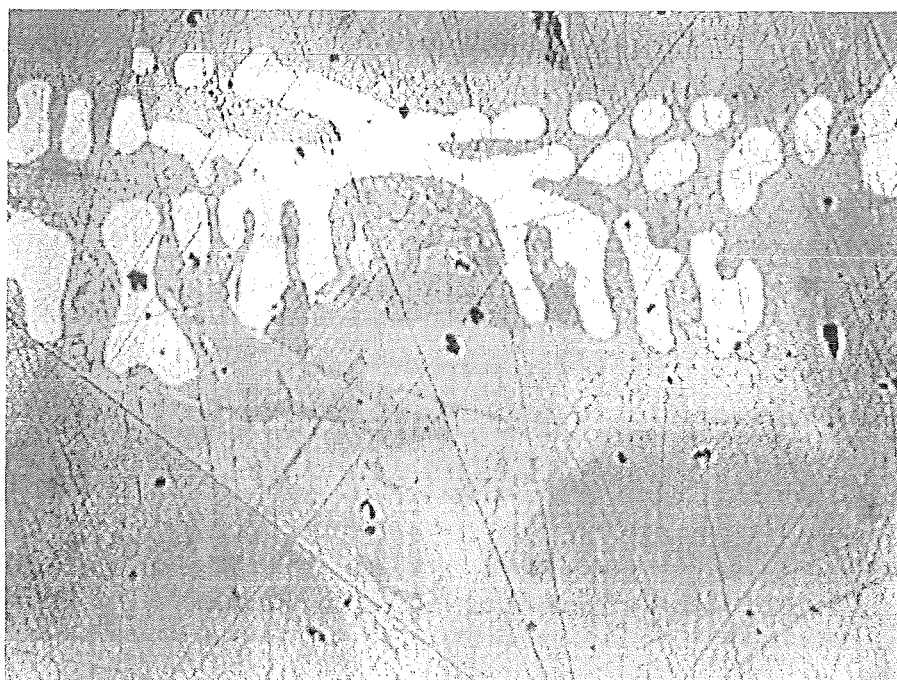
Die im Anschlag dunkelgraue Mischkristallphase  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  zeigt massige oder stengelige Aggregatformen. Die hellgraue Schmelze ist mengenmäßig untergeordnet und tritt als helle Zwickel- oder Saumphase an den Kornrändern von  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  in Erscheinung. Bei etwa gleichen Anteilen von  $(\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2$  und Schmelze in der Probe bilden beide Phasen nach dem Abschrecken längliche, stengelige Kornformen aus.

## A.6 Der 2-Phasenraum $\alpha_1 + (\text{Rh}, \text{Pd})_3\text{Te}_2$ im Anschlag

Der 2-Phasenraum  $\alpha_1 + (\text{Rh}, \text{Pd})_3\text{Te}_2$  begrenzt den 3-Phasenraum  $\alpha_1 + (\text{Rh}_{1-x}\text{Pd}_x)_3\text{Te}_2 + \text{L}$  zum binären Randsystem Rh - Te. Im Anschlag kann die Reifung der hellen  $\alpha_1$ -Phase im 2-Phasenraum zu großen tropfenförmigen Aggregaten gezeigt werden (Abb.78). Bei allen in dieser Arbeit charakterisierten Phasenräumen in denen  $\alpha_1$  involviert ist, zeigt die rhodiumreiche Mischkristallphase sehr gut gerundete Kornformen. Dies gilt auch bei Proben, die ausschließlich im Temperaturbereich des Subsolidus wärmebehandelt wurden.



(a) Probe 69 nf (100-fach vergrößert).



(b) Probe 69 nf (500-fach vergrößert)

Abb.78: Der 2-Phasenraum  $\alpha_1 + (\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2$  im Anchliff

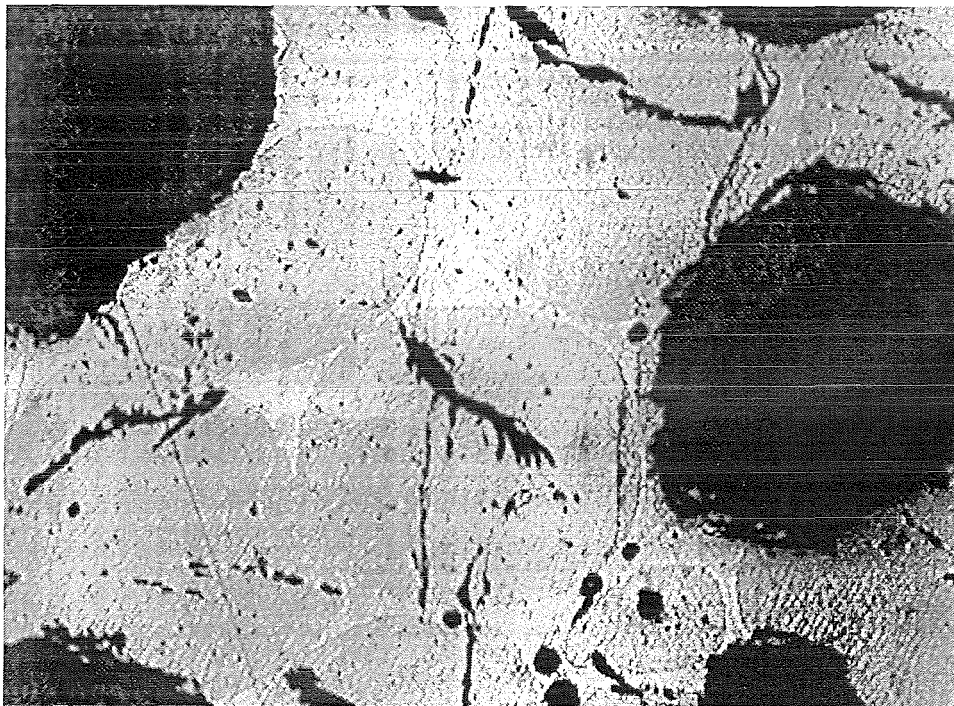
(helle, sehr gut gerundete Phase:  $\alpha_1$ , dunkelgraue Phase:  $(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2$ )

Die  $\alpha_1$ -Phase wächst im Subsolidus aus kleinen, ca. 10  $\mu\text{m}$  großen, tropfenförmigen bis schlierigen Körnern zu größeren, ca. 350  $\mu\text{m}$  messenden Aggregaten. Die in Abb.78 dargestellte Probe wurde *nicht* im Lichtbogen geschmolzen. Was hier wie eine Entmischung

zweier Flüssigkeiten erscheint, ist kein eingefrorenes Relikt einer Schmelzphase, sondern ein im Subsolidus gebildeter, fast ausschließlich aus Rhodium bestehender Mischkristall. Das Tellurid  $(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2$  bildet hier die Matrix.  $(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2$  ist nicht homogen. Um die  $\alpha_1$ -Phase sind helle, an Tellur abgereicherte Reaktionshöfe zu erkennen.

### A.7 Der 2-Phasenraum $(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2+(\text{Rh,Pd})\text{Te}_{1+x}$ im Anschliff

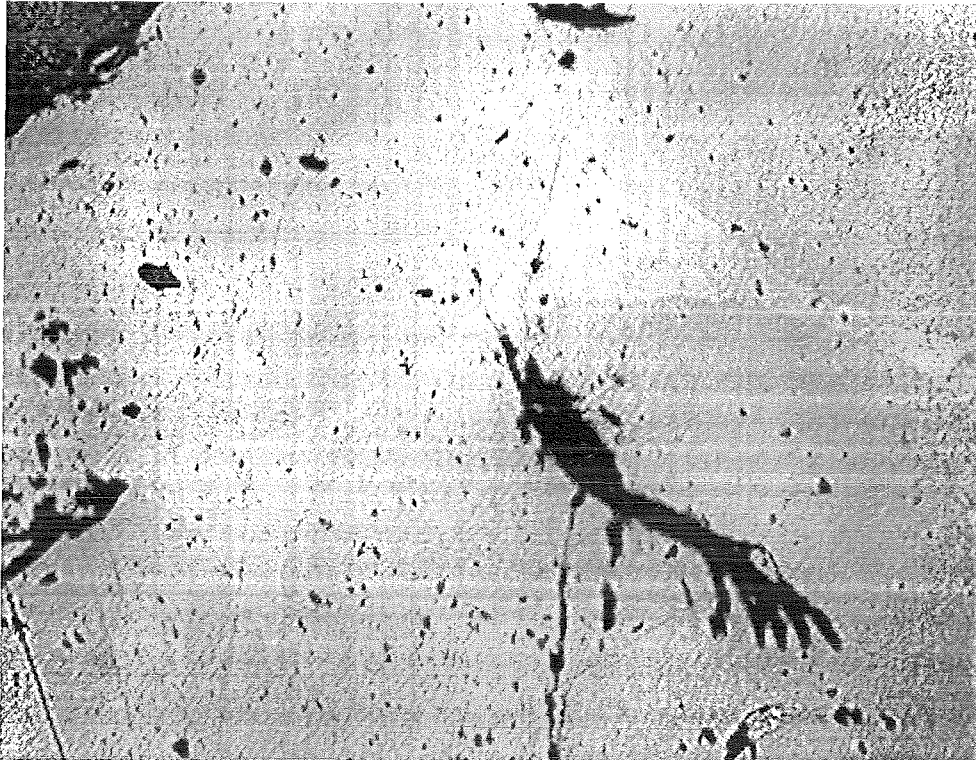
Im Anschliff stellt sich der 2-Phasenraum  $(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2+(\text{Rh,Pd})\text{Te}_{1+x}$  durch die sehr gut gerundeten Aggregate von  $(\text{Rh,Pd})\text{Te}_{1+x}$  dar. Die Mischkristallphase  $(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2$  bildet hierbei die Zwickelfüllung (Abb.79).



(a) Probe 72 n (100-fach vergrößert)

*(Fortsetzung auf der nächsten Seite)*





(b) Probe 72 n (200-fach vergrößert)

Abb.79: Der 2-Phasenraum  $(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2 + (\text{Rh,Pd})\text{Te}_{1+x}$  im Anschlag  
(dunkelgraue, sehr gut gerundete Phase:  $(\text{Rh,Pd})\text{Te}_{1+x}$ , hellgraue Matrix:  $(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2$ )

Die grauen, sehr gut gerundeten Aggregate des Hauptbestandteils  $(\text{Rh,Pd})\text{Te}_{1+x}$  zeigen Durchmesser um  $300\ \mu\text{m}$  und weisen kleine Einschlüsse einer oxidischen Phase, vermutlich  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , auf. Die im Auflicht hellere Phase  $(\text{Rh,Pd})_3\text{Te}_2$  bildet die Matrix. Sie ist mengenmäßig deutlich untergeordnet.

## B. Morphologie von Palladiumtelluriden nach extrem langsamem Abkühlen aus der Schmelze

In dem vorliegenden Kapitel erfolgt eine Beschreibung der Morphologien, Wachstumsflächen und Entmischungsstrukturen an Palladiumtelluriden nach extrem langsamem Abkühlen und Kristallisieren der korrespondierenden Schmelzen. Bei den Untersuchungen am ternären System Pd - Rh - Te wurde durch Abschrecken der Proben das Zustandsverhalten unter definierten Bedingungen eingefroren. In diesem Kapitel wird die Morphologie der kristallisierten Schmelzkörper aus Palladium und Tellur nach dem Abkühlen der Schmelzen unter quasi-dynamischen Gleichgewichtsbedingungen untersucht.

Im Zuge des technischen Prozesses der Verglasung und Konditionierung von HAWC werden die in einer speziellen Alkaliborosilikatglasschmelze gelösten Elemente sowie die sedimentierten Platinmetall-Tellur-Aggregate in 200 l fassende Kokillen abgefüllt. Die anschließende Erstarrung der Schmelze und der Telluride erfolgt langsam. Aufgrund der hier durchgeführten Experimente sind die Morphologien der im technischen Prozeß nach langsamem Abkühlen sich bildenden Platinmetall-Tellur-Phasen vorhersagbar.

Modellhaft werden hierfür Schmelzen der Zusammensetzungen  $\text{Pd}_{88,5}\text{Te}_{11,5}$  ( $\alpha$ ),  $\text{Pd}_{81}\text{Te}_{19}$  ( $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4$ ,  $\beta$ ) und  $\text{Pd}_{74}\text{Te}_{26}$  ( $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ ,  $\gamma$ ) in den kristallinen Zustand überführt.

Die Abkühllexperimente wurden in einem Gradientenofen durchgeführt, der mit einer hierfür konstruierten Transportmechanik ausgestattet wurde (Abb.80).

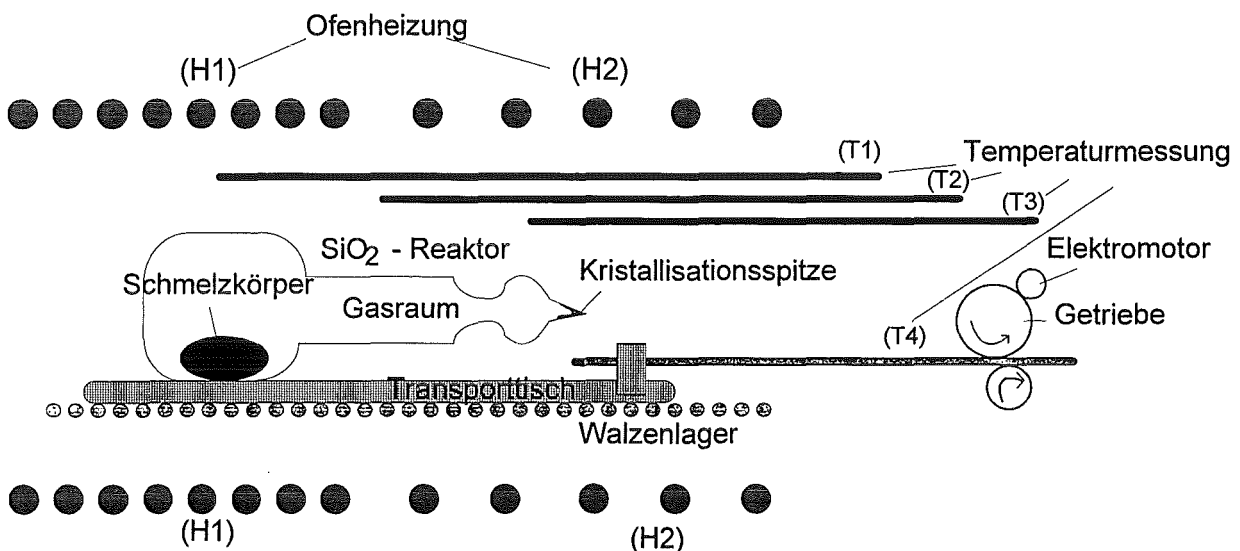


Abb.80: Gradientenofen mit Transportmechanik

Der Gradientenofen der Fa. PRÜFER ermöglicht das Ansteuern von vier getrennten Heizsegmenten. Um die hier notwendigen Heizleistungen zu erzielen, wurden je 2 Segmente zusammengeschaltet.

Um ein extrem langsames Abkühlen der Palladium-Telluridschmelzen zu erreichen, wurden die in evakuierten SiO<sub>2</sub>-Reaktoren befindlichen Proben auf einem Transporttisch langsam von der heißen Zone des Rohrofens in die kühlere gezogen. Der gleichmäßig langsame Transport der Probe stellt bei der Versuchsdurchführung ein wesentliches Problem dar. Der Transporttisch bewegt sich aus diesem Grund auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramikwalzen gelagert. Um einen gleichmäßigen Vorschub zu erzielen, wurde ein spezielles Getriebe für einen Elektromotor entwickelt. Die Transportwalze bewegt das mittels Gegenlager angepreßte Thermoelement (T4), welches fest mit dem Transporttisch verbunden ist, wahlweise mit Geschwindigkeiten von 0.1, 0.2, 0.3 ... 1.0, 2.0 bis 5.0 mm/Stunde. Bei den hier durchgeführten Experimenten wurde der Vorschub auf 0.2 bzw. 0.3 mm/Stunde eingestellt.

Die Form des SiO<sub>2</sub>-Reaktors ist so beschaffen, daß kongruent schmelzende Phasen an der relativ kälteren Kristallisationsspitze kondensieren bzw. kristallisieren. In dieser Arbeit konnten Kristalle der kongruent schmelzenden, ternären Verbindung (Rh<sub>0,5</sub>Pd<sub>0,5</sub>)Te<sub>2</sub> auf diese Weise hergestellt werden.

## **B.1 Abkühlversuche an Schmelzen der Zusammensetzung Pd<sub>88.5</sub>Te<sub>11.5</sub> ( $\alpha$ )**

Die Palladium-Telluridschmelze der Zusammensetzung  $\alpha$ -Pd<sub>88.5</sub>Te<sub>11.5</sub> ist oberhalb 1200 °C homogen. Beim Abkühlen der Schmelzphase des ternären Systems Pd - Rh - Te kristallisiert die  $\alpha_2$ -Phase als Primärbildung aus (siehe Kap.5.1.1 ff). Beim eutektischen Erstarren der Schmelze (773 °C) entsteht  $\alpha_2'$ -Phase als Sekundärbildung. Diese zeigt ein dendritisches Wachstum (Kap.A.4) und löst zwischen 1 und 2 At.-% Rhodium.

Für die hier durchgeführten Abkühlversuche an der binären Schmelze der Zusammensetzung Pd<sub>88.5</sub>Te<sub>11.5</sub> ( $\alpha$ ) wurden folgende Einstellungen gewählt (Tab.23):

Tab.23: Experimentelle Daten zum Abkühlen von Pd<sub>88,5</sub>Te<sub>11,5</sub>-Schmelze ( $\alpha$ )

Zusammensetzung der Einwaage	88.5 At.-% Pd, 11.5 At.-% Te
Vorbehandlung der Einwaage	Schmelzen bei 1300 °C in SiO <sub>2</sub> -Ampulle, 1 h
Einwaage	5.8809 g
Auswaage	5.8730 g
Vorschub	0.2 mm/h
Versuchsdauer	310 Stunden = 13 Tage
mittlere Abkühlrate	0.63 °C/h
Temperatur der Schmelzzone	1100 bis 1200 °C
Temperatur der Kristallisationszone	850 bis 750 °C
Abscheidungen an der Reaktorspitze	keine

Die Morphologie des abgekühlten, kristallisierten Schmelzkörpers mit  $\alpha$ -Zusammensetzung ist unregelmäßig. Der Körper zeigt kegelförmige Aufwachsungen. An deren Grundflächen sind regelmäßige Formen angedeutet (Abb.81).



Abb.81: Kristallisierte Schmelzkörper mit  $\alpha$ -Zusammensetzung im Elektronenmikroskop (72-fach)

An wenigen Stellen sind regelmäßige, geometrische Flächen am  $\alpha$ -Schmelzkörper ausgebildet. Die  $\alpha$ -Mischkristallphase kristallisiert kubisch-flächenzentriert. An den Wachstumsstufen sind orthogonale Flächenorientierungen zu erkennen (Abb.82).



Abb.82: Stufenwachstum am kristallisierten Schmelzkörper mit  $\alpha$ -Zusammensetzung  
(140-fach)

Auf den Stufen finden sich Wachstumsflächen, die in ihrer Ausbildung keinen Zusammenhang mit der Kristallstruktur erkennen lassen (Abb.83).

