

Thermodynamisch-kinetische Untersuchungen im Al–Cr–Fe System für ODS-Stahl-Analysen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
angenommene

DISSERTATION

von

M. Sc. Maximilian Rank

Tag der mündlichen Prüfung: 13.02.2020

Hauptreferent: Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert

Korreferentin: Prof. Dr. rer. nat. Britta Nestler

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum vom März 2016 bis Mai 2019 während meiner Tätigkeit am Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik (IAM–AWP) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT). An dieser Stelle gilt mein Dank all denjenigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert, meinem Doktorvater, für die Ermöglichung dieser Arbeit, die zahlreichen Diskussionen, die wohlwollende Begleitung und für diverse Möglichkeiten, meine Ergebnisse auf internationalen Konferenzen zu präsentieren.

Frau Prof. Dr. rer. nat. Britta Nestler für die Bereitschaft zur Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. Peter Franke für die Einarbeitung in die Thermo-Calc Software sowie für die Diskussion von Problemen, die bei der Verwendung entstanden. Weiterhin bedanken möchte ich mich für zahlreiche Korrekturen von Manuskripten und für seine kritische Hinterfragung von Ergebnissen.

Herrn Dr. Damian Cupid und Herrn Dr. Thomas Reichmann danke ich für die entgegenkommende Beantwortung zahlreicher Fragen, zu Beginn meiner Promotion.

Frau Dr. Petronela Gotcu-Freis für die konstruktive und aufmunternde Zusammenarbeit im Rahmen der Wärmekapazitätsmessungen sowie Herrn Dr. Jan Hoffmann für die wissenschaftliche Unterstützung bei EBSD-Messungen.

Bei Herrn Dr. Thomas Bergfeldt, Herrn Kolja Erbes und der gesamten Gruppe für chemische Analytik bedanke ich mich für die Durchführung von chemischen Untersuchungen und EPMA-Messungen sowie für die stets freundliche Diskussion von Ergebnissen.

Auch vom Stammpersonal in Labor und Sekretariat erhielt ich stets Unterstützung. Insbesondere sind hier Frau Schuler und Frau Howell zu nennen, ebenso Frau Judith Jung und Herr Christoph Gebert.

Für die finanzielle Unterstützung durch das kooperative Promotionskolleg „Gefügestrukturanalyse und Prozessbewertung II“ des Landes Baden-Württemberg bedanke ich mich. Hierbei möchte ich Herrn Fabian Altermann und Herrn Michael Kellner für die Organisation von zahlreichen Treffen danken. Bei Frau Dr. Anastasia August und Frau Claudia Hertweck-Maurer bedanke ich mich für die administrative Begleitung.

Herrn Dr. Ben Breitung vom INT bin ich dankbar für die Erlaubnis seine XRD-Geräte zu benutzen und Frau Uta Gerhards vom IMVT für die Durchführung einer Referenzmessung an der Mikrosonde.

Darüber hinaus gilt mein Dank den Herren Dr. Martin Palm und Dr. Frank Stein vom Max-Planck-Institut für Eisenforschung für die inspirierende Diskussion von experimentellen Problemstellungen während Seminaren und Konferenzen.

Weiterhin bedanken möchte ich mich bei meinen Kolleginnen und -kollegen am IAM–AWP für das freundliche Arbeitsklima und den angeregten Austausch. Hier sind insbesondere Frau Wenjiao Zhao, Frau Golnar Geramifard, Herr Ingo Markel, Herr Nicolas Mayer, Herr Joel Fels, Herr Seyedhossein Miran, Herr Christan Poltorak, Herr Fabian Seifried und Herr Stephan Beierle hervorzuheben sowie Herr Dr. Daijan Li und Herr Dr. Magnus Rohde zu nennen.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich seit jeher stets in allen Belangen unterstützen und mir den notwendigen Rückhalt geben.

Zu guter Letzt gilt mein Dank meiner Freundin, die mir immer eine mentale Stütze war und mich in den „schwierigen“ Phasen dieser Promotion ermutigte. Bedanken möchte ich mich für ihr aufgebrachtes Verständnis, vor allem in der Schlussphase dieser Promotion.

Kurzfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit experimentellen und theoretischen Untersuchungen von Al–Cr–Fe Legierungen mithilfe des CALPHAD-Ansatzes (engl. „Calculation of phase diagrams“). Das genannte ternäre System stellt ein Subsystem für technologisch relevante ODS-Stahl-Legierungen (engl. „Oxide dispersion strengthened“, ODS) dar, die durch ihre besonderen Eigenschaften als potentielle Kandidaten für den Einsatz in konventionellen und CO₂-freien Kraftwerken gehandelt werden. Ein wichtiger Baustein zur Einstellung dieser Eigenschaften ist die Kenntnis der heterogenen Phasengleichgewichte und der thermodynamischen Eigenschaften. Zugänglich sind diese über thermodynamische Datenbanken, in der die analytische freie Enthalpiefunktion für jede Phase hinterlegt ist. Damit können Phasendiagramme und thermodynamische Funktionen berechnet werden, wodurch diese Arbeit einen weiteren Beitrag zur Entwicklung von ODS-Legierungen darstellt.

Zur Entwicklung einer solchen ternären Datenbank erfolgt zunächst die Evaluation der zur Verfügung stehenden Literatur für das Al–Cr–Fe System, für die drei binären Subsysteme und für die reinen Elemente. Daraus werden Schlüsselexperimente abgeleitet, die für eine konsistente thermodynamische Modellierung und Optimierung erforderlich sind. Für unäre Systeme stellt sich heraus, dass die SGTE Cr-Beschreibung (engl. „Scientific Group Thermodata Europe“) Defizite aufweist, aber dennoch für diese Arbeit unabdingbar ist. Des Weiteren konnte ein Mangel an experimentellen Wärmekapazitätsdaten für das binäre Al–Fe System festgestellt werden, was in bisherigen Modellierungen zur Neumann-Kopp-Abschätzung mit SGTE-Daten führte. Um in einer neuen thermodynamischen Modellierung darauf nicht angewiesen zu sein, wird die Wärmekapazität der Phasen Al₂Fe, Al₅Fe₂ und Al₁₃Fe₄ über einen Temperaturbereich von 223 K – 1370 K mithilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. „Differential scanning calorimetry“, DSC) vermessen. Dabei werden drei Kalorimeter im kontinuierlichen Modus betrieben und eins im diskontinuierlichen Modus, womit der gesamte angegebene Temperaturbereich abgedeckt ist. Vorab werden die hergestellten Proben röntgen- und metallographisch auf ihre Phasenreinheit überprüft. Durch Wiederholungsmessungen, zwei Proben je Phase, mehrere Zyklen pro Messung und überlappende Temperaturbereiche werden die Messwerte verifiziert. Eine gute Übereinstimmung ist auch zwischen den beiden Methoden zu beobachten, wobei die diskontinuierliche Methode zu größeren Messunsicherheiten neigt. Die Ergebnisse bestätigen kürzlich veröffentlichte Messungen aus der Literatur auch

bei vergleichsweise hohen Temperaturen. Zusammen mit ausgewählten Literaturdaten werden die gemessenen Wärmekapazitäten benutzt, um eine neue thermodynamische Beschreibung für das Al–Fe System zu entwickeln. Die Neumann-Kopp Approximation konnte substituiert, die Homogenitätsbereiche von Al_2Fe , Al_5Fe_2 , $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ angepasst, invariante Temperaturen nachjustiert sowie das Modell für die Al_8M_5 ($\text{M}=\text{Cr},\text{Fe}$) Phase kompatibel mit dem Al–Cr System gestaltet werden. Aus dem Abgleich von berechneten Ergebnissen mit relevanten Messwerten kann schlussgefolgert werden, dass der resultierende Datensatz in der Lage ist, das Al–Fe Phasendiagramm, Mischungsenthalpien, Aktivitäten, Bildungsenthalpien und Wärmekapazitäten konsistent wiederzugeben.