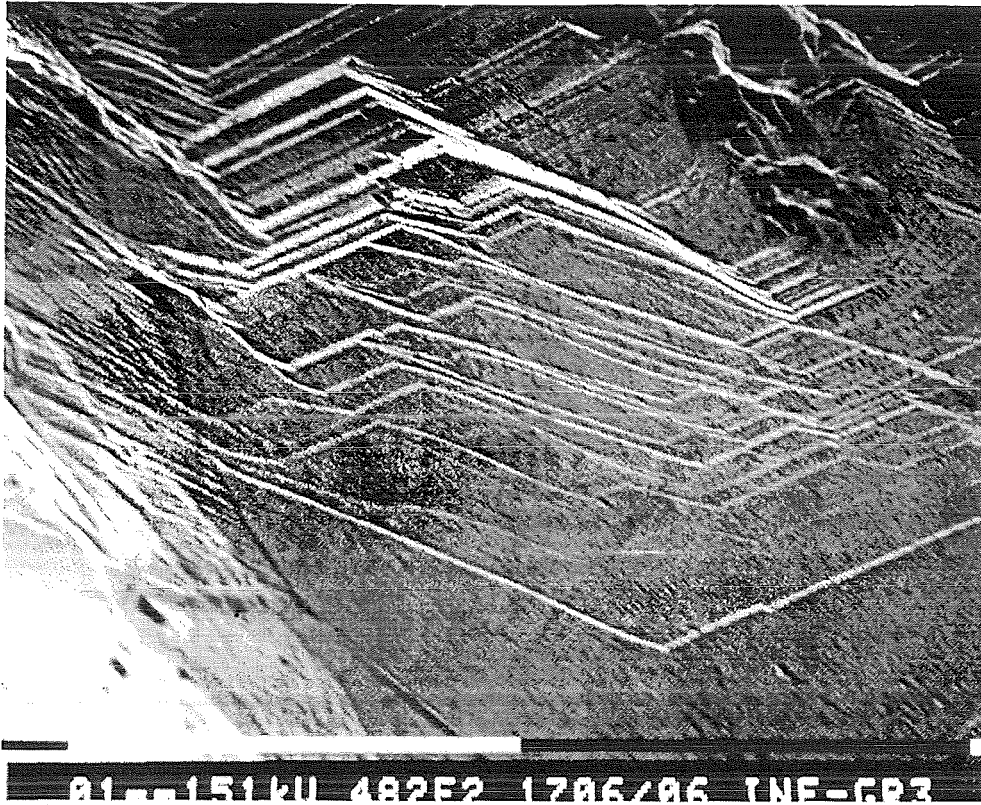


Abb.83: Wachstumsflächen beim Stufenwachstum am kristallisierten Schmelzkörper mit  $\alpha$ -Zusammensetzung (480-fach)

Die Ausbildung der Wachstumsflächen wird offensichtlich stärker vom thermischen Gradienten im  $\text{SiO}_2$ -Reaktor beeinflusst, als durch strukturelle, kristallographische Gegebenheiten.

Beim Stufenwachstum sind sich gegenseitig durchdringende Aggregate zu beobachten. Das Stufenwachstum des kristallisierten Schmelzkörpers ist folglich nicht nur oberflächlich, sondern auch für das Innere des Körpers bestimmend (Abb.84).

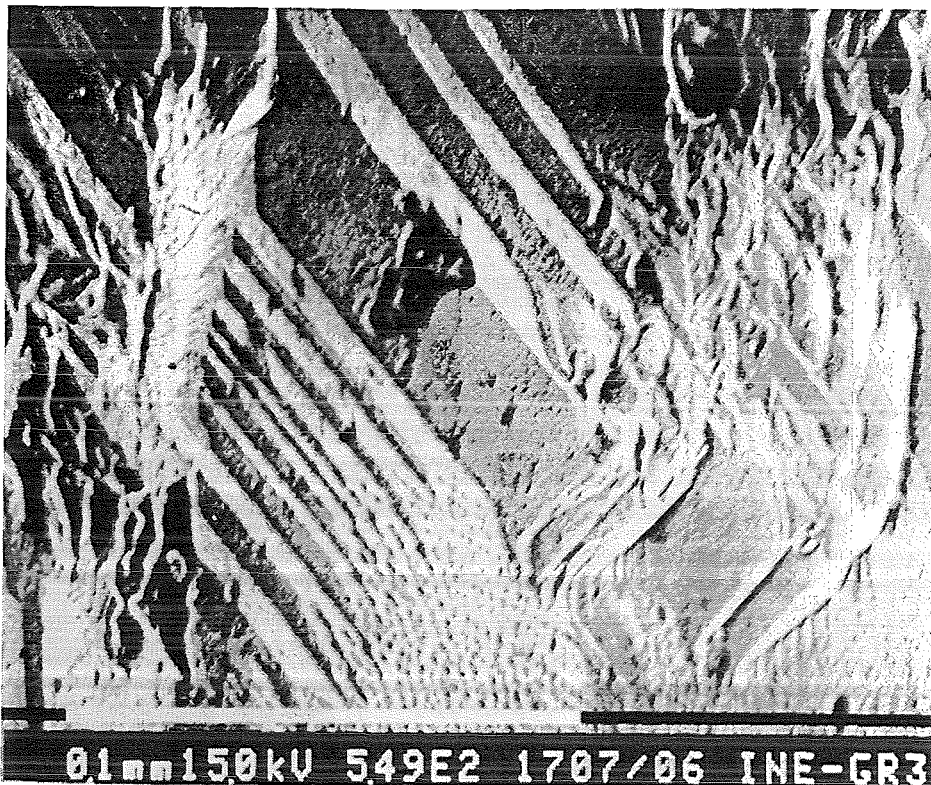


Abb.84: Durchdringendes Stufenwachstum am kristallisierten  $\alpha$ -Schmelzkörper (550-fach)

Die Stufen der  $\alpha$ -Phase zeigen eine starke Oberflächenrauigkeit sowie die Ausbildung von Zwillingsdomänen (Abb.85).

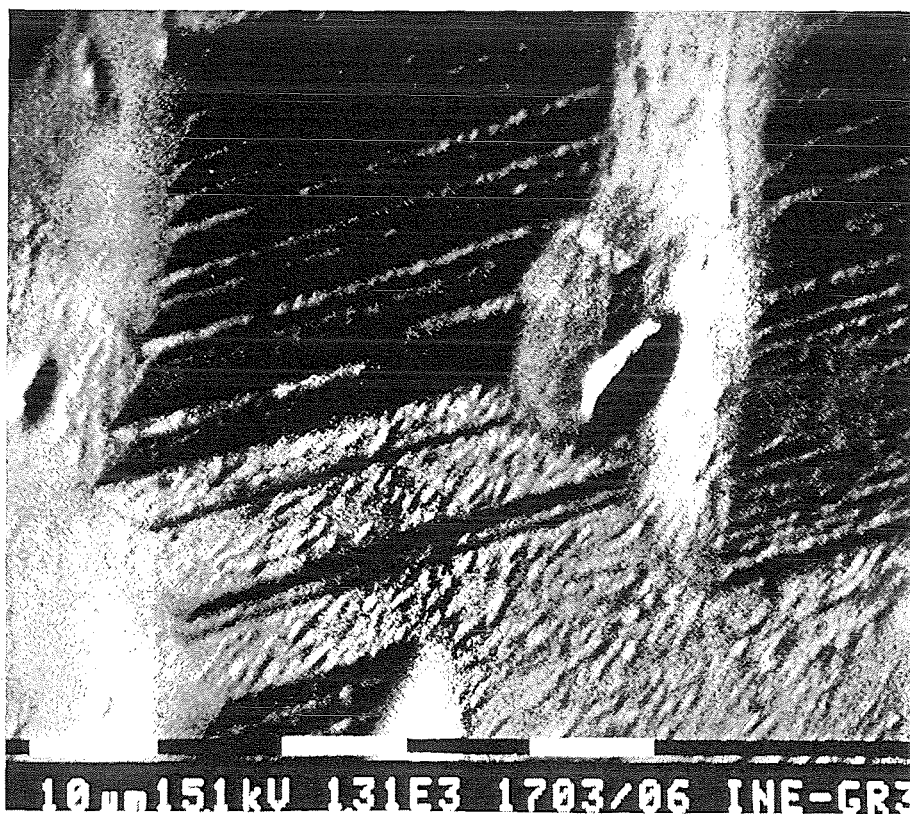


Abb.85: Zwillingsdomänen an den Wachstumsstufen der kristallisierten  $\alpha$ -Phase (1300-fach)

An den Wachstumsstufen der  $\alpha$ -Phase ist Streifenbildung zu beobachten (Abb.86).

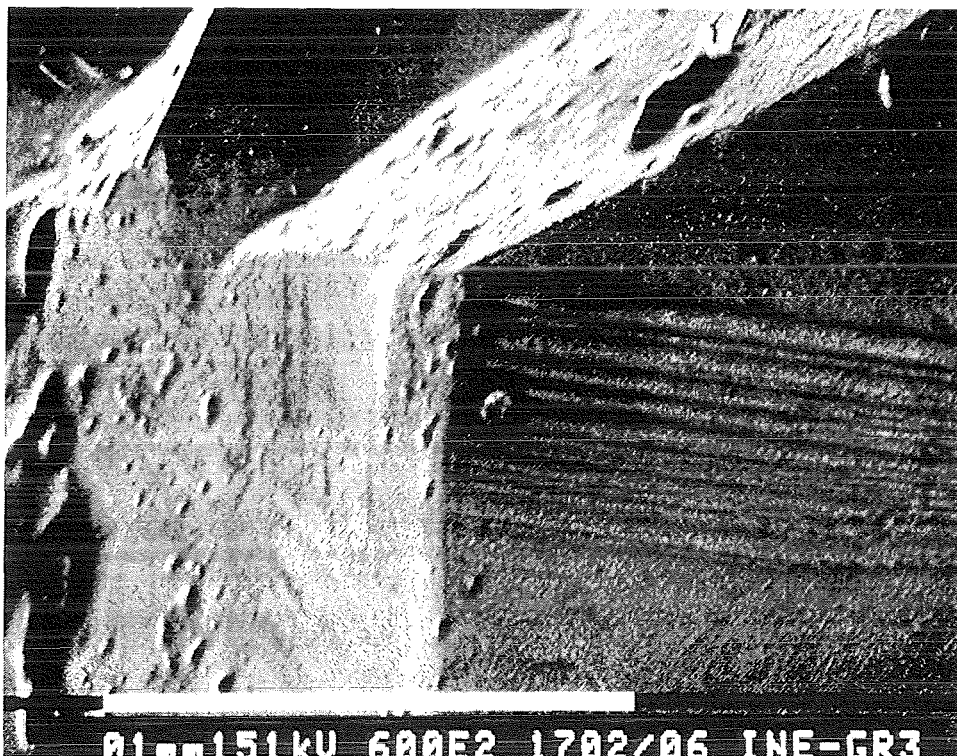


Abb.86: Streifenbildung an den Wachstumsstufen der kristallisierten  $\alpha$ -Phase (600-fach)

Die Streifenbildung ist Ausdruck der oszillierenden Te-Konzentrationen während der Kristallisation der  $\alpha$ -Phase. Die an Palladium reiche Mischkristallphase ist abwechselnd an Tellur über- und untersättigt.

## B.2 Abkühlversuche an Schmelzen der Zusammensetzung $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4$ ( $\beta$ )

Die Schmelzphase des ternären Systems zerfällt bei ca. 780 °C eutektisch in die  $\alpha$ -Phase (10 bis 16 At.-% Te) und die  $\beta$ -Phase  $(\text{Pd,Rh})_{17}\text{Te}_4$  mit ca. 19 At.-% Te. Die  $\beta$ -Phase kann mittels EMPA bzw. anhand thermoanalytischer Methoden nachgewiesen werden. Sie entzieht sich jedoch bislang der röntgenographischen Beschreibung.

Für die Experimente wurden folgende Einstellungen gewählt (Tab.24):



Tab.24: Experimentelle Daten zum Abkühlen von Pd<sub>17</sub>Te<sub>4</sub>-Schmelze (β)

Zusammensetzung der Einwaage	81 At.-% Pd, 19 At.-% Te
Vorbehandlung der Einwaage	Schmelzen bei 1200 °C in SiO <sub>2</sub> -Ampulle, 1 h
Einwaage	5.9444 g
Auswaage	5.9373 g
Vorschub	0.3 mm/h
Versuchsdauer	293 Stunden, ca. 12 Tage
mittlere Abkühlrate	0.56 °C/h
Temperatur der Schmelzzone	1100 bis 1000 °C
Temperatur der Kristallisationszone	850 bis 700 °C
Abscheidungen an der Reaktorspitze	kondensierte Tropfen ohne Kristallflächen

Am Pd<sub>17</sub>Te<sub>4</sub>-Schmelzkörper (β) bilden sich nach langsamem Abgekühlen und Kristallisieren fast 1 mm<sup>2</sup> große, pseudo-orthogonal angeordnete Abkühlflächen aus (Abb.87).

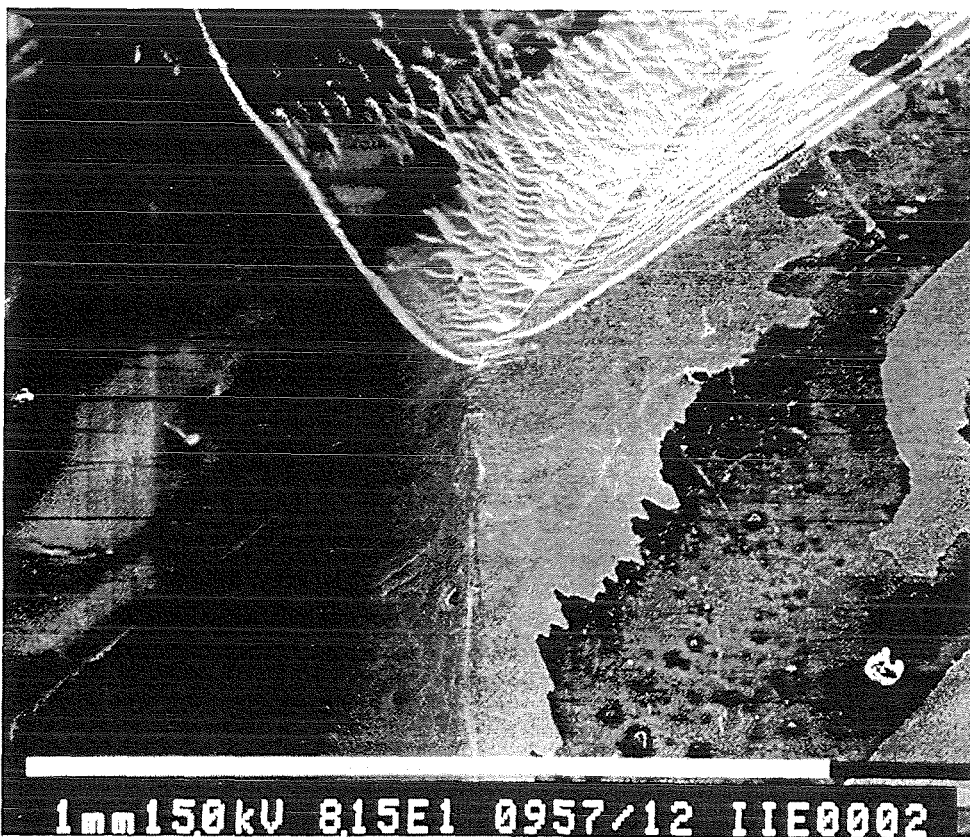


Abb.87: Wachstumsflächen am kristallisierten Pd<sub>17</sub>Te<sub>4</sub>-Schmelzkörper (82-fach)

Senkrecht zu den Wachstumsflächen ist die Ausbildung unregelmäßiger Stufen zu beobachten. Es handelt sich hierbei nicht um Kristallflächen (Abb.88).

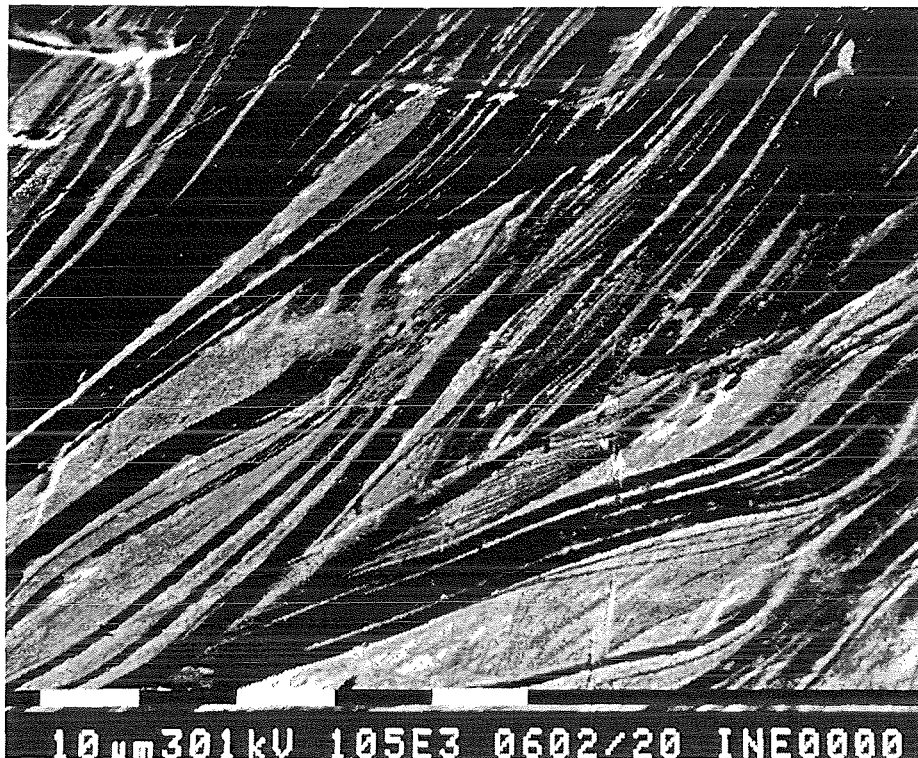


Abb.88: Unregelmäßige Stufenausbildung am kristallisierten  $\beta$ -Schmelzkörper (1000-fach)

An den Wachstumsflächen des kristallisierten  $\beta$ -Schmelzkörpers zeigt sich ein Entmischungsgefüge, das von Streifenbildung durchzogen wird (Abb.89).

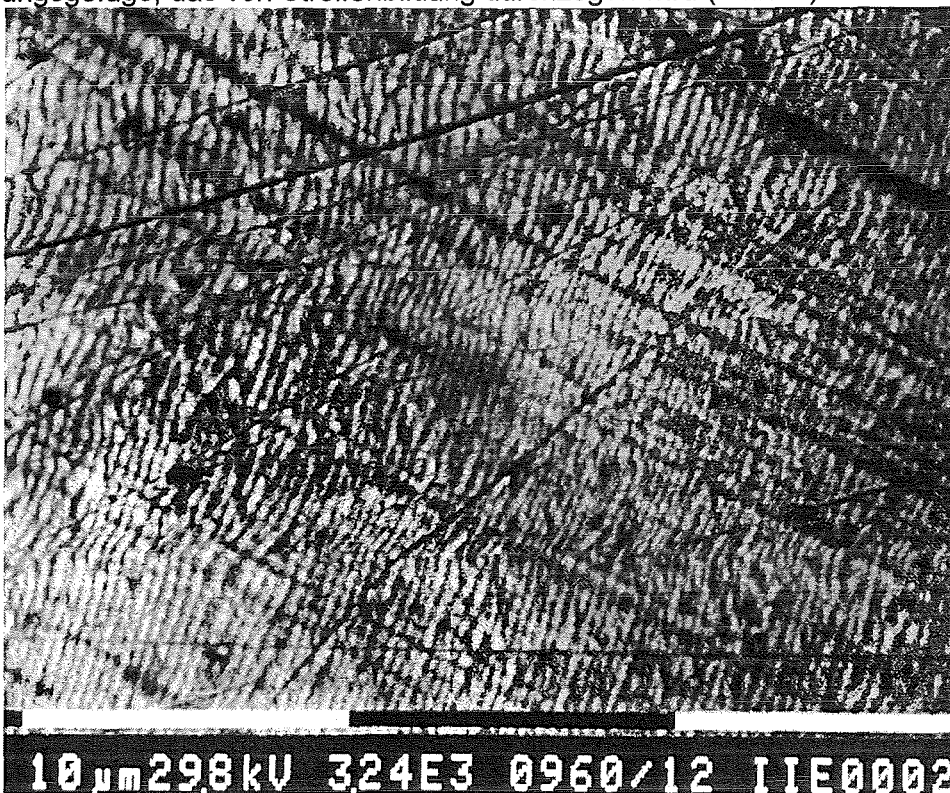
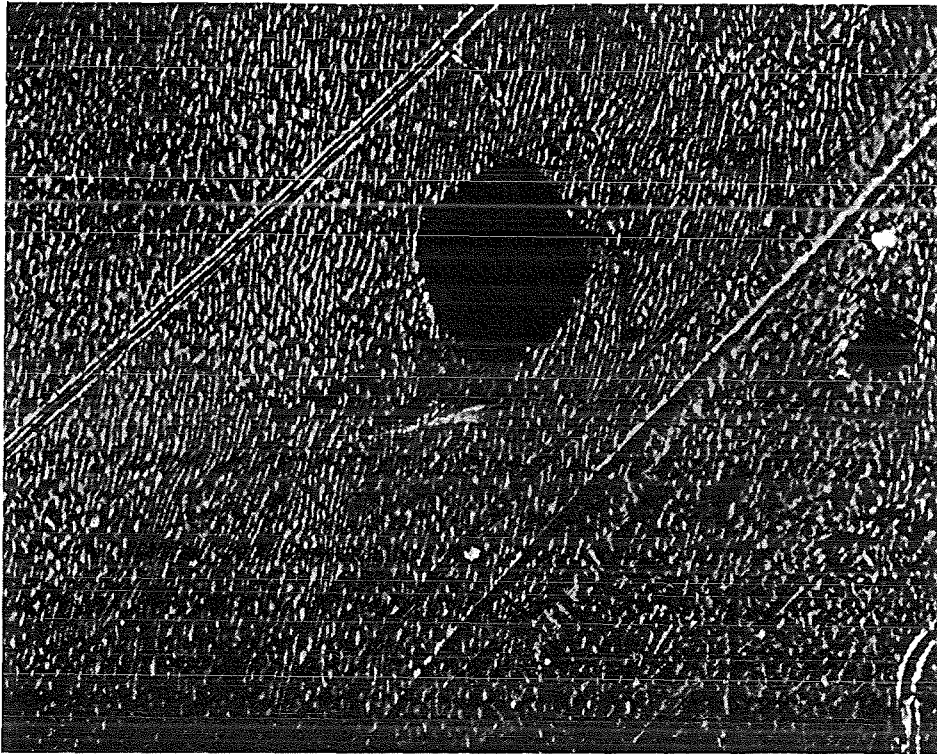
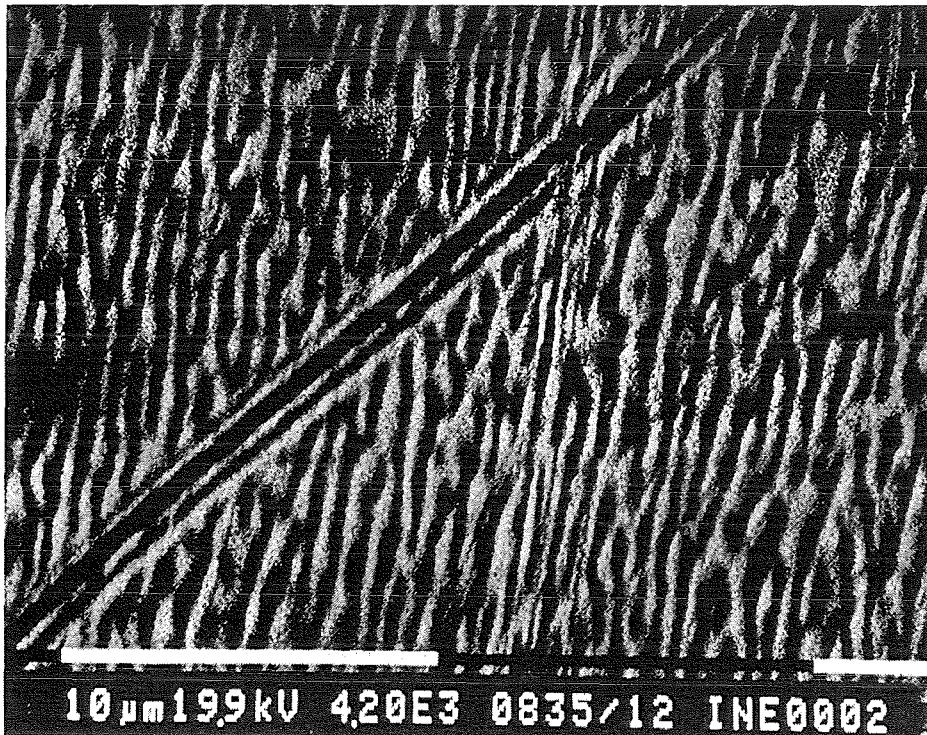


Abb.89: Streifenbildung im Entmischungsgefüge des kristallisierten  $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4$ -Schmelzkörpers (3200-fach)

Die Streifenbildung ist Ausdruck wechselnder Elementkonzentrationen. Sie durchdringt das feinlamellare Entmischungsgefüge, welches demjenigen von Peristerit in Albit und Oligoklas ähnelt (Abb.90).

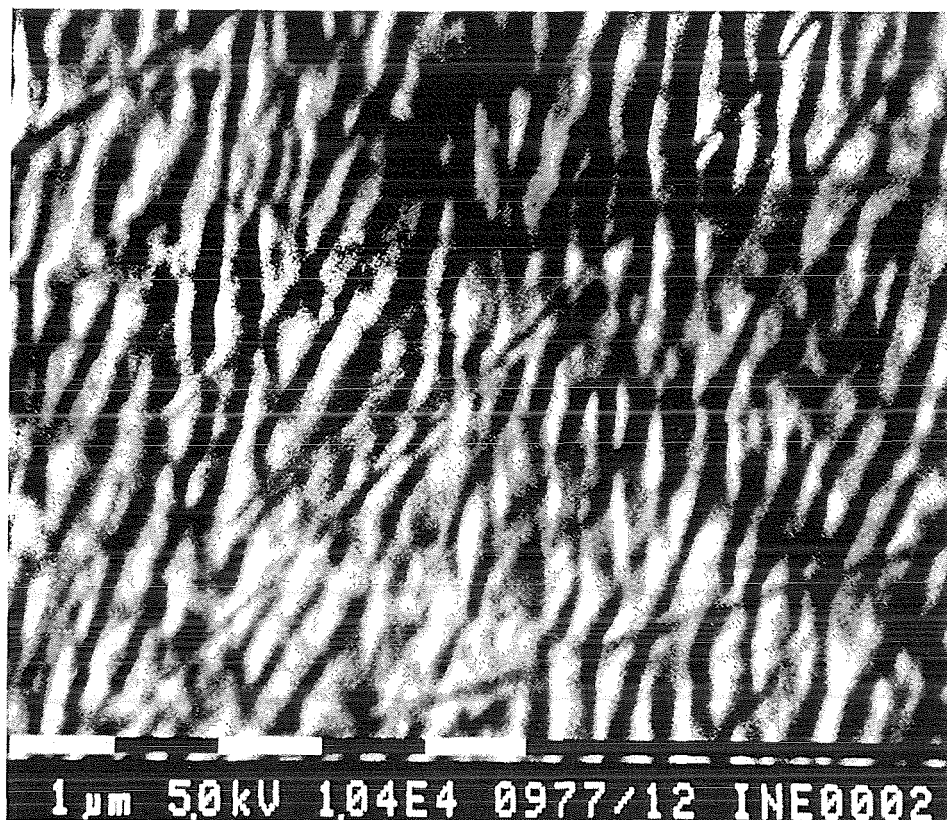


(a) 1300-fach vergrößert



(b) 4200-fach vergrößert

*(Fortsetzung auf der nächsten Seite)*



c) 10400-fach vergrößert

Abb.90: Das peristeritartige Entmischungsgefüge des kristallisierten  $\beta$ -Schmelzkörpers

Die Entmischung des abgekühlten und kristallisierten  $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4$ -Schmelzkörpers ( $\beta$ ) ist vollständig. Mittels Elektronenstrahlmikrosonde (EMPA) können bei geringen Anregungsströmen ( $< 5 \text{ nA}$ ) die entmischten Phasen analysiert werden (Tab.25)

Tab.25: EMPA der entmischten Phasen des kristallisierten  $\beta$ -Schmelzkörpers

Phase	Auftreten	Zusammensetzung [At.-%]	Standardabweichung [At.-%-abs]
$\alpha_2$	lamellare Primärausscheidung	Pd = 88.5 Te = 11.4	$\pm 0.7$ $\pm 0.7$
$\alpha_2'$	eutektoide Sekundärbildung	Pd = 82.6 Te = 17.3	$\pm 1.0$ $\pm 0.9$
$\gamma'$ - $\text{Pd}_3\text{Te}$	lamellare Primärbildung	Pd = 76.35 Te = 23.6	$\pm 0.4$ $\pm 0.4$
$\beta$ - $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4$	eutektoide Sekundärbildung	Pd = 80.9 Te = 19.1	$\pm 2.2$ $\pm 2.2$

Trotz des extrem langsamen Abkühlens der Schmelze im quasi-dynamischen Gleichgewicht gelingt es bei den hier durchgeführten Abkühlversuchen nicht, röntgenographisch charakterisierbare Aggregate der Verbindung Pd<sub>17</sub>Te<sub>4</sub> herzustellen.

### B.3 Abkühlversuche an Schmelzen der Zusammensetzung Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub> (γ)

Die Zusammensetzung von Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub> (γ) beschreibt annähernd die der Schmelzphase des 3-Phasenraums α<sub>1</sub>+α<sub>2</sub>+L im ternären Systems bei 900 °C. Die ternäre Schmelze löst hierbei ca. 2 At.-% Rhodium.

Für das Abkühlversuch experiment von Schmelze mit γ-Zusammensetzung wurden folgende Einstellungen gewählt (Tab.26):

Tab.26: Experimentelle Daten zum Abkühlen von Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub> -Schmelze (γ)

Zusammensetzung der Einwaage	74 At.-% Pd, 26 At.-% Te
Vorbehandlung der Einwaage	Schmelzen bei 1100 °C in SiO <sub>2</sub> -Ampulle, 1 h
Einwaage	5.9277 g
Auswaage	5.8997 g
Vorschub	0.3 mm/h
Versuchsdauer	162.2 Stunden, ca. 7 Tage
mittlere Abkühlrate	0.65 °C/h
Temperatur der Schmelzzone	980 bis 930 °C
Temperatur der Kristallisationszone	780 bis 740 °C
Abscheidungen an der Reaktorspitze	keine

Am Schmelzkörper der Zusammensetzung Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub>(γ) bilden sich nach langsamem Abkühlen und Kristallisieren aus der Schmelze große Abkühlflächen aus (Abb.91).

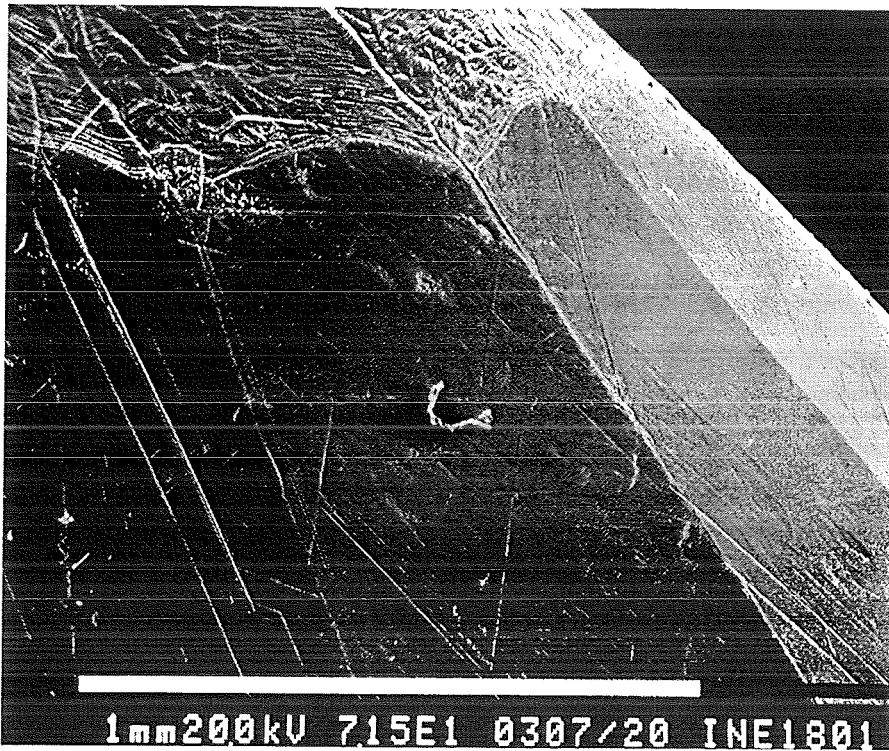


Abb.91: Abkühlflächen am kristallisierten  $\gamma$ -Schmelzkörper (72-fach)

Auf den facettenartig gewachsenen Abkühlflächen zeigen sich regelmäßige Wachstumsflächen, die durch kratzerartige Rinnen getrennt sind. Zwischen den Rinnen können Winkel von ca.  $40^\circ$ ,  $70^\circ$  und  $110^\circ$  gemessen werden (Abb.92).

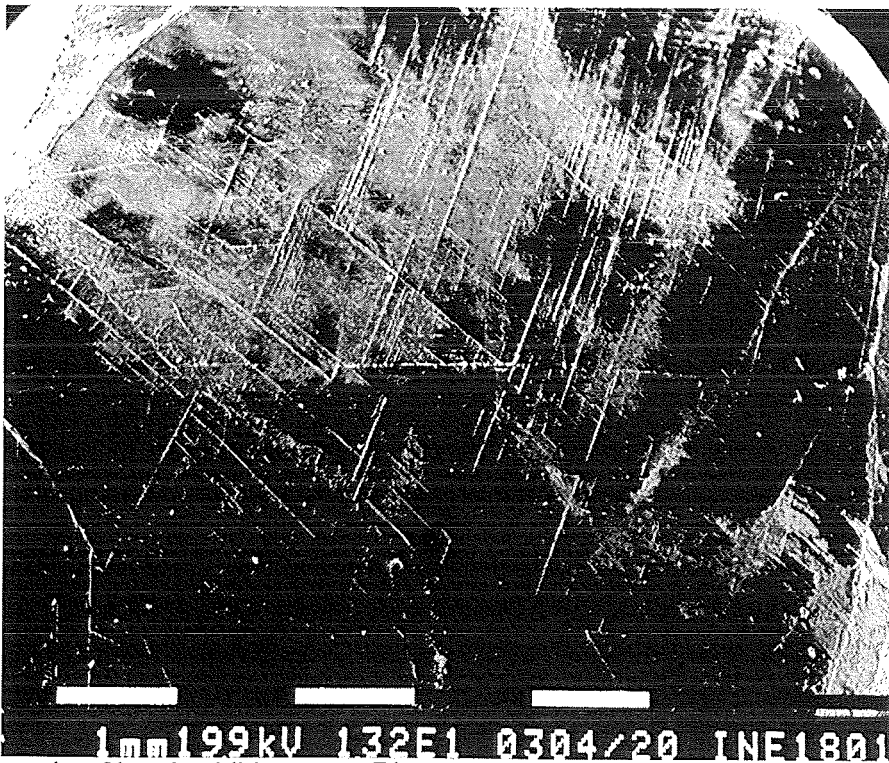


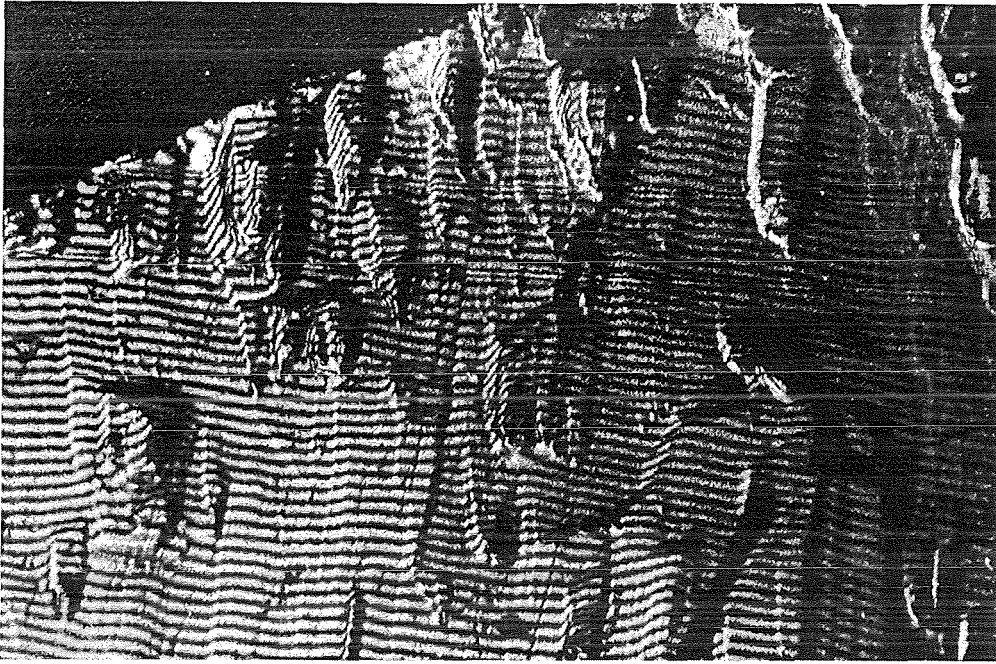
Abb.92: Regelmäßige Ausbildung von Rinnen auf den facettenartigen Abkühlflächen des  $\gamma$ -Schmelzkörpers (13-fach).

Die Rinnen sind nicht auf das Wachstum von Kristallflächen zurückzuführen. An ihnen sind exakte Kanten nicht zu beobachten. Die Abkühlflächen zeigen deutliches Streifenwachstum aufgrund oszillierender Elementkonzentrationen während des Wachstums. Diese ändern sich senkrecht zum Streifenwachstum ca. 8 mal pro 1  $\mu\text{m}$  (Abb.93).

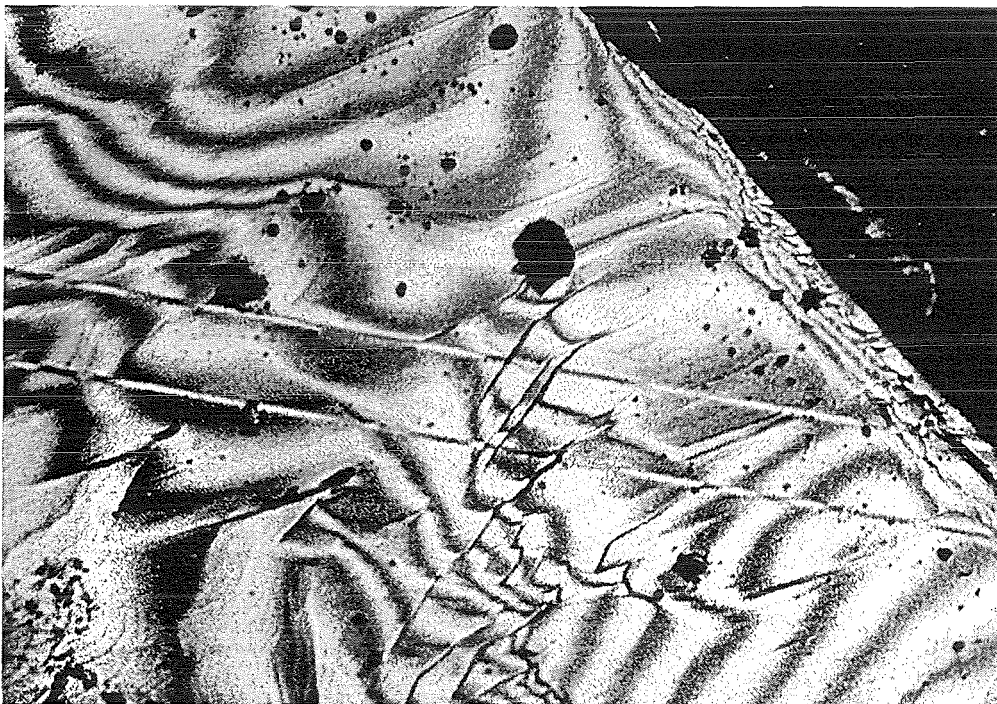


Abb.93: Streifenwachstum am kristallisierten  $\gamma$ -Schmelzkörper (10000-fach)

Betrachtet man die Wachstumsflächen des  $\gamma$ -Schmelzkörpers mit einem Auflichtmikroskopinterferometer (Fa. LEITZ), können unterschiedliche Relieffhöhen erkannt werden. Der Wechsel im Profil ist jedoch diffus und erfolgt nicht an deutlich abgesetzten Kanten (Abb.94). Die Kristallinität der Abkühlflächen kann anhand von Röntgenbeugungsexperimenten als gering eingestuft werden. Diese Abkühlflächen sind demzufolge keine Kristallflächen. Erst nach anschließender Wärmebehandlung des pulverisierten Schmelzkörpers werden hohe Kristallinitäten erhalten (siehe Kap.5.6).