Im Gegensatz zum Al–Fe System werden die binären Al–Cr und Fe–Cr Beschreibungen aus der Literatur übernommen, da diese die evaluierten Charakteristika und Messwerte hinreichend genau widerspiegeln. Ziel der experimentellen Untersuchung im ternären System ist es, Inkonsistenzen in der Literatur aufzuklären und gleichzeitig Daten zu generieren, die für die thermodynamische Modellierung und Optimierung genutzt werden können. Hierzu werden verschiedene Experimente realisiert. Diese umfassen die Untersuchung der A2/B2-Umwandlung im ternären System, die Studie von isothermen Schnitten sowie die Messung von Solidus- und Liquidustemperaturen. Aus der thermischen Analyse mittels DSC kann ein Abfall der A2/B2-Umwandlungstemperatur mit steigendem Cr-Gehalt bei gleichbleibendem Al-Gehalt festgestellt werden, wohingegen die B2/D0₃-Umwandlungstemperatur nahezu konstant bleibt. Die Messwertverifikation erfolgt über vereinzelte dilatometrische Messungen, die im Einklang mit DSC-Ergebnissen sind. Aus den mit Diffusionspaaren und gleichgewichtsgeglühten Proben studierten isothermen Schnitten, kann eine Löslichkeit von bis zu 22 At.% Fe in der AlCr_2 Phase abgeleitet werden. Zwischen beiden unabhängigen Methoden ist eine gute Übereinstimmung zu verzeichnen. Weiterhin fügen sich die gemessenen Konoden weitgehend in die vorhandenen Phasendiagramme aus der Literatur ein. Die Kombination von thermischer Analyse sowie röntgen- und metallographischen Methoden erlaubt die Konstruktion eines isoplethen Schnittes bei 52,5 At.% Al. Mittels Differenz-Thermoanalyse („engl. Differential thermal analysis“, DTA) von Proben im Cr-reichen Bereich des Gibbs'schen Phasendreiecks können vertrauenswürdige Solidus- und Liquidustemperaturen abgeleitet werden, die als Eingangsdaten für die Anpassung ternärer Interaktionsparameter Verwendung finden. Alle weiteren genannten Messwerte sowie relevante Literaturdaten, dienen der thermodynamischen Modellierung und Optimierung des Al–Cr–Fe Systems. Löslichkeiten von binären Phasen für die dritte Komponente werden modelliert nebst der kontinuierlichen Lösungsphase Al_8M_5 , die sich zwischen dem Al–Fe und Al–Cr System ausbildet. Zusätzlich

erfolgt die temperaturabhängige Implementierung der vier ternären Phasen ϵ , O_1 , H und D_3 in Form von stöchiometrischen Phasen. Ternäre Interaktionsparameter dienen in der B2-Struktur und der Schmelze zur Anpassung an experimentelle Ergebnisse.

Mithilfe des entwickelten Datensatzes werden sowohl isotherme und isoplethe Schnitte als auch eine Projektion der Liquidusfläche zum Datenabgleich mit Experimenten berechnet. Die Gegenüberstellung liefert zufriedenstellende Übereinstimmungen. Gleiches gilt für den direkten Vergleich von berechneten und gemessenen Liquidustemperaturen. Demnach spiegelt der entwickelte Datensatz die wichtigsten konstitutionellen Daten wider und baut auf der eigenen Modellierung des Al-Fe Systems auf.

Abstract

This work deals with experimental and theoretical investigations of Al–Cr–Fe alloys using the CALPHAD approach ("Calculation of phase diagrams"). The mentioned ternary system is a subsystem for technologically relevant ODS-alloys ("oxide dispersion strengthened"), which are considered to be used in conventional and CO₂-free power plants due to their unique properties. An important component for adjusting these properties is the knowledge of heterogeneous phase equilibriums and thermodynamic properties. These are accessible via thermodynamic databases, in which the analytical Gibbs energy function is stored for each phase. Thus, phase diagrams and thermodynamic functions can be calculated, which provides a further contribution to the development of ODS alloys.

For the development of such a ternary database the available literature for the Al–Cr–Fe system, for the three binary subsystems and for the pure elements must be evaluated. Based on the literature evaluation key experiments are derived which are required for a consistent thermodynamic modeling and optimization. For unary systems, it turns out that although the SGTE ("Scientific Group Thermodata Europe") Cr-description is not recommended, it is still indispensable for this work. Furthermore, a lack of heat capacity data for the binary Al–Fe system can be determined, which leads to the Neumann-Kopp approximation with SGTE data in previous thermodynamic assessments. Therefore, the heat capacity of the phases Al₂Fe, Al₅Fe₂ and Al₁₃Fe₄ is measured over a temperature range of 223 K – 1370 K using DSC ("differential scanning calorimetry"). Three calorimeters are used in the continuous mode and one in the discontinuous mode, covering the entire specified temperature range. In advance, the phase purity of arc-melted samples was checked by X-ray diffraction and metallography. Repeated measurements, two samples for each phase, several cycles per measurement and overlapping temperature ranges verify the results. A good agreement can also be observed between the two methods, however the discontinuous method exhibits larger scattering. Furthermore, the results confirm recently published measurements from the literature even at comparatively high temperatures. Together with selected literature data, the measured heat capacities are used to develop a new thermodynamic description for the Al–Fe system. The Neumann-Kopp approximation could be substituted, the homogeneity ranges of Al₂Fe, Al₅Fe₂, Al₁₃Fe₄ introduced, invariant temperatures adjusted and the model for the Al₈M₅ (M=Cr,Fe) phase can be designed compatible with the Al–Cr system. From the comparison of calculated results with relevant experiments, it can be concluded that the resulting data set is able to

consistently reflect the Al–Fe phase diagram, mixing enthalpies, activities, formation enthalpies and heat capacities.