(a) rauhes Oberflächenprofil (200-fach)



(b) glattes Oberflächenprofil mit bruchflächenartigen Aufwachsungen (200-fach)

Abb.94: Wachstumsflächen am  $\gamma$ -Schmelzkörper im Auflichtmikroskopinterferometer

Bei den hier durchgeführten Experimenten dient die Beschreibung der Morphologien der Palladiumtelluride nach dem Abgekühlen und Kristallisieren der korrespondierenden Schmelzen einem besseren Verständnis der Eigenschaften der Phasen des Ternärsystems. Dies trägt ein Teil dazu bei, die Problematik der Sedimentation von Edelmetall-Telluriden im komplizierten technischen System der Verglasung von HAWC besser zu verstehen.



## C. Einfluß geringer Mengen $\text{TeO}_2$ auf das thermische Ausdehnungsverhalten von $\text{SiO}_2$ -Glas

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vielfältige Synthesen im ternären System Pd - Rh - Te durchgeführt (Kap.5.1 ff). Diese erfolgten in evakuierten  $\text{SiO}_2$ -Glasreaktoren. Beim Abkühlen der um  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  heißen Proben zerplatzten einige der  $\text{SiO}_2$ -Reaktoren explosionsartig. Hierbei änderte sich offensichtlich mit steigender Synthesedauer, höheren Temperaturen sowie größerem Tellurgehalt das für  $\text{SiO}_2$ -Glas typische thermische Ausdehnungsverhalten. Das Bruchgefüge der inneren Reaktorwand unterscheidet sich hierbei deutlich von dem der äußeren.

Weiter erwiesen sich die  $\text{SiO}_2$ -Glasreaktoren unter den vorherrschenden Bedingungen bei der Untersuchung des Ternärsystem oberhalb einschließlich  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  als nicht mehr vollkommen inert (Kap.5.1).

Zur Überprüfung des hier vermuteten Einbaus von  $\text{TeO}_2$  in die Struktur des  $\text{SiO}_2$ -Glasses wurden  $\text{SiO}_2$ -Glasstäbe ( $1.5 \times 70\text{ mm}$ ) einige Tage alternativ bei  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  einer gesättigten Te- bzw.  $\text{TeO}_2$ -Atmosphäre ausgesetzt (Abb.95).

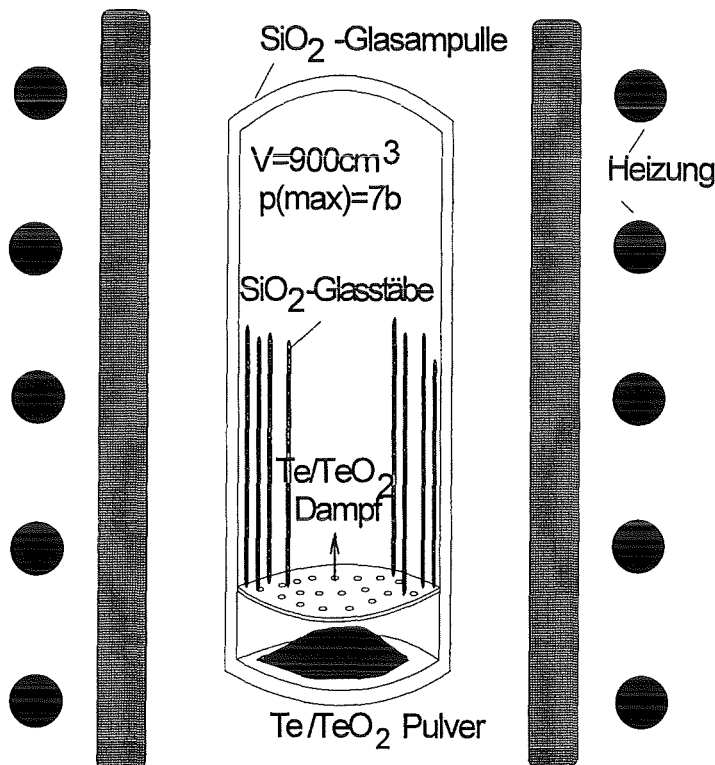
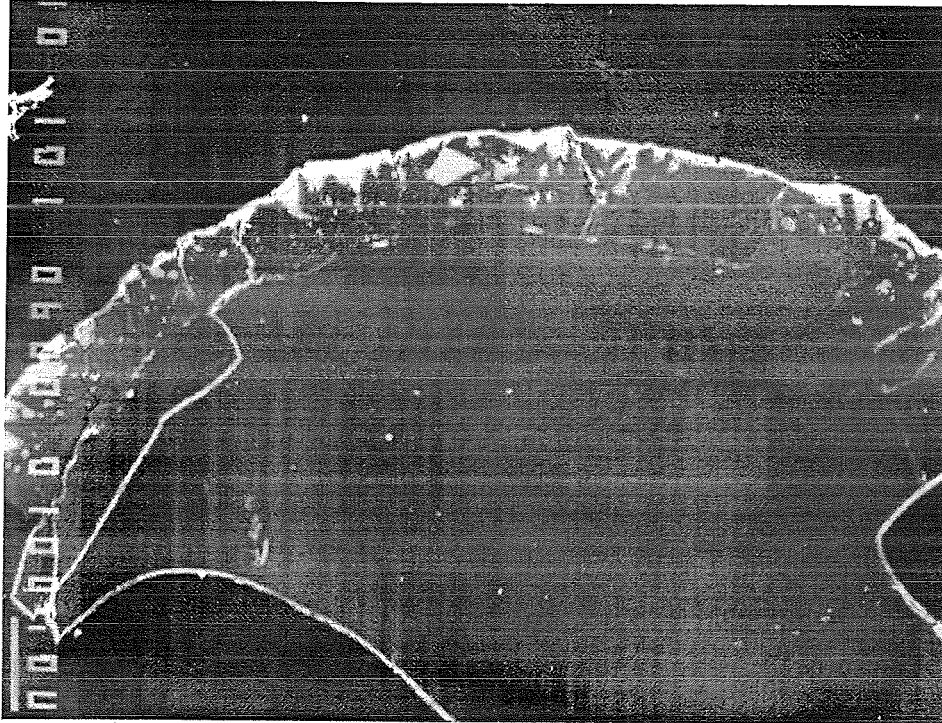


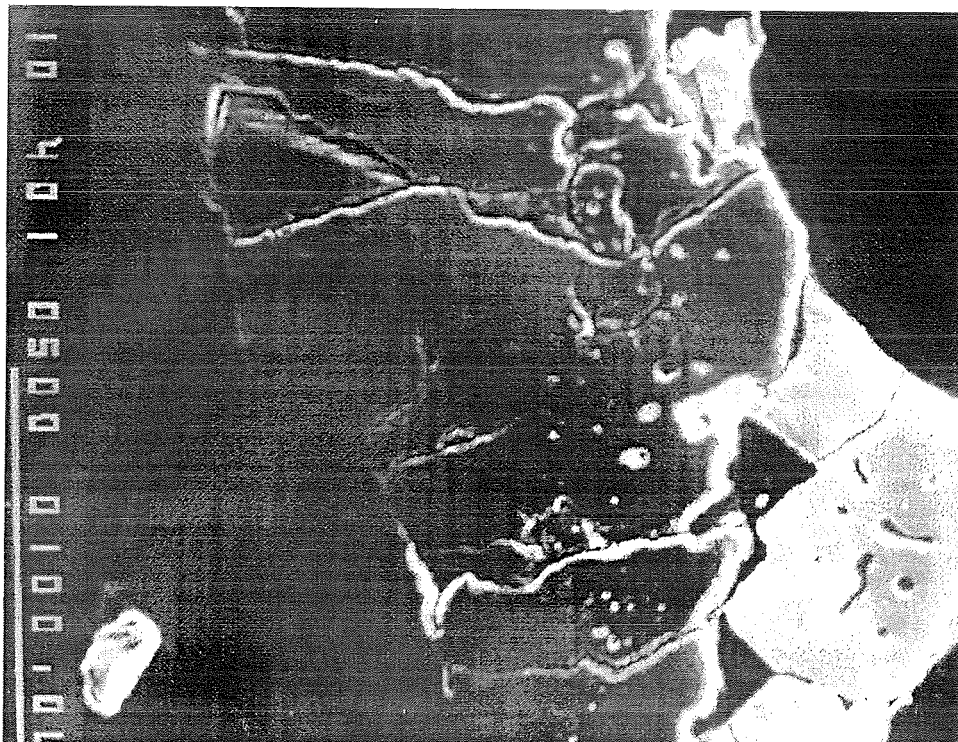
Abb.95: Reaktor zur Behandlung von  $\text{SiO}_2$ -Glasstäben mit Te- bzw.  $\text{TeO}_2$ -Dampf

Die Standzeit des Reaktors beträgt nur wenige Tage. Unter dem Einfluß von Tellurdampf können die  $\text{SiO}_2$ -Stäbe maximal 10 Tage, unter dem von  $\text{TeO}_2$ -Dampf nur 2 Tage im

Reaktor behandelt werden. Die  $\text{SiO}_2$ -Glasstäbe sind nach der Behandlung mit  $\text{TeO}_2$ -Dampf stark korrodiert. Mittels EMPA kann eine chemische Veränderung an den Gläsern festgestellt werden (Abb.96).



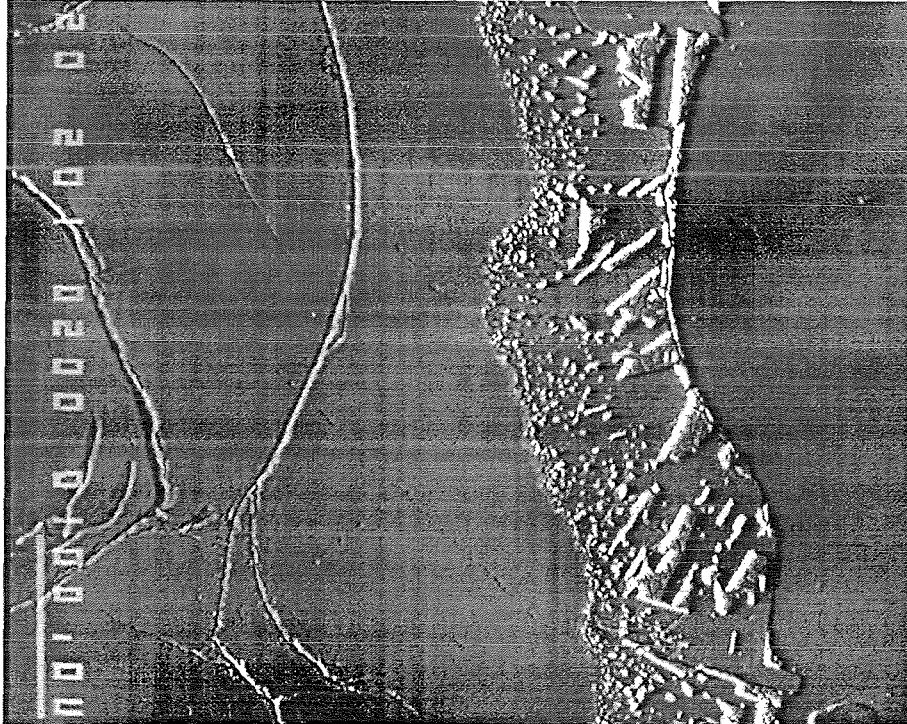
(a) Sekundärelektronenaufnahme, 100-fach vergrößert



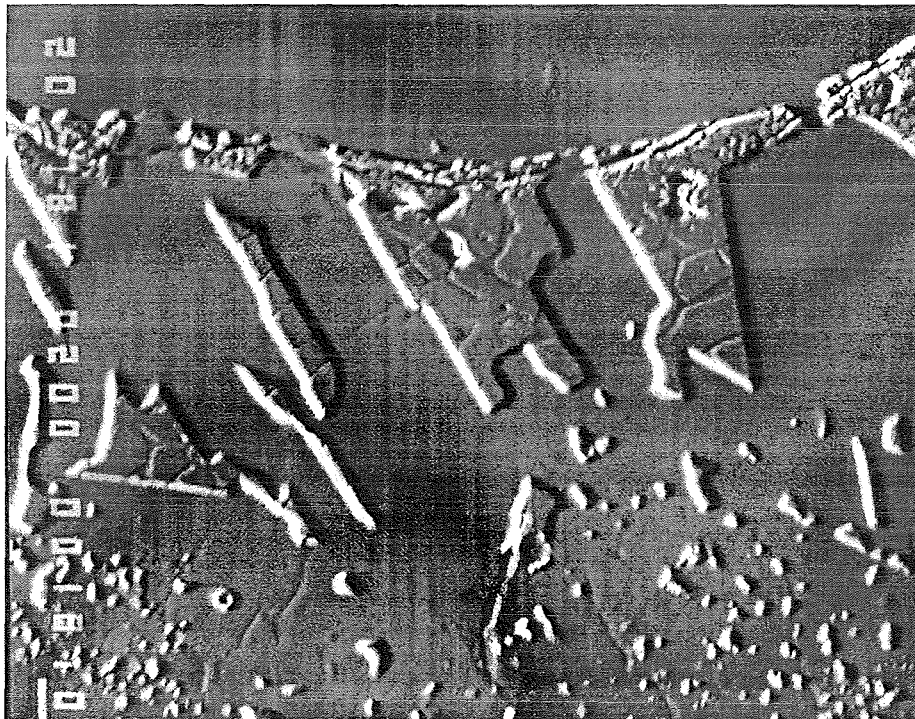
(b) Sekundärelektronenaufnahme, 400-fach vergrößert

Abb.96: Reaktionszone an den  $\text{SiO}_2$ -Glasstäben nach der Behandlung durch  $\text{TeO}_2$ -Dampf

$\text{TeO}_2$ -Dampf kondensiert an der Oberfläche des  $\text{SiO}_2$ -Glases und dringt über entstandene Risse in den Glaskörper ein. In der 120 bis 150  $\mu\text{m}$  breiten Reaktionszone wird  $\text{SiO}_2$ -Glas von  $\text{TeO}_2$  stark korrodiert.  $\text{TeO}_2$  kristallisiert hier und bildet bis zu 50  $\mu\text{m}$  große, z.T. idiomorphe Aggregate (Abb.97).



(a) Rückstreuelektronenaufnahme, 200-fach vergrößert



(b) Rückstreuelektronenaufnahme, 780-fach vergrößert

Abb.97:  $\text{TeO}_2$ -Kristallbildung am  $\text{SiO}_2$ -Glas nach der Behandlung mit  $\text{TeO}_2$ -Dampf

Mit der thermoanalytischen Methode der Dilatometrie konnte an den dem TeO<sub>2</sub>-Dampf ausgesetzten Glasstäben eine merkliche Änderung der linearen thermischen Ausdehnung gegenüber unbehandeltem SiO<sub>2</sub>-Glas festgestellt werden (Abb.98).

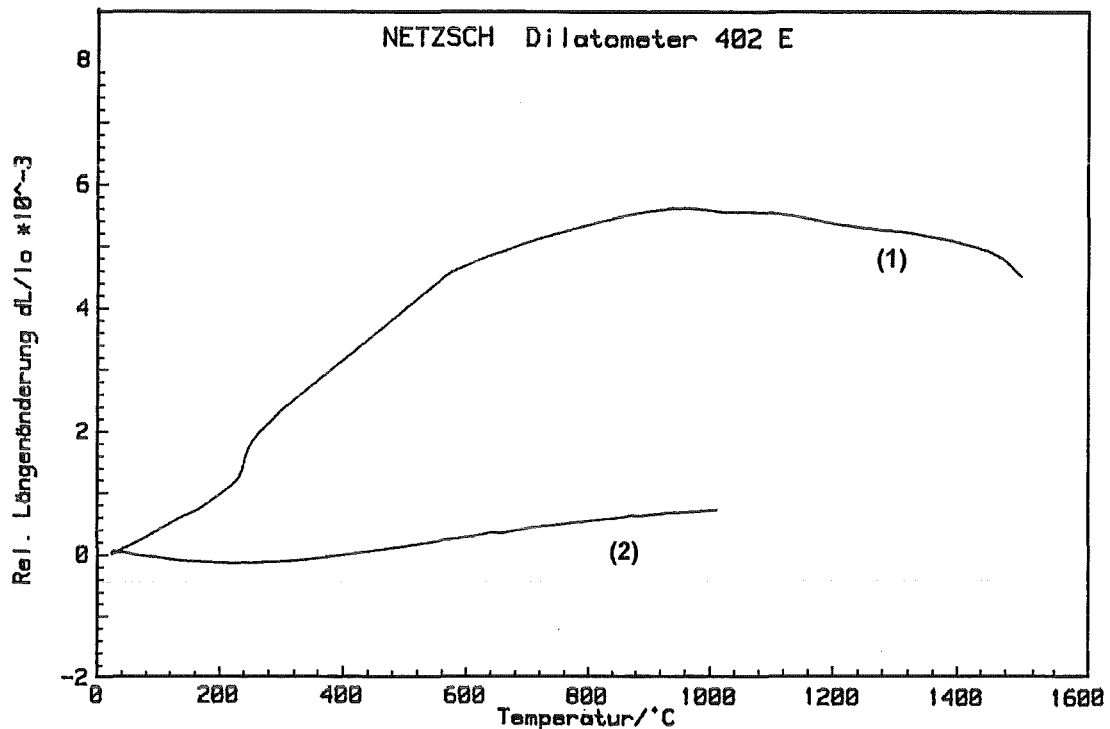


Abb.98: Relative Längenausdehnung der TeO<sub>2</sub>-Dampf ausgesetzten SiO<sub>2</sub>-Glasstäbe (1) im Vergleich zu dem unbehandeltem SiO<sub>2</sub>-Glas (2)

An den Gläsern wurde der lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  bestimmt (Tab.27).

Tab.27: Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  von verschiedenen behandelten SiO<sub>2</sub>-Gläsern

		thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha$ [K <sup>-1</sup> ]	
Probe	Wärmebehandlung	300 °C < T < 600 °C	600 °C < T < 1000 °C
SiO <sub>2</sub> -Glasstab (Heraeus) (1.5x37.2 mm)	unbehandelt	1.48 x 10 <sup>-6</sup>	1.31 x 10 <sup>-6</sup>
Glasstab (1.5x33.5 mm)	3 Tage bei 1050°C in Te- Atmosphäre	9.27 x 10 <sup>-7</sup>	9.15 x 10 <sup>-7</sup>
Glasstab (1.5x22.3 mm)	2 Tage bei 1050°C in TeO <sub>2</sub> -Atmosphäre	7.84 x 10 <sup>-6</sup>	4.65 x 10 <sup>-6</sup>

Durch die Wärmebehandlung unter TeO<sub>2</sub>-Dampf erhöht sich der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  der Glasstäbe um bis zu Faktor 5. Nach der Behandlung von SiO<sub>2</sub>-Glas in der Tellur-Atmosphäre verringert sich  $\alpha$  um 30 bis 40 %.

Mittels EMPA wurden die Tellurlöslichkeiten der mit TeO<sub>2</sub>-Dampf behandelten SiO<sub>2</sub>-Glasstäbe bestimmt (Abb.99).

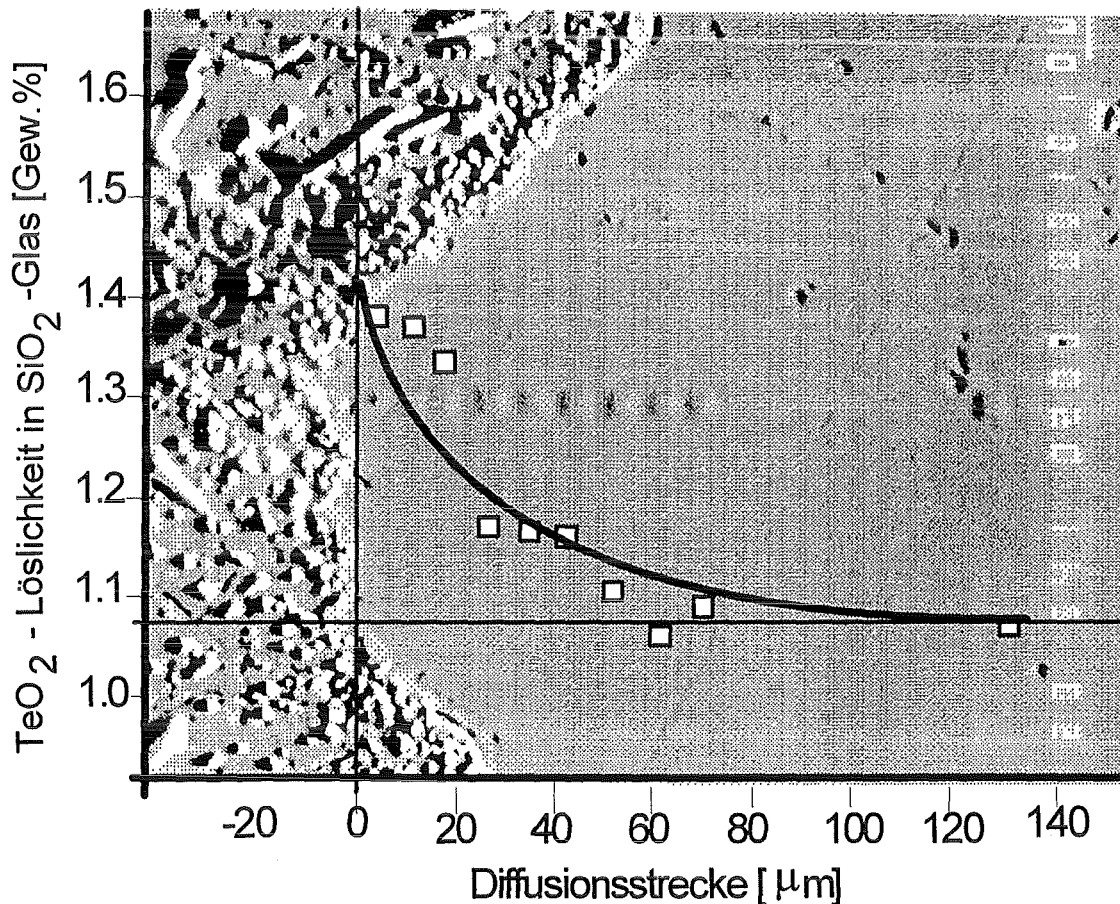


Abb.99: TeO<sub>2</sub>-Löslichkeit in SiO<sub>2</sub>-Glas als Funktion der Diffusionsstrecke

Die Tellurgehalte der dotierten Gläser wurden als Funktion der Diffusionsstrecke, dem Abstand zwischen der Korrosionszone und den analysierten Volumenelementen bestimmt. In Abb.99 ist der Einbrand des Elektronenstrahls auf den ca. 25 µm<sup>2</sup> großen Meßstellen abgebildet. Der Strahl dringt zwischen 1 und 2 µm in die Probe ein. Die hierbei gemessenen Tellurgehalte sind in Tab.28 aufgelistet.

Tab.28: Tellurgehalte der mit TeO<sub>2</sub>-Dampf behandelten SiO<sub>2</sub>-Glasstäbe

Diffusionsstrecke [µm]	Te-Gehalt [Gew.-%]	normierter Te-Gehalt [Gew.-%] (Σ Te, Si, O = 100 Gew.-%)	Standardabweichung der Te-Bestimmung (Integralmessung)	
			[%]	[Gew.-%(abs)]
5	0.55	0.75	± 1.7	± 0.010
11	0.58	0.73	± 1.6	± 0.009
16	0.55	0.70	± 1.7	± 0.009
27	0.51	0.60	± 1.8	± 0.009
35	0.51	0.61	± 1.7	± 0.009
42	0.49	0.58	± 1.7	± 0.008
52	0.48	0.57	± 1.8	± 0.010
62	0.47	0.55	± 1.8	± 0.008
71	0.48	0.56	± 1.8	± 0.009
130	0.46	0.56	± 1.7	± 0.008

Die Tellurgehalte der mit TeO<sub>2</sub>-Dampf behandelten SiO<sub>2</sub>-Glasstäbe nehmen als Funktion der Diffusionsstrecke exponentiell ab.

Das SiO<sub>2</sub>-Glas der Reaktorwand baut bei der Behandlung mit TeO<sub>2</sub>-Dampf vergleichbare Gehalte an Tellur in die Struktur ein (Tab.29). Nach gleichen Reaktionszeiten werden jedoch um Faktor 3 - 4 geringere Diffusionsstrecken erreicht. Aufgrund größerer spezifischer Oberflächen steht bei den SiO<sub>2</sub>-Stäben mehr Tellur aus der Korrosionszone für die Dotierung zur Verfügung. Dies erhöht die Reaktionskinetik bei der Diffusion in die Glasstruktur.

Tab.29: Tellurlöslichkeiten in der SiO<sub>2</sub>-Reaktorwand nach der Behandlung mit TeO<sub>2</sub>-Dampf

Diffusionsstrecke [µm]	Te-Gehalt [Gew.-%]	normierter Te-Gehalt [Gew.-%] (Σ Te, Si, O = 100 Gew.-%)	Standardabweichung der Te-Bestimmung (Integralmessung)	
			[%]	[Gew.-%(abs)]
8	0.93	1.0	± 2.3	± 0.022
11	0.62	0.66	± 3.2	± 0.019
14	0.66	0.70	± 3.1	± 0.021
20	0.56	0.61	± 3.6	± 0.021
26	0.42	0.45	± 4.2	± 0.018
32	0.44	0.46	± 4.0	± 0.018
35	0.08	0.09	± 16.0	± 0.013
38	0.04	0.04	± 25.5	± 0.010

SiO<sub>2</sub>-Glas nimmt bei Überangebot ca. 0.5 Gew.-% Tellur auf. Dies entspricht ca. 1 Gew.-% TeO<sub>2</sub>. Die Dotierung ist im Bereich der Grenzfläche Glas/Dampf geringfügig höher. Ab einer Eindringtiefe von ca. 60 µm ist sie über den Querschnitt annähernd homogen.

Durch die TeO<sub>2</sub>-Dotierung verliert SiO<sub>2</sub>-Glas sein außergewöhnlich geringes thermisches Ausdehnungsverhalten. Der Einbau von Tellur erfolgt offensichtlich in tetraedrischer Umgebung und bewirkt die Vergrößerung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  von  $1.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  auf  $7.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Eine Verringerung von  $\alpha$  durch den Einbau von TiO<sub>2</sub> in die SiO<sub>2</sub>-Struktur ist in der Literatur beschrieben (SCHULTZ & SMYTH, 1972).

Die strukturellen Hintergründe des TeO<sub>2</sub>-Einbaus wurden mittels FSDP-Messungen (First Sharp Diffraction Peak) untersucht. Das erste scharfe Diffraktionsmaximum - FSDP - von TeO<sub>2</sub> - dotierten SiO<sub>2</sub> - Gläsern aus der Weitwinkelröntgenbeugung (WAXS: Wide Angle X-Ray Scattering) stellt ein sehr wichtiges Potential für weitere Aufklärung der strukturellen Hintergründe der thermische Ausdehnung dar.

Der FSDP der Streufunktion nicht kristalliner Proben enthält Informationen über die Strukturordnung mittlerer Reichweite (ca. 5 bis 20 Å) (MÜLLER, 1995). Eine zur Zeit diskutierte Modellvorstellung versucht die Gestaltänderung der FSDP's chemisch unterschiedlicher Gläser durch Variation der Anzahl typischer Polyeder der Strukturordnung mittlerer Reichweite (TPSMR) zu erklären. Im SiO<sub>2</sub> - Glas werden mindestens zwei typische Polyeder der Strukturordnung mittlerer Reichweite vermutet, die sich nur in ihrer Topologie unterscheiden. Dagegen ist in Mehrkomponentengläsern neben der Topologie auch eine Unterscheidung in ihrer chemischen Zusammensetzung wahrscheinlich (GÖTTLICHER, 1994). Eine genaue Analyse der Topologie und Zusammensetzung ist aus den WAXS - Untersuchungen bisher noch nicht möglich, so daß diese Methode zur Erklärung des thermischen Ausdehnungsverhaltens hier noch nicht angewendet werden kann.

## D. Proben für die Untersuchungen am ternären System Pd - Rh - Te

In diesem Kapitel erfolgt eine tabellarische Aufstellung der für die Untersuchungen am ternären System Pd - Rh - Te herangezogenen Proben (Tab.30 bis Tab.36). Die Auflistung ist geordnet nach steigender Auslagerungstemperatur und beinhaltet die eingewogenen Stöchiometrien und die Art der Wärmebehandlung.

Tab.30: Die bei 750 °C ausgelagerten Proben

Probe	Stöchiometrie der Einwaage [At.-%]			Lichtbogen- schmelze		Dauer der Wär- mebehandlung [Tage] bei 750 °C
	Pd	Rh	Te	ja	nein	
1 sf	49	49	2	X	-	21
2 sf	35	60	5	X	-	5
3 sf	47.5	47.5	5	X	-	21
4 sf	75	20	5	X	-	5
5 sf	10	80	10	X	-	5
6 sf	45	45	10	X	-	4
7 sf	77.5	5	17.5	X	-	4
8 sf	37.5	32.5	30	X	-	4
45 sf	45	45	10	X	-	178
46 sf	70	10	20	X	-	178
47 sf	10	65	25	X	-	178
48 sf	17	17	66	-	X	66
49 sf	75	10	15	X	-	178
50 sf	65	10	25	X	-	178
51 sf	30	30	40	X	-	178
63 sf	5	29	66	-	X	10
64 sf	29	5	66	-	X	10
65 sf	15	45	40	-	X	10
66 sf	45	15	40	-	X	10



Tab.31: Die bei 900 °C ausgelagerten Proben

Probe	Stöchiometrie der Einwaage [At.-%]			Lichtbogen- schmelze		Dauer der Wär- mebehandlung [Tage] bei 900 °C
	Pd	Rh	Te	ja	nein	
38 n	5	85	10	X	-	55
39 n	48.75	48.75	2.5	X	-	46
40 n	60	30	10	X	-	55
41 n	75	20	5	X	-	55
42 n	80	15	5	X	-	46
43 n	85	10	5	X	-	46
44 n	90	5	5	X	-	46
52 n	85	5	10	X	-	240
70 n	35	40	25	-	X	10
71 n	40	45	15	-	X	10
72 n	7.5	42.5	50	-	X	10

Tab.32: Die bei 950 °C ausgelagerten Proben

Probe	Stöchiometrie der Einwaage [At.-%]			Lichtbogen- schmelze		Dauer der Wär- mebehandlung [Tage] bei 950 °C
	Pd	Rh	Te	ja	nein	
14 nf	15	80	5	-	X	26
15 nf	47.5	47.5	5	-	X	26
16 nf	75	20	5	-	X	26
17 nf	60	30	10	-	X	26
21 nf	50	30	20	-	X	26
22 nf	50	20	30	-	X	26
67 nf	25	50	25	-	X	20
68 nf	42.5	30	27.5	-	X	20
69 nf	5	65	30	-	X	20

Tab.33: Die bei 1000 °C ausgelagerten Proben

Probe	Stöchiometrie der Einwaage [At.-%]			Lichtbogen- schmelze		Dauer der Wär- mebehandlung [Tage] bei 1000 °C
	Pd	Rh	Te	ja	nein	
9 t	50	30	20	-	X	5
10 t	42.5	42.5	15	-	X	5
11 t	77.5	10	12.5	-	X	5
12 t	47.5	47.5	5	-	X	8
13 t	75	20	5	-	X	8
14 t	15	80	5	-	X	11
23 t	60	30	10	-	X	17
24 t	62.5	32.5	5	-	X	17
26 t	80	2.5	17.5	-	X	10
27 t	50	20	30	-	X	17
35 t	80	2.5	17.5	-	X	28
36 t	85	10	5	X	-	48
37 t	90	5	5	X	-	48

Tab.34: Die bei 1050 °C ausgelagerten Proben

Probe	Stöchiometrie der Einwaage [At.-%]			Lichtbogen- schmelze		Dauer der Wär- mebehandlung [Tage] bei 1050 °C
	Pd	Rh	Te	ja	nein	
18 tf	77.5	10	12.5	-	X	13
19 tf	77.5	5	17.5	-	X	13
20 tf	77.5	15	7.5	-	X	13
23 tf	60	30	10	-	X	20
24 tf	62.5	32.5	5	-	X	20
30 tf	55	30	15	-	X	8
31 tf	50	30	20	-	X	8
60 tf	70	15	15	-	X	21
61 tf	75	20	5	-	X	21
62 tf	80	2.5	17.5	-	X	21

Tab.35: Die bei 1100 °C ausgelagerten Proben

Probe	Stöchiometrie der Einwaage [At.-%]			Lichtbogen- schmelze		Dauer der Wär- mebehandlung [Tage] bei 1100 °C
	Pd	Rh	Te	ja	nein	
10 e	42.5	42.5	15	-	X	3
11 e	77.5	10	12.5	-	X	3
14 e	15	80	5	-	X	8
15 e	47.5	47.5	5	-	X	14
16 e	75	20	5	-	X	14
17 e	60	30	10	-	X	14

Tab.36: Die bei 1150 °C ausgelagerten Proben

Probe	Stöchiometrie der Einwaage [At.-%]			Lichtbogen- schmelze		Dauer der Wär- mebehandlung [Tage] bei 1150 °C
	Pd	Rh	Te	ja	nein	
32 ef	70	25	5	-	X	3
33 ef	60	30	10	-	X	3
34 ef	30	65	5	-	X	3

## E. Meßergebnisse der Phasenanalyse mittels EMPA und XRD

In diesem Kapitel werden die Meßdaten der quantitativen Phasenanalyse mittels EMPA und der qualitativen Methode der Röntgenbeugung (XRD) dargestellt (Tab.37 bis Tab.43). Die Auflistung der Meßergebnisse erfolgt schrittweise mit abnehmender Auslagerungstemperatur.

Bezüglich der quasi-binären  $\alpha_1$ -Mischkristallphase können die Analysendaten aus den beider Methoden auf Übereinstimmung geprüft werden (Abb.100 bis Abb.106). Die Löslichkeit von Rhodium in der  $\alpha_1$ -Phase läßt sich nach Vegard anhand der Gitterkonstante abschätzen.

### E.1 Phasenanalyse der bei 1150 °C getemperten Proben

In Tab.37 sind die Meßergebnisse der bei 1150 °C getemperten Proben aufgelistet.

Tab.37: Phasenanalyse der bei 1150 °C getemperten Proben

T = 1150°C		Phasenanalyse mit	
		Elektronenstrahlmikrosonde (EMPA)	Röntgenbeugung (XRD)
Probe	Phase	Elementzusammensetzung [At.-%] Standardabweichung [At.-%]	Gitterkonstanten [Å] Reflexlagen [°2 $\theta$ ]
32 ef	$\alpha_1$	Pd = 71.1 ± 1.4 Rh = 25.7 ± 1.9 Te = 3.3 ± 0.6	-
	$\alpha_2$	Pd = 80.1 ± 2.9 Rh = 10.4 ± 4.1 Te = 9.5 ± 1.3	a = 3.886(2) Å, fcc-Typ, FOM (5) = 35 (0.028, 5)
	Eutektikum	Pd = 82.7 ± 0.8 Rh = 2.8 ± 0.6 Te = 14.5 ± 0.9	-
	Ungleichgewichtsphase	Pd = 76.7 ± 0.1 Rh = 1.42 ± 0.9 Te = 21.9 ± 0.8	-
33 ef	$\alpha_1$	Pd = 37.2 ± 0.5 Rh = 62.5 ± 0.5 Te = 0.3 ± 0.1	a = 3.839(1) Å, fcc-Typ, FOM(3) = 204 (0.005, 3)
	$\alpha_2$ (Dendriten)	Pd = 84.5 ± 0.2 Rh = 3.7 ± 0.6 Te = 11.8 ± 0.5	-
	Liquid	Pd = 76.5 ± 0.2 Rh = 1.3 ± 0.1 Te = 22.2 ± 0.2	-

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

	Eutektikum	Pd = $81.7 \pm 0.6$ Rh = $1.6 \pm 0.8$ Te = $16.7 \pm 0.2$	Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> , einige starke Reflexe (diese Arbeit)
34 ef	$\alpha_1$	Pd = $15.0 \pm 0.5$ Rh = $84.9 \pm 0.4$ Te = $0.1 \pm 0.1$	a = 3.817(1) Å, fcc-Typ, FOM (5) = 67 (0.015, 5)
	Liquid	Pd = $76.9 \pm 0.3$ Rh = $1.2 \pm 0.1$ Te = $22.0 \pm 0.2$	-
	Eutektikum	Pd = $83.7 \pm 0.9$ Rh = $1.7 \pm 0.1$ Te = $14.6 \pm 1.0$	Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> , einige starke Reflexe (diese Arbeit)

Die Analysendaten der  $\alpha_1$ -Phasen mittels EMPA und XRD sind in Abb.100 gegenübergestellt.

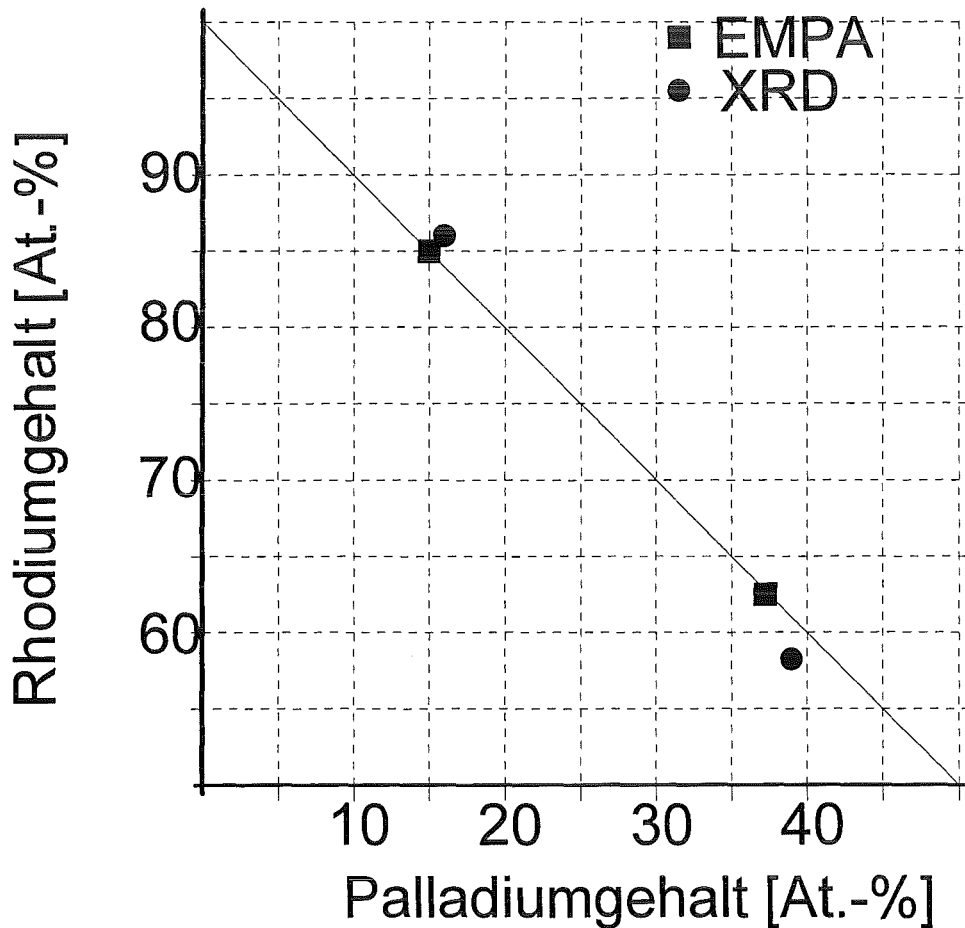


Abb.100: EMPA und XRD der bei 1150 °C getemperten  $\alpha_1$ -Phasen im Vergleich

Die Analysendaten der  $\alpha_1$ -Phasen beiden Methoden stimmen bei hohen Rhodiumgehalten überein. Bei Rhodiumgehalten um 60 At.-% sind die Unterschiede merklich.