In contrast to the Al–Fe system, the binary Al–Cr and Fe–Cr descriptions are taken from the literature, as they reflect the evaluated characteristics and measured values sufficiently well. The aim of experimental investigations in the ternary Al–Cr–Fe is to detect inconsistencies in the literature while generating data that can be used for the thermodynamic modeling and optimization. For this purpose, various experiments are performed, which include the investigation of the A2/B2 transition in the ternary, partial isothermal sections as well as solidus and liquidus temperatures. From thermal analysis by DSC, a decrease of the A2/B2 transition temperature with increasing Cr content and constant Al content can be observed, whereas the B2/D0₃ transition temperature remains almost constant. The results are verified with selected dilatometric measurements which are in agreement with DSC results. From isothermal sections studied with diffusion couples and equilibrium annealed samples, a solubility of up to 22 at.% Fe in the AlCr₂ phase can be deduced. Good agreement between the two independent methods can be established. The measured tie-lines agree very well with the available literature. The combination of thermal analysis, as well as X-ray diffraction and metallographic methods allows the construction of an isoplethal section at 52.5 at.% Al. Using differential temperature analysis (DTA) for samples in the Cr-rich region of the Gibbs phase triangle, reliable solidus and liquidus temperatures can be derived, which are used to adapt ternary interaction parameters. All other mentioned values as well as relevant literature data are used for the thermodynamic modeling and optimization of the Al–Cr–Fe system. Solubilities of binary phases for the third component are modeled as well as the continuous solution phase Al₈M₅ (M=Cr,Fe) between the Al–Fe and Al–Cr system. In addition, the four ternary phases ϵ , O₁, H and D₃ are implemented as concentration-independent line-compounds. Ternary interaction parameters are used for the B2 structure and the liquid phase to reduce the deviation between calculated and experimental values.

Using the developed data set, isothermal sections, isoplethal sections and a projection of the liquid surface can be calculated for comparison with experimental data. This comparison provides a satisfactory agreement. The same is true for the comparison of calculated and measured liquidus temperatures. Thus, the developed dataset reflects the most important constitutional data and contains the Al–Fe description from this work.

Inhaltsverzeichnis

DANKSAGUNG	II
KURZFASSUNG	IV
ABSTRACT	VII
INHALTSVERZEICHNIS	IX
ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE	XIII
1 EINLEITUNG UND HINTERGRUND	1
2 COMPUTERGESTÜTZTE THERMODYNAMIK – DIE CALPHAD-METHODE	4
2.1 EINFÜHRUNG	4
2.2 SOFTWARE.....	6
2.3 BERECHNUNG DES THERMODYNAMISCHEN GLEICHGEWICHTS	7
2.4 ANALYTISCHE MODELLE ZUR BESCHREIBUNG DER FREIEN ENTHALPIE	9
2.4.1 Komponenten – Chemische Elemente	9
2.4.2 Stöchiometrische Phasen.....	11
2.4.3 Lösungsphasen (Mischkristalle und metallische Schmelzen).....	12
2.4.4 „Compound-Energy“ Formalismus.....	16
2.4.5 Ordnungs-Unordnungs-Übergänge	19
2.4.6 Magnetische Beiträge.....	21
2.4.7 Extrapolation von L-Parametern in höherkomponentige Systeme.....	22
2.5 THERMODYNAMISCHE MODELLIERUNG UND OPTIMIERUNG	24
2.5.1 Allgemeine Vorgehensweise	24
2.5.2 Experimentelle und theoretische Eingangsdaten sowie deren Evaluierung	26
2.5.3 Optimierungsstrategien: „Gauß-Verfahren“ und „Trial and Error“-Methode	27
3 EXPERIMENTELLE METHODEN	30
3.1 CHEMISCHE ANALYSEN	30
3.1.1 Optische Emissionsspektroskopie.....	30
3.1.2 Trägerheißgasextraktion.....	30
3.2 METALLOGRAPHIE	31