## E.2 Phasenanalyse der bei 1100 °C getemperten Proben

In Tab.38 sind die Meßdaten der bei 1100 °C getemperten Proben aufgelistet.

Tab.38: Phasenanalyse der bei 1100 °C getemperten Proben

T = 1100°C	Phasenanalyse mit		
	Elektronenstrahlmikrosonde (EMPA)		Röntgenbeugung (XRD)
Probe	Phase	Elementzusammensetzung [At.-%] Standardabweichung [At.-%]	Gitterkonstanten [Å] Reflexlagen [°2θ]
10 e	$\alpha_1$	Pd = $6.7 \pm 0.2$ Rh = $93.3 \pm 0.2$ Te = $0.04 \pm 0.04$	a = 3.808(1) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 58 (0.025, 5)
	Liquid	Pd = $71.2 \pm 0.1$ Rh = $2.0 \pm 0.1$ Te = $26.8 \pm 0.1$	-
11 e	$\alpha_2$	Pd = $79.2 \pm 0.4$ Rh = $15.1 \pm 0.3$ Te = $5.7 \pm 0.1$	a = 3.874(2) Å, fcc-Typ, FOM(4) = 35 (0.028, 5)
	Liquid	Pd = $73.9 \pm 0.2$ Rh = $1.3 \pm 0.4$ Te = $24.9 \pm 0.3$	-
14 e	$\alpha_1$	Pd = $3.5 \pm 0.3$ Rh = $96.3 \pm 0.2$ Te = $0.2 \pm 0.1$	a = 3.8055(4) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 112 (0.009, 5)
	Liquid	Pd = $68.1 \pm 0.2$ Rh = $7.6 \pm 0.2$ Te = $24.3 \pm 0.1$	-
15 e	$\alpha_1$	Pd = $36.9 \pm 0.3$ Rh = $61.6 \pm 0.5$ Te = $0.2 \pm 0.1$ O = $1.3 \pm 0.6$	a = 3.836(1) Å, fcc-Typ, FOM(4) = 79 (0.013, 4)
	$\alpha_2$	Pd = $81.4 \pm 0.6$ Rh = $3.8 \pm 1.0$ Te = $12.3 \pm 1.3$ O = $2.5 \pm 0.3$	a = 3.95 Å, anhand (111)- Reflex
	Liquid	Pd = $72.3 \pm 0.7$ Rh = $1.4 \pm 0.3$ Te = $24.2 \pm 0.4$ O = $2.2 \pm 0.7$	-
16 e	$\alpha_2$	Pd = $81.2 \pm 0.4$ Rh = $4.8 \pm 0.9$ Te = $12.9 \pm 0.9$ O = $1.0 \pm 0.4$	a = 3.887(1) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 41 (0.025, 5)
	Liquid	Pd = $73.7 \pm 1.1$ Rh = $1.7 \pm 0.4$ Te = $23.6 \pm 1.1$ O = $1.0 \pm 0.3$	-

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

	Ungleichgewichtsphase	Pd = $74.3 \pm 0.3$ Rh = $20.4 \pm 0.3$ Te = $4.2 \pm 0.1$ O = $1.1 \pm 0.4$	-
17 e	$\alpha_1$	Pd = $41.3 \pm 0.2$ Rh = $58.4 \pm 0.1$ Te = $0.2 \pm 0.1$	a = 3.840 (1) Å, fcc-Typ, FOM(4) = 103 (0.010, 4)
	$\alpha_2$	Pd = $82.6 \pm 0.9$ Rh = $5.8 \pm 2.0$ Te = $10.7 \pm 1.6$ O = $1.0 \pm 1.0$	a = 3.94 Å, anhand (111)-Reflex
	Liquid	Pd = $73.3 \pm 1.5$ Rh = $1.4 \pm 0.1$ Te = $23.3 \pm 0.8$ O = $2.0 \pm 1.6$	-

Die Analysendaten der  $\alpha_1$ -Phasen mittels EMPA und XRD sind in Abb.101 aufgetragen.

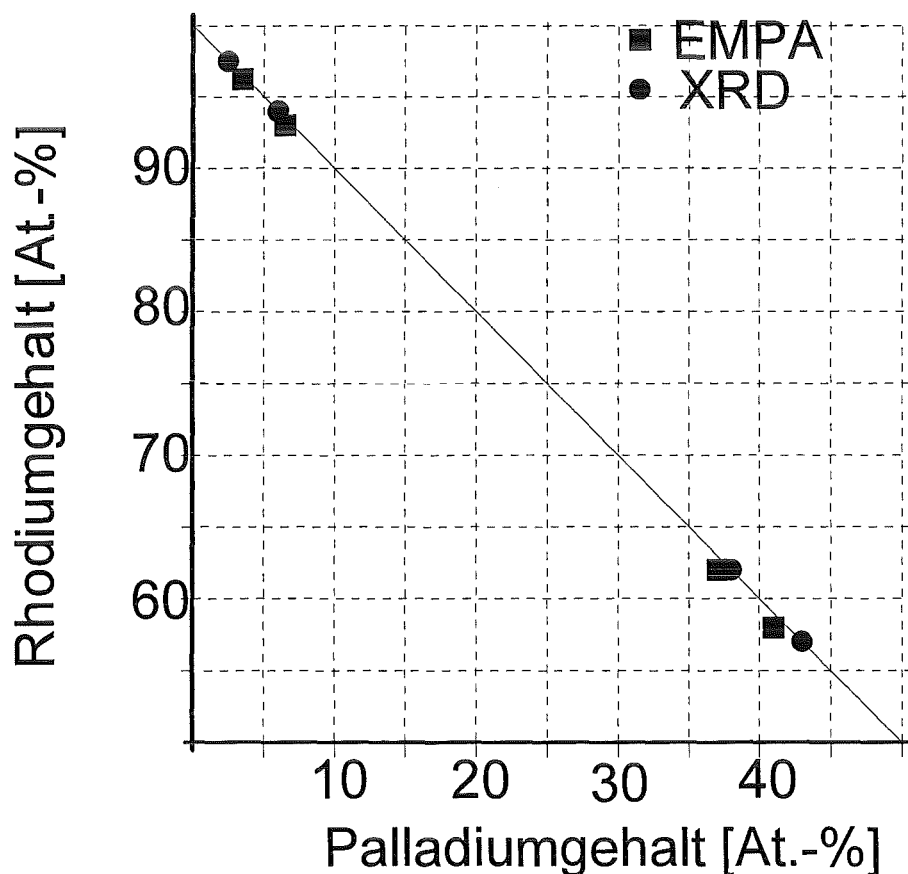


Abb.101: EMPA und XRD der bei 1100 °C getemperten  $\alpha_1$ -Phasen im Vergleich

Die Analysendaten beider Meßmethoden stimmen bezüglich der  $\alpha_1$ -Phase sehr gut überein. Anhand der Gitterkonstanten berechnet sich bei hohen Rhodiumgehalten ein im Vergleich zur EMP-Analyse höherer Rhodiumgehalt.

### E.3 Phasenanalyse der bei 1050 °C getemperten Proben

In Tab.39 sind die Meßergebnisse der bei 1050 °C getemperten Proben aufgelistet.

Tab.39: Phasenanalyse der bei 1050 °C getemperten Proben

T = 1050°C	Phasenanalyse mit		
	Elektronenstrahlmikrosonde (EMPA)		Röntgenbeugung (XRD)
Probe	Phase	Elementzusammensetzung [At.-%] Standardabweichung [At.-%]	Gitterkonstanten [Å] Reflexlagen [°2θ]
18 tf	α <sub>1</sub>	Pd = 43.5 ± 0.4 Rh = 55.2 ± 0.5 Te = 0.3 ± 0.1 O = 1.0 ± 0.4	a = 3.84 Å, anhand (111)-Reflex
	α <sub>2</sub>	Pd = 79.4 ± 0.2 Rh = 12.8 ± 0.4 Te = 6.7 ± 0.1 O = 1.1 ± 0.3	a = 3.907(2) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 31 (0.033, 5)
	Liquid	Pd = 73.6 ± 0.4 Rh = 1.4 ± 0.1 Te = 24.2 ± 0.2 O = 0.8 ± 0.2	-
19 tf	α <sub>2</sub>	Pd = 78.6 ± 0.5 Rh = 12.9 ± 0.3 Te = 6.9 ± 0.1 O = 1.7 ± 0.6	a = 3.935(2) Å, fcc-Typ, FOM(4) = 23 (0.043, 4)
	Liquid	Pd = 72.1 ± 0.6 Rh = 1.3 ± 0.1 Te = 24.2 ± 0.2 O = 2.4 ± 0.6	-
20 tf	α <sub>1</sub>	Pd = 43.6 ± 0.5 Rh = 55.3 ± 0.6 Te = 0.3 ± 0.1 O = 0.8 ± 0.3	a = 3.844(1) Å, fcc-Typ, FOM (2) = 40 (0.012, 4)
	α <sub>2</sub>	Pd = 79.0 ± 0.2 Rh = 13.0 ± 0.2 Te = 6.9 ± 0.1 O = 1.2 ± 0.3	a = 3.908(2) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 37 (0.027, 5)
	Liquid	Pd = 72.2 ± 1.3 Rh = 1.8 ± 0.4 Te = 25.2 ± 1.0 O = 2.5 ± 0.3	-
	Oxid Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 16-311)
23 tf	α <sub>1</sub>	Pd = 43.0 ± 1.0 Rh = 52.9 ± 1.9 Te = 0.3 ± 0.1 O = 3.8 ± 2.5	a = 3.8437(3) Å, fcc-Typ, FOM (5) = 171 (0.006, 5)

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)



	$\alpha_2$	Pd = $81.0 \pm 0.4$ Rh = $5.5 \pm 0.8$ Te = $11.3 \pm 0.8$ O = $2.2 \pm 0.6$	a = $3.963(3) \text{ \AA}$ , fcc-Typ, FOM (2) = 16 (0.043, 3)
	Liquid	Pd = $72.4 \pm 1.1$ Rh = $1.5 \pm 0.1$ Te = $23.9 \pm 0.5$ O = $2.3 \pm 1.3$	-
<b>24 tf</b>	$\alpha_1$	Pd = $49.8 \pm 0.9$ Rh = $47.9 \pm 1.1$ Te = $0.6 \pm 0.1$ O = $1.8 \pm 0.3$	a = $3.856(1) \text{ \AA}$ , fcc-Typ, FOM (5) = 38 (0.026, 5)
	$\alpha_2$	Pd = $79.4 \pm 0.6$ Rh = $0.7 \pm 0.2$ Te = $18.0 \pm 0.3$ O = $2.0 \pm 0.9$	a = $3.904(5) \text{ \AA}$ , fcc-Typ, FOM (4) = 15 (0.068, 4)
	Liquid	Pd = $70.8 \pm 0.6$ Rh = $1.9 \pm 0.2$ Te = $25.9 \pm 0.3$ O = $1.4 \pm 0.5$	-
<b>30 tf</b>	$\alpha_1$	Pd = $13.4 \pm 0.2$ Rh = $81.6 \pm 0.7$ Te = $0.3 \pm 0.1$ O = $5.0 \pm 0.7$	a = $3.815(2) \text{ \AA}$ , fcc-Typ, FOM(5) = 35 (0.029, 5)
	Liquid	Pd = $71.6 \pm 1.0$ Rh = $1.4 \pm 0.1$ Te = $24.3 \pm 0.3$ O = $2.7 \pm 1.1$	-
	Ungleich- gewichts- phase	Pd = $78.7 \pm 0.5$ Rh = $0.7 \pm 0.5$ Te = $18.7 \pm 0.3$ O = $1.8 \pm 0.7$	-
<b>31 tf</b>	$\alpha_1$	Pd = $5.9 \pm 2.3$ Rh = $89.0 \pm 1.3$ Te = $0.2 \pm 0.1$ O = $4.9 \pm 1.2$	a = $3.807(2) \text{ \AA}$ , fcc-Typ, FOM(4) = 41 (0.025, 4)
	Liquid	Pd = $66.4 \pm 0.5$ Rh = $5.6 \pm 0.3$ Te = $26.9 \pm 0.3$ O = $1.1 \pm 0.3$	Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> , 21 Reflexe, diese Arbeit
	(EM) <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> - Einspreng- linge in der Matrix	Pd = $24.9 \pm 1.6$ Rh = $34.3 \pm 1.3$ Te = $40.4 \pm 0.4$ O = $0.4 \pm 0.2$	
<b>60 tf</b>	$\alpha_1$	Pd = $37.4 \pm 1.1$ Rh = $62.3 \pm 1.1$ Te = $0.3 \pm 0.1$	a = $3.841(5) \text{ \AA}$ , fcc-Typ  FOM(2) = 14 (0.036,4)
	$\alpha_2$	Pd = $82.9 \pm 0.5$ Rh = $8.5 \pm 1.3$ Te = $8.6 \pm 0.8$	a = $3.94 \text{ \AA}$ , anhand (111)- Reflex

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

	Liquid	Pd = 77.4 ± 0.5 Rh = 1.3 ± 0.2 Te = 21.3 ± 0.4	stärkster Reflex von Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub>
	Eutektikum α <sub>2</sub> '	Pd = 82.2 ± 1.0 Rh = 1.2 ± 0.9 Te = 16.6 ± 0.1	-
<b>61 tf</b>	α <sub>1</sub>	Pd = 47.6 ± 0.9 Rh = 51.8 ± 0.9 Te = 0.6 ± 0.1	a = 3.84 Å, anhand (111)-Reflex
	α <sub>2</sub>	Pd = 79.4 ± 0.2 Rh = 15.0 ± 0.2 Te = 5.6 ± 0.1	a = 3.91 Å, fcc-Typ, keine Konvergenz bei der Verfeinerungsrechnung
<b>62 tf</b>	α <sub>2</sub>	Pd = 85.7 ± 0.1 Rh = 6.2 ± 0.04 Te = 8.1 ± 0.06	a = 3.99 Å, anhand (111)-Reflex
	Liquid	Pd = 78.0 ± 0.4 Rh = 0.8 ± 0.1 Te = 21.2 ± 0.4	-
	Eutektikum α <sub>2</sub> '	Pd = 82.5 ± 0.8 Rh = 0.9 ± 0.6 Te = 16.7 ± 0.2	a = 3.95 Å, anhand (111)-Reflex
<b>60 tf (O)</b> nach Oxidation	α <sub>1</sub> (Kornmitte)	Pd = 48.9 ± 0.8 Rh = 44.2 ± 0.7 Te = 6.9 ± 0.6	-
	α <sub>1</sub> (Kornrand)	Pd = 26.1 ± 7.3 Rh = 71.3 ± 7.6 Te = 2.6 ± 1.0	a = 3.817(1) Å, fcc-Typ
	α <sub>2</sub>	Pd = 85.1 ± 0.3 Rh = 1.7 ± 0.2 Te = 13.2 ± 0.2	a = 3.98 Å, keine Konvergenz
	Liquid	Pd = 82.3 ± 0.3 Rh = 0.43 ± 0.2 Te = 17.2 ± 0.1	-
	Oxid Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd = 0.0 Rh = 43.1 ± 0.5 O = 56.9 ± 0.6	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 16-311)
<b>61 tf (O)</b> nach Oxidation	α <sub>1</sub>	Pd = 68.7 ± 4.5 Rh = 25.4 ± 1.1 Te = 3.5 ± 1.4 O = 2.4 ± 2.1	a = 3.842(1) Å, fcc-Typ
	α <sub>2</sub>	Pd = 76.5 ± 1.2 Rh = 20.2 ± 1.5 Te = 3.4 ± 0.4 O = 0.0	a = 3.905(1) Å, fcc-Typ
<b>62 tf (O)</b> nach Oxidation	α <sub>1</sub>	Pd = 85.2 ± 0.5 Rh = 4.6 ± 0.6 Te = 10.1 ± 0.5 O = 0.0	-
	Liquid	Pd = 81.8 ± 0.5 Rh = 0.6 ± 0.2 Te = 17.6 ± 0.5 O = 0.0	-

Die Analysendaten der  $\alpha_1$ -Phasen mittels EMPA und XRD sind in Abb.102 aufgetragen.

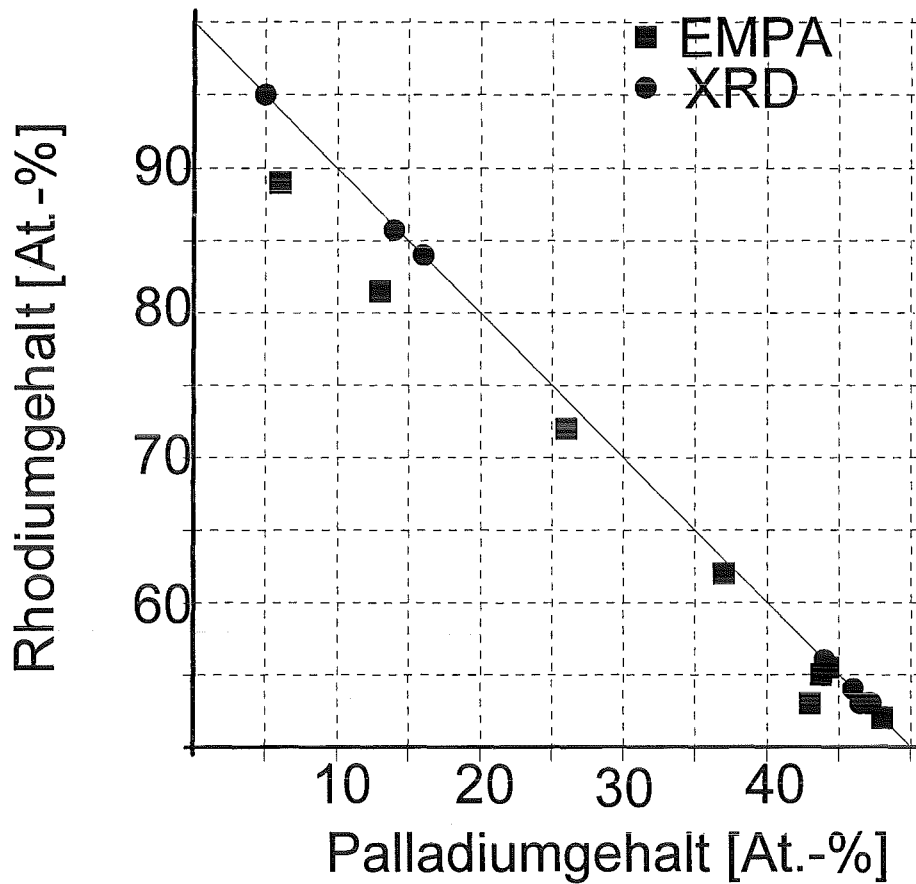


Abb.102: EMPA und XRD der bei 1050 °C getemperten  $\alpha_1$ -Phasen im Vergleich

Bei geringen Rhodiumgehalten ist die Übereinstimmung zwischen den Daten beider Meßmethoden zufriedenstellend. Bei Rhodiumgehalten von > 70 At.-% verfälschen Einschlüsse von oxidischer Fremdphase ( $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ) die Elementbestimmung. Die Unterschiede beider Methoden sind hier signifikant.

## E.4 Phasenanalyse der bei 1000 °C getemperten Proben

In Tab.40 sind die Meßergebnisse der bei 1000 °C getemperten Proben aufgelistet.

Tab.40: Phasenanalyse der bei 1000 °C getemperten Proben

T = 1000°C	Phasenanalyse mit		
	Elektronenstrahlmikrosonde (EMPA)		Röntgenbeugung (XRD)
Probe	Phase	Elementzusammensetzung [At.-%] Standardabweichung [At.-%]	Gitterkonstanten [Å] Reflexlagen [°2θ]
9 t	α <sub>1</sub>	Pd = 4.8 ± 0.1 Rh = 92.7 ± 2.1 Te = 0.04 ± 0.04 O = 2.5 ± 2.2	a = 3.807(1) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 45 (0.022, 5)
	Liquid	Pd = 69.4 ± 0.1 Rh = 2.7 ± 0.2 Te = 27.9 ± 0.2	Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> , stärkster Reflex  (diese Arbeit)
	Oxid Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 16-311)
10 t	α <sub>1</sub>	Pd = 6.2 ± 0.3 Rh = 93.6 ± 0.5 Te = 0.2 ± 0.1	a = 3.8056(4) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 134 (0.007, 5)
	Liquid	Pd = 71.4 ± 0.1 Rh = 2.1 ± 0.1 Te = 26.5 ± 0.1	Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> , stärkster Reflex, (diese Arbeit)
11 t	α <sub>1</sub>	Pd = 27.8 ± 0.3 Rh = 72.1 ± 0.3 Te = 0.07 ± 0.07	a = 3.824(1) Å, fcc-Typ, FOM(4) = 45 (0.022, 4)
	α <sub>2</sub>	Pd = 82.2 ± 0.3 Rh = 7.6 ± 0.2 Te = 9.5 ± 0.2 O = 0.7 ± 0.6	a = 3.923(2) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 25 (0.040, 5)
	Liquid	Pd = 73.6 ± 0.9 Rh = 1.7 ± 1.2 Te = 24.6 ± 0.4	-
12 t	α <sub>1</sub>	Pd = 28.6 ± 0.4 Rh = 70.9 ± 0.5 Te = 0.04 ± 0.04 O = 0.4 ± 0.3	a = 3.827(2) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 25 (0.040, 5)
	α <sub>2</sub>	Pd = 80.3 ± 0.4 Rh = 10.6 ± 0.2 Te = 8.2 ± 0.1 O = 0.9 ± 0.3	a = 3.931(4) Å, fcc-Typ, FOM(4) = 18 (0.055, 4)
	Liquid	Pd = 74.2 ± 1.5 Rh = 1.7 ± 0.6 Te = 23.3 ± 1.5 O = 0.8 ± 0.3	-

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

13 t	$\alpha_1$	Pd = $40.0 \pm 1.6$ Rh = $58.9 \pm 1.9$ Te = $0.4 \pm 0.2$ O = $0.7 \pm 0.2$	a = $3.837(1)$ Å, fcc-Typ, FOM(4) = 87 (0.011, 4)
	$\alpha_2$	Pd = $77.8 \pm 0.3$ Rh = $15.6 \pm 0.1$ Te = $0.6 \pm 0.1$ O = $1.1 \pm 0.3$	a = $3.908(1)$ Å, fcc-Typ, FOM(5) = 89 (0.011, 5)
23 t	$\alpha_1$	Pd = $27.9 \pm 0.5$ Rh = $69.0 \pm 0.6$ Te = $0.06 \pm 0.1$ O = $3.1 \pm 1.1$	a = $3.828(1)$ Å, fcc-Typ, FOM(5) = 143 (0.007, 5)
	$\alpha_2$	Pd = $78.1 \pm 0.8$ Rh = $7.7 \pm 0.1$ Te = $8.9 \pm 0.4$ O = $5.3 \pm 1.0$	a = $3.951(3)$ Å, fcc-Typ, FOM(3) = 15 (0.066, 3)
	Liquid	Pd = $70.3 \pm 1.5$ Rh = $1.3 \pm 0.1$ Te = $23.4 \pm 0.6$ O = $5.0 \pm 2.1$	-
	Oxid Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 16-311)
24 t	$\alpha_1$	Pd = $30.7 \pm 2.2$ Rh = $60.4 \pm 0.4$ Te = $0.1 \pm 0.1$ O = $8.9 \pm 2.4$	a = $3.832(1)$ Å, fcc-Typ, FOM(5) = 50 (0.020, 5)
	$\alpha_2$	Pd = $75.1 \pm 0.7$ Rh = $8.5 \pm 0.3$ Te = $7.7 \pm 0.1$ O = $8.6 \pm 0.7$	a = $3.922(2)$ Å, fcc-Typ, FOM(5) = 29 (0.035, 5)
	Oxid Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd = $0.2 \pm 0.2$ Rh = $44.3 \pm 0.5$ O = $55.6 \pm 1.0$	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 16-311)
26 t	$\alpha_2$	Pd = $83.9 \pm 0.9$ Rh = $0.9 \pm 0.2$ Te = $12.9 \pm 0.9$ O = $2.4 \pm 0.2$	a = $3.961(2)$ Å, fcc-Typ, FOM(4) = 23 (0.044, 4)
	Liquid	Pd = $71.1 \pm 0.4$ Rh = $0.5 \pm 0.1$ Te = $26.4 \pm 0.2$ O = $2.0 \pm 0.4$	Pd <sub>3</sub> Te, starke Reflexe (ICDD 11-451)
	Oxid Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 16-311)
35 t	$\alpha_2$	Pd = $85.8 \pm 0.3$ Rh = $3.4 \pm 0.6$ Te = $10.9 \pm 0.9$	a = $3.930(6)$ Å, fcc-Typ, FOM(5) = 56 (0.018, 5)
	Liquid	Pd = $76.5 \pm 1.9$ Rh = $1.0 \pm 0.2$ Te = $22.5 \pm 1.7$	-

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

	Pd <sub>17</sub> Te <sub>4</sub> , eutekt. Phase	Pd = 79.4 ± 4.1 Rh = 1.0 ± 0.1 Te = 19.6 ± 4.0	-
36 t	α <sub>2</sub>	Pd = 85.1 ± 0.4 Rh = 10.1 ± 0.3 Te = 4.8 ± 0.1	a = 3.9089(9) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 65 (0.015, 5)
37 t	α <sub>2</sub>	Pd = 89.6 ± 0.2 Rh = 5.3 ± 0.1 Te = 5.1 ± 0.1	a = 3.9047(9) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 65 (0.015, 5)

Die Analysendaten der α<sub>1</sub>-Phasen mittels EMPA und XRD werden in Abb.103 aufgetragen.

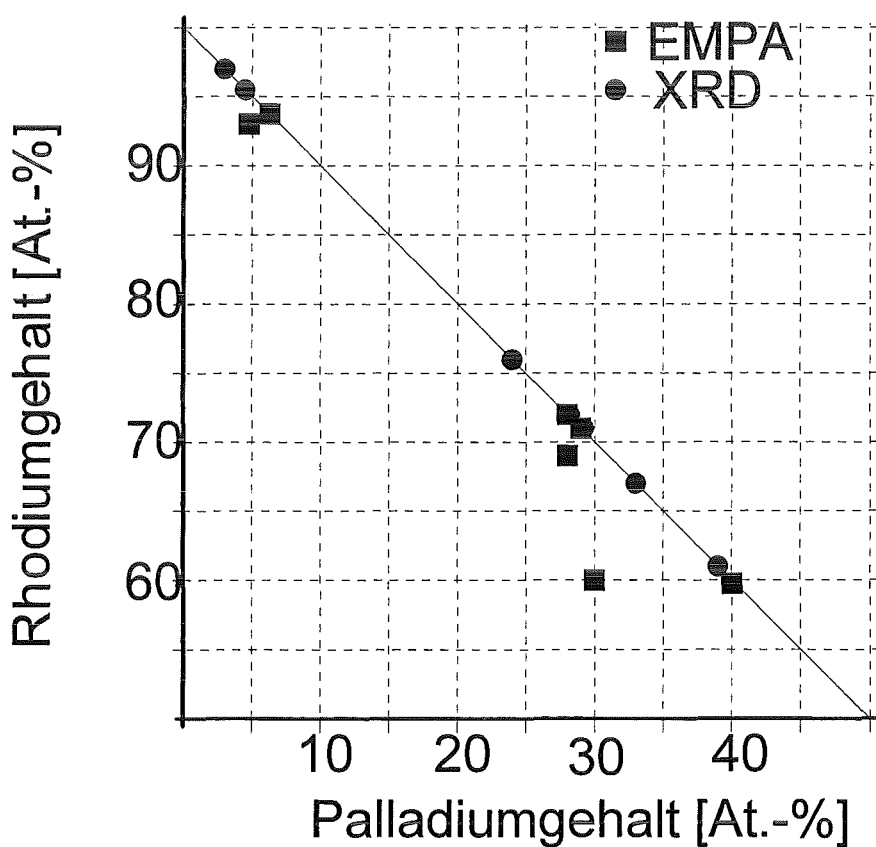


Abb.103: EMPA und XRD der bei 1000 °C getemperten α<sub>1</sub>-Phasen im Vergleich

Bei den α<sub>1</sub>-Phasen ohne Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Einsprenglinge ist die Übereinstimmung der Analysendaten beider Methoden gut.

## E.5 Phasenanalyse der bei 950 °C getemperten Proben

In Tab.41 sind die Analysendaten der bei 950 °C getemperten Proben aufgelistet.

Tab.41: Phasenanalyse der bei 950 °C getemperten Proben

T = 950°C		Phasenanalyse mit	
		Elektronenstrahlmikrosonde (EMPA)	Röntgenbeugung (XRD)
Probe	Phase	Elementzusammensetzung [At.-%] Standardabweichung [At.-%]	Gitterkonstanten [Å] Reflexlagen [°2θ]
14 nf	$\alpha_1$	Pd = $3.4 \pm 0.1$ Rh = $88.2 \pm 1.7$ Te = $0.04 \pm 0.1$ O = $8.3 \pm 1.7$	a = 3.803(1) Å, fcc-Typ, FOM (5) = 60 (0.017, 5)
	Liquid	Pd = $65.6 \pm 0.7$ Rh = $3.8 \pm 0.1$ Te = $26.4 \pm 0.2$ O = $4.3 \pm 1$	Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> , starke Reflexe, (diese Arbeit)
	Oxid Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd = $0.01 \pm 0.1$ Rh = $35.8 \pm 0.5$ O = $64.1 \pm 1.0$	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 16-311)
15 nf	$\alpha_1$	Pd = $5.7 \pm 0.5$ Rh = $94.1 \pm 0.6$ Te = $0.2 \pm 0.1$	a = 3.8186(7) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 68 (0.015, 5)
	$\alpha_2$	Pd = $84.6 \pm 0.4$ Rh = $5.7 \pm 0.1$ Te = $9.8 \pm 0.4$	a = 3.932(4) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 16 (0.062, 5)
	Oxid Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 16-311)
16 nf	$\alpha_1$	Pd = $31.2 \pm 0.5$ Rh = $68.6 \pm 0.5$ Te = $0.2 \pm 0.1$	a = 3.833(1) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 38 (0.026, 5)
	$\alpha_2$	Pd = $82.8 \pm 0.5$ Rh = $11.3 \pm 0.3$ Te = $5.9 \pm 0.2$	a = 3.905(1) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 42 (0.024, 5)
17 nf	$\alpha_1$	Pd = $19.6 \pm 0.1$ Rh = $79.8 \pm 0.2$ Te = $0.02 \pm 0.1$	a = 3.8186(3) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 208 (0.005, 5)
	$\alpha_2$	Pd = $81.9 \pm 0.6$ Rh = $5.9 \pm 0.5$ Te = $10.7 \pm 0.2$	a = 3.941(3) Å, fcc-Typ, FOM(3) = 35 (0.029, 3)
	Liquid	Pd = $73.2 \pm 0.6$ Rh = $1.2 \pm 0.1$ Te = $24.5 \pm 0.3$ O = $1.1 \pm 0.3$	-
21 nf	$\alpha_1$	Pd = 0.0 Rh = $99.9 \pm 0.1$ Te = $0.1 \pm 0.1$	a = 3.807(2) Å, fcc-Typ, FOM(3) = 53 (0.019, 3)

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

	Liquid	Pd = $69.3 \pm 0.5$ Rh = $6.1 \pm 0.5$ Te = $24.6 \pm 0.3$	Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> , starke Reflexe, (diese Arbeit)
	Oxid Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 16-311)
<b>22 nf</b>	EM <sub>3</sub> Te <sub>2</sub>	Pd = $29.6 \pm 0.6$ Rh = $31.0 \pm 0.5$ Te = $39.4 \pm 0.3$	(Rh,Pd) <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> , CmCm-Typ, (siehe ICDD 19-1057)
	Liquid	Pd = $62.0 \pm 4.1$ Rh = $11.3 \pm 2.4$ Te = $26.8 \pm 1.8$	Pd <sub>20</sub> Te <sub>7</sub> , starke Reflexe, (diese Arbeit)
			Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 16-311)
<b>67 nf</b>	$\alpha_1$	Pd = 0.0 Rh = $99.8 \pm 0.1$ Te = $0.2 \pm 0.1$	a = 3.801(1) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 57 (0.018, 5)
	EM <sub>3</sub> Te <sub>2</sub>	Pd = $18.3 \pm 0.9$ Rh = $41.9 \pm 0.8$ Te = $39.8 \pm 0.2$	keine Reflexe
	Liquid	Pd = $51.0 \pm 0.5$ Rh = $21.6 \pm 0.5$ Te = $27.4 \pm 0.3$	-
<b>68 nf</b>	$\alpha_1$	Pd = 0.0 Rh = $99.8 \pm 0.1$ Te = $0.2 \pm 0.1$	a = 3.8034(3) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 151 (0.007, 5)
	EM <sub>3</sub> Te <sub>2</sub>	Pd = $25.2 \pm 0.4$ Rh = $35.4 \pm 0.6$ Te = $39.4 \pm 0.3$	keine Reflexe
	Liquid	Pd = $60.2 \pm 1.5$ Rh = $13.5 \pm 1.2$ Te = $26.3 \pm 0.6$	Pd <sub>3</sub> Te, stärkster Reflex, (ICDD 11451)
<b>69 nf</b>	$\alpha_1$	Pd = 0.0 Rh = $99.2 \pm 0.2$ Te = $0.8 \pm 0.2$	a = 3.0284(5) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 108 (0.009, 5)
	EM <sub>3</sub> Te <sub>2</sub>	Pd = $16.9 \pm 0.6$ Rh = $42.9 \pm 0.4$ Te = $40.2 \pm 0.2$	(Rh, Pd) <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> , CmCm-Typ, a = 3.695(3) Å b = 12.53(6) Å c = 7.70(1) Å

Die Analysendaten der  $\alpha_1$ -Phasen mittels EMPA und XRD sind in Abb.104 aufgetragen.



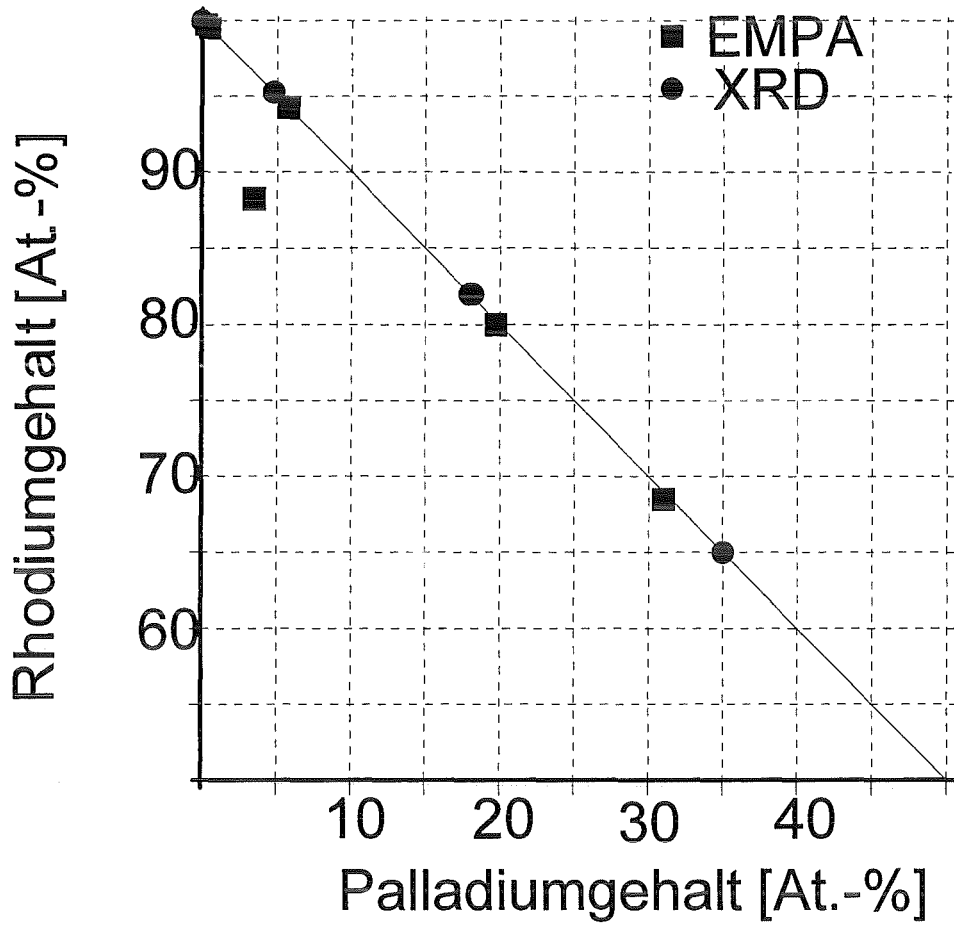


Abb.104: EMPA und XRD der bei 950 °C getemperten  $\alpha_1$ -Phasen im Vergleich

Die Analysendaten der Methoden stimmen bei hohen Rhodiumgehalten gut überein. Zu geringeren Rhodiumgehalten hin werden Unterschiede deutlich.

## E.6 Phasenanalyse der bei 900 °C getemperten Proben

In Tab.42 sind die Analysendaten der bei 900 °C getemperten Proben aufgelistet.

Tab.42: Phasenanalyse der bei 900 °C getemperten Proben

T = 900°C	Phasenanalyse mit		
	Elektronenstrahlmikrosonde (EMPA)		Röntgenbeugung (XRD)
Probe	Phase	Elementzusammensetzung [At.-%] Standardabweichung [At.-%]	Gitterkonstanten [Å] Reflexlagen [°2θ]
38 n	$\alpha_1$	Pd = 0.0 Rh = 99.8 ± 0.1 Te = 0.03 ± 0.1	a = 3.804(1) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 84 (0.012, 5)
	EM <sub>3</sub> Te <sub>2</sub>	Pd = 11.3 ± 2.2 Rh = 49.1 ± 2.1 Te = 39.7 ± 1.1	(Rh, Pd) <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> , lbam-Typ, a = 6.370(9) Å b = 10.83(3) Å c = 5.3404(9) Å
39 n	$\alpha_1$	Pd = 12.7 ± 3.6 Rh = 87.3 ± 3.5 Te = 0.1 ± 0.1	a = 3.825(1) Å, fcc-Typ, FOM(3) = 100 (0.010, 3)
	$\alpha_2$	Pd = 85.2 ± 0.5 Rh = 9.0 ± 0.4 Te = 5.8 ± 0.2	a = 3.917(2) Å, fcc-Typ, FOM(3) = 55 (0.018, 3)
40 n	$\alpha_1$	Pd = 12.5 ± 0.2 Rh = 77.6 ± 0.6 Te = 0.8 ± 0.2 O = 9.1 ± 0.1	a = 3.8138(4) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 83 (0.012, 5)
	$\alpha_2$	Pd = 84.4 ± 0.2 Rh = 4.1 ± 0.1 Te = 11.6 ± 0.1	a = 3.954 (2) Å, fcc-Typ, FOM(4) = 20 (0.049, 4)
	Liquid	Pd = 75.4 ± 1.1 Rh = 1.4 ± 0.2 Te = 23.3 ± 1.0	-
41 n	$\alpha_1$	Pd = 29.3 ± 1.0 Rh = 70.7 ± 1.1 Te = 0.05 ± 0.1	a = 3.828(1) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 48 (0.021, 5)
	$\alpha_2$	Pd = 84.8 ± 0.2 Rh = 9.5 ± 0.2 Te = 5.6 ± 0.1	a = 3.907(1) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 89 (0.011, 5)
42 n	$\alpha_1$	Pd = 22.3 ± 0.6 Rh = 77.6 ± 0.6 Te = 0.2 ± 0.2	a = 3.833(1) Å, fcc-Typ, FOM(4) = 92 (0.011, 4)
	$\alpha_2$	Pd = 84.1 ± 0.4 Rh = 10.5 ± 0.3 Te = 5.4 ± 0.1	a = 3.903(2) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 32 (0.031, 5)
43 n	$\alpha_2$	Pd = 85.6 ± 0.2 Rh = 9.6 ± 0.1 Te = 4.7 ± 0.2	a = 3.902(1) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 47, (0.021, 5)

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

44 n	$\alpha_2$	Pd = $94.8 \pm 0.2$ Rh = $0.9 \pm 0.2$ Te = $4.4 \pm 0.1$	a = 3.908(2) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 27 (0.037, 5)
	Oxid PdRhO <sub>2</sub>	Pd = $13.6 \pm 0.8$ Rh = $18.2 \pm 0.9$ Te = 66.7 (abgeschätzt)	RhPdO <sub>2</sub> (ICDD 27-1325)
	Oxid Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 16-311)
52 n	$\alpha_1$	Pd = $17.0 \pm 0.9$ Rh = $82.9 \pm 0.8$ Te = $0.12 \pm 0.1$	keine Reflexe
	$\alpha_2$	Pd = $86.7 \pm 0.9$ Rh = $4.6 \pm 0.9$ Te = $8.7 \pm 0.3$	a = 3.933(1) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 38, (0.026, 5)
70 n	$\alpha_1$	Pd = 0.0 Rh = $99.8 \pm 0.1$ Te = $0.2 \pm 0.1$	a = 3.80 Å, anhand (111)-Reflex
	EM <sub>3</sub> Te <sub>2</sub>	Pd = $22.7 \pm 0.3$ Rh = $37.8 \pm 0.3$ Te = $39.5 \pm 0.1$	(Rh, Pd) <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> , Ibam-Typ, a = 6.367(1) Å b = 10.879(4) Å c = 5.3540(2) Å (Rh, Pd) <sub>3</sub> Te, CmCm-Typ (siehe ICDD 19-1057)
	Liquid	Pd = $57.8 \pm 1.1$ Rh = $15.6 \pm 0.5$ Te = $26.5 \pm 0.8$	-
71 n	$\alpha_1$	Pd = $1.3 \pm 0.4$ Rh = $98.6 \pm 0.4$ Te = $0.1 \pm 0.03$	a = 3.806(1) Å, fcc-Typ, FOM(4) = 50 (0.020, 4)
	Liquid	Pd = $72.5 \pm 0.2$ Rh = $3.9 \pm 0.3$ Te = $23.7 \pm 0.1$	-
	EM <sub>3</sub> Te <sub>2</sub>	-	(Rh, Pd) <sub>3</sub> Te, CmCm-Typ (siehe ICDD 19-1057)
72 n	EMTe <sub>1+x</sub>	Pd = $3.1 \pm 0.4$ Rh = $44.5 \pm 0.2$ Te = $52.4 \pm 0.3$	RhTe (ICDD 7-54)
	EM <sub>3</sub> Te <sub>2</sub>	Pd = $23.3 \pm 2.2$ Rh = $37.0 \pm 2.0$ Te = $39.6 \pm 0.3$	(Rh, Pd) <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> , Ibam-Typ, a = 6.375(3) Å b = 10.863(9) Å c = 5.2867(3) Å

Die Analysendaten der  $\alpha_1$ -Phasen mittels EMPA und XRD sind in Abb.105 aufgetragen

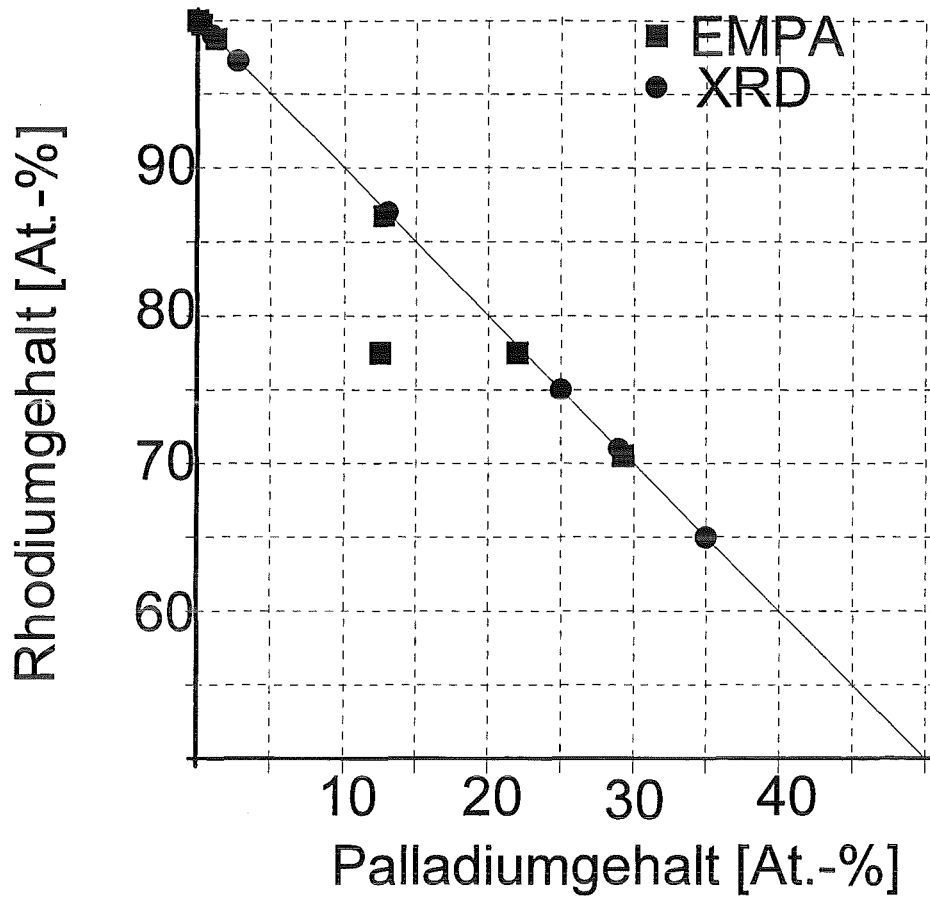


Abb.105: EMPA und XRD der bei 900 °C getemperten  $\alpha_1$ -Phasen im Vergleich

Die Analysendaten der Methoden stimmen bei hohen Rhodiumgehalten gut überein. Zu geringeren Rhodiumgehalten hin werden Unterschiede bei Anwesenheit von oxidischer Fremdphase deutlich.

## E.7 Phasenanalyse der bei 750 °C getemperten Proben

In Tab.43 sind die Analysendaten der bei 750 °C getemperten Proben aufgelistet.

Tab.43: Phasenanalyse der bei 750 °C getemperten Proben

T = 750°C		Phasenanalyse mit	
	Elektronenstrahlmikrosonde (EMPA)		Röntgenbeugung (XRD)
Probe	Phase	Elementzusammensetzung [At.-%] Standardabweichung [At.-%]	Gitterkonstanten [Å] Reflexlagen [°2θ]
1 sf	$\alpha_1$	Pd = 38.5 ± 1.1 Rh = 61.2 ± 1.1 Te = 0.2 ± 0.1	a = 3.825(2) Å, fcc-Typ, FOM(4) = 42 (0.024, 4)
	$\alpha_2$	Pd = 84.4 ± 3.0 Rh = 9.5 ± 3.1 Te = 6.1 ± 0.3	a = 3.901(5) Å, fcc-Typ, FOM(4) = 7 (0.152, 4)
2 sf	$\alpha_1$	Pd = 21.6 ± 0.8 Rh = 77.5 ± 0.7 Te = 1.0 ± 0.3	a = 3.808(1) Å, fcc-Typ, FOM(4) = 75 (0.013, 4)
	$\alpha_2$	Pd = 81.0 ± 2.3 Rh = 5.5 ± 2.8 Te = 13.5 ± 0.5	a = 3.95 Å, anhand (111)-Reflex
	Rh (Edukt)	-	Rhodium (ICDD 5-685)
3 sf	$\alpha_1$	Pd = 30.0 ± 0.4 Rh = 68.5 ± 0.6 Te = 1.5 ± 0.2	a = 3.819(2) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 21 (0.047, 5)
	$\alpha_2$	Pd = 84.5 ± 0.4 Rh = 3.9 ± 0.4 Te = 11.6 ± 0.1	a = 3.941(5) Å, fcc-Typ, FOM(4) = 8 (0.119, 4)
4 sf	$\alpha_1$	Pd = 24.6 ± 0.3 Rh = 70.6 ± 0.5 Te = 4.8 ± 0.2	a = 3.821(3) Å, fcc-Typ, FOM(4) = 15 (0.067, 4)
	$\alpha_2$	Pd = 88.1 ± 0.2 Rh = 5.4 ± 0.2 Te = 6.5 ± 0.1	a = 3.914(3) Å, fcc-Typ, FOM(4) = 16 (0.064, 4)
5 sf	$\alpha_1$	Pd = 0.8 ± 0.1 Rh = 99.1 ± 0.1 Te = 0.1 ± 0.1	a = 3.805(4) Å, fcc-Typ, FOM(4) = 12 (0.086, 4)
	Liquid	Pd = 57.5 ± 2.3 Rh = 14.4 ± 1.4 Te = 28.2 ± 1.0	-
6 sf	$\alpha_1$	Pd = 13.6 ± 0.5 Rh = 85.6 ± 0.3 Te = 0.8 ± 0.3	a = 3.806(3) Å, fcc-Typ, FOM(4) = 13 (0.074, 4)
	EM <sub>17</sub> Te <sub>4</sub>	Pd = 80.3 ± 0.1 Rh = 0.5 ± 0.1 Te = 19.1 ± 0.1	-

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

<b>7 sf</b>	$\alpha_1$ (entmischt)	Pd = $13.2 \pm 1.3$ Rh = $85.4 \pm 1.3$ Te = $1.4 \pm 0.1$	-
	$\alpha_1$ (entmischt)	Pd = $22.7 \pm 2.5$ Rh = $74.8 \pm 2.4$ Te = $2.6 \pm 0.2$	-
	EM <sub>17</sub> Te <sub>4</sub>	Pd = $80.1 \pm 0.5$ Rh = $0.8 \pm 0.5$ Te = $19.1 \pm 0.1$	-
	$\alpha_2$	-	a = 3.991(4) Å, fcc-Typ, FOM(4) = 10 (0.101, 4)
<b>8 sf</b>	$\alpha_1$	Pd = $0.7 \pm 0.1$ Rh = $99.2 \pm 0.1$ Te = $0.1 \pm 0.1$	a = 3.85 Å, anhand (111)-Reflex
	EM <sub>3</sub> Te <sub>2</sub>	Pd = $20.9 \pm 0.7$ Rh = $38.0 \pm 0.6$ Te = $41.1 \pm 0.2$	-
	Liquid	Pd = $57.7 \pm 0.8$ Rh = $14.3 \pm 0.6$ Te = $28.0 \pm 0.8$	-
<b>45 sf</b>	$\alpha_1$ (entmischt)	Pd = $5.1 \pm 1.3$ Rh = $94.8 \pm 1.2$ Te = $0.1 \pm 0.1$	a = 3.808(2) Å, fcc-Typ, FOM(4) = 43 (0.023, 4)
	$\alpha_1$ (entmischt)	Pd = $15.7 \pm 2.7$ Rh = $83.8 \pm 3.0$ Te = $0.5 \pm 0.3$	-
	$\alpha_2$	-	a = 3.974 Å, anhand (111)-Reflex
	EM <sub>17</sub> Te <sub>4</sub>	Pd = $79.0 \pm 0.6$ Rh = $1.3 \pm 0.1$ Te = $19.8 \pm 0.7$	-
<b>46 sf</b>	$\alpha_1$	Pd = $5.4 \pm 0.9$ Rh = $94.4 \pm 0.9$ Te = $0.2 \pm 0.1$	a = 3.807(2) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 24 (0.041, 4)
	$\alpha_2$	Pd = $84.8 \pm 0.4$ Rh = $1.5 \pm 0.1$ Te = $13.7 \pm 0.4$	a = 3.967(7) Å, fcc-Typ, FOM(4) = 10 (0.104, 4)
	EM <sub>17</sub> Te <sub>4</sub>	Pd = $77.2 \pm 0.7$ Rh = $1.1 \pm 0.1$ Te = $21.8 \pm 0.7$	-
	EM <sub>17</sub> Te <sub>4</sub> (entmischt)	Pd = $75.4 \pm 1.8$ Rh = $3.8 \pm 1.4$ Te = $20.8 \pm 0.4$	-
	Oxid PdRhO <sub>2</sub>	-	PdRhO <sub>2</sub> (ICDD 27-1325)
<b>47 sf</b>	$\alpha_1$	Pd = $0.9 \pm 0.2$ Rh = $98.9 \pm 0.2$ Te = $0.2 \pm 0.1$	a = 3.8048(3), fcc-Typ, FOM(5) = 139 (0.007, 5)
(Fortsetzung auf der nächsten Seite)			

	EM <sub>3</sub> Te <sub>2</sub>	Pd = 17.7 ± 0.6 Rh = 47.1 ± 0.7 Te = 35.2 ± 0.4	(Rh,Pd) <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> , Ibam-Typ, a = 6.3669(6) Å b = 10.824(7) Å c = 5.3216(3) Å
	EM <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> (entmischt)	Pd = 18.6 ± 3.8 Rh = 39.1 ± 0.3 Te = 42.3 ± 3.5	-
	Liquid (Zwickel)	Pd = 54.1 ± 4.3 Rh = 18.6 ± 2.1 Te = 27.3 ± 2.2	-
48 sf	EMTe <sub>2</sub>	(Pd = 17.1) (Rh = 17.1) (Te = 66.7)	(Rh,Pd)Te <sub>2</sub> , RhTe <sub>2</sub> -Typ, a = 4.0022(3) Å c = 5.456(1) Å (siehe ICDD 7-8),
49 sf	α <sub>1</sub>	Pd = 5.2 ± 0.1 Rh = 94.6 ± 0.2 Te = 0.2 ± 0.07	a = 3.8067(4) Å, fcc-Typ, FOM(3) = 251 (0.004, 3)
	α <sub>1</sub> (Dendriten)	Pd = 37.32 ± 18.8 Rh = 57.0 ± 22.1 Te = 5.8 ± 3.4	-
	α <sub>2</sub>	Pd = 84.9 ± 0.1 Rh = 1.6 ± 0.1 Te = 13.6 ± 0.1	a = 3.966(2) Å, fcc-Typ, FOM(5) = 21 (0.048, 5)
	Liquid	Pd = 77.1 ± 0.2 Rh = 1.4 ± 0.2 Te = 21.5 ± 0.3	-
50 sf	α <sub>1</sub>	Pd = 2.3 ± 0.3 Rh = 97.5 ± 0.3 Te = 0.2 ± 0.1	a = 3.805 Å, anhand (111-Reflex)
	EM <sub>3</sub> Te	Pd = 72.8 ± 0.6 Rh = 3.1 ± 0.3 Te = 24.1 ± 0.4	(Rh,Pd) <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> , CmCm-Typ, a = 3.685(4) Å b = 12.4(2) Å c = 7.72(7) Å
51 sf	EM <sub>3</sub> Te <sub>2</sub>	Pd = 29.0 ± 1.0 Rh = 31.6 ± 0.8 Te = 39.5 ± 0.2	(Rh,Pd) <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> , Ibam-Typ, a = 6.365(1) Å b = 10.900(3) Å c = 5.3727(4) Å
	EM <sub>8</sub> Te <sub>3</sub> (Zwickel)	Pd = 71.8 ± 0.4 Rh = 0.3 ± 0.1 Te = 28.0 ± 0.4	-
63 sf	EMTe <sub>2</sub>	keine Analyse	(Rh,Pd)Te <sub>2</sub> , a = 3.9506(3) Å c = 5.361(1) Å
64 sf	EMTe <sub>2</sub>	keine Analyse	(Rh,Pd)Te <sub>2</sub> , a = 4.0276(3) Å c = 5.193(1) Å

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

65 sf	EM <sub>3</sub> Te <sub>2</sub>	keine Analyse	(Rh,Pd) <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> , Ibam-Typ, a = 6.367(1) Å b = 10.818(2) Å c = 5.322(1) Å (Rh,Pd) <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> , CmCm-Typ, a = 3.7079(3) Å b = 12.467(8) Å c = 7.736(3) Å
-------	---------------------------------	---------------	---

Die Analysendaten der  $\alpha_1$ -Phasen mittels EMPA und XRD sind in Abb.106 aufgetragen.

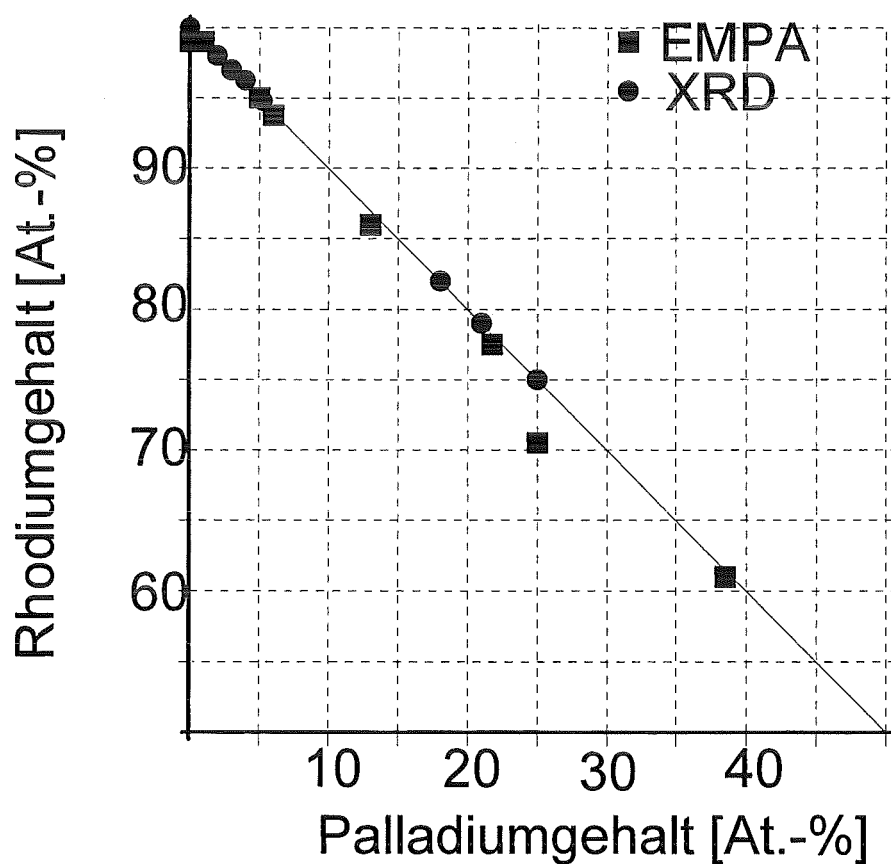


Abb.106: EMPA und XRD der bei 750 °C getemperten  $\alpha_1$ -Phasen im Vergleich

Die Analysendaten der Methoden stimmen bei hohen Rhodiumgehalten gut überein. Bei Rhodiumgehalten unter 90 At.-% sind die Unterschiede erheblich. Thermodynamische Ungleichgewichtslagen können hierfür verantwortlich gemacht werden.