3.2.1	Lichtmikroskopie.....	31
3.2.2	Rasterelektronenmikroskopie	31
3.2.3	Mikrosonde.....	33
3.2.4	Elektronenrückstreubeugung.....	34
3.3	RÖNTGENOGRAPHIE	35
3.4	THERMOANALYTISCHE MESSUNGEN.....	36
3.4.1	Messmethoden: DTA, Dilatometrie und DSC	37
3.4.2	Kalibrierung	42
3.4.3	Wärmekapazitätsmessung	45
3.5	BESTIMMUNG VON MESSUNSICHERHEITEN	49
3.5.1	Typ A–Auswertung	50
3.5.2	Typ B–Auswertung	51
3.5.3	Erweiterte Messunsicherheit.....	51
4	KRITISCHE LITERATURÜBERSICHT UND UNTERSUCHUNGSZIELE	53
4.1	UNÄRE SYSTEME	53
4.2	BINÄRE SYSTEME.....	56
4.2.1	Das System Al – Cr	56
4.2.2	Das System Cr – Fe	59
4.2.3	Das System Al – Fe.....	61
4.3	TERNÄRES SYSTEM	64
4.3.1	Isotherme und isoplethe Schnitte	64
4.3.2	Ternäre Phasen.....	66
4.3.3	Ordnungsumwandlung – A2/B2.....	68
4.3.4	Solidus- und Liquidustemperaturen	69
4.3.5	Thermodynamische Daten und CALPHAD-Rechnungen	70
4.4	FORSCHUNGSSCHWERPUNKTE UND ZIELSETZUNG	71
5	UNTERSUCHUNGEN IM SYSTEM AL – FE.....	74
5.1	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	74
5.1.1	Probenherstellung und -präparation	74
5.1.2	Probencharakterisierung	76
5.1.3	Wärmekapazitätsmessung	78

5.2	EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION	81
5.2.1	Metallographische Untersuchung von Schliffen.....	82
5.2.2	Chemische Zusammensetzung des Probenmaterials	84
5.2.3	Röntgenographische Analyse und Rietveld-Verfeinerung	86
5.2.4	Wärmekapazitätsmessungen	90
5.3	THERMODYNAMISCHE MODELLIERUNG UND OPTIMIERUNG	104
5.3.1	Thermodynamische Modelle	104
5.3.2	Vorgehensweise bei der Modellierung und Optimierung	107
5.3.3	Optimierungsergebnisse und Diskussion	108
5.4	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE IM AL – FE SYSTEM	119
6	UNTERSUCHUNGEN IM SYSTEM AL – CR – FE.....	121
6.1	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	121
6.1.1	Probenherstellung	121
6.1.2	Chemische Analysen, Struktur- und Gefügeuntersuchungen.....	122
6.1.3	Thermische Analyse.....	122
6.1.4	Gleichgewichtsglühungen und Diffusionspaare.....	124
6.1.5	Ortsaufgelöste chemische und kristallographische Untersuchung	125
6.2	EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION	127
6.2.1	As-cast Proben für Gleichgewichtsglühungen	129
6.2.2	Ordnungsübergang.....	133
6.2.3	Solidus- und Liquidustemperaturen.....	137
6.2.4	Gleichgewichtsgeglühte Proben	141
6.2.5	Diffusionspaare.....	149
6.3	THERMODYNAMISCHE MODELLIERUNG UND OPTIMIERUNG	153
6.3.1	Ternäre Extrapolationsrechnungen	153
6.3.2	Thermodynamische Modelle	156
6.3.3	Vorgehensweise bei der Modellierung und Optimierung	157
6.3.4	Modellierungsergebnisse und Diskussion	158
6.4	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE IM AL – CR – FE SYSTEM.....	177
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	179
A	ANHANG.....	182

A1. VERÖFFENTLICHUNGEN	182
A2. LITERATURÜBERBLICK DES AL–FE SYSTEMS.....	184
A3. LITERATURÜBERBLICK DES AL–CR–FE SYSTEMS	187
A4. ERGEBNISSE DER RIETVELD-VERFEINERUNG VON AL–FE LEGIERUNGEN.....	189
A5. ATOMPOSITIONEN VON KRISTALLSTRUKTUREN IM AL–CR–FE SYSTEM.....	190
A6. ERGEBNISSE DER WÄRMEKAPAZITÄTSMESSUNGEN AN DEN PHASEN AL ₂ FE, AL ₅ FE ₂ UND AL ₁₃ FE ₄	197
A7. ERGEBNISSE DER THERMISCHEN ANALYSE.....	200
A8. ERGEBNISSE DER EPMA/WDS-MESSUNGEN AN GLEICHGEWICHTSGEGLÜHTEN PROBEN	202
A9. ERGEBNISSE DER EPMA/WDS-MESSUNGEN AN DIFFUSIONSPAAREN	204
A10. ERGEBNISSE DER THERMODYNAMISCHEN MODELLIERUNG UND OPTIMIERUNG IM AL – CR – FE SYSTEM	206
TABELLENVERZEICHNIS	214
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	216
LITERATURVERZEICHNIS	223

Abkürzungen und Symbole

Chemische Elemente

Ag	Silber	Al	Aluminium
Ar	Argon	Au	Gold
B	Bor	Bi	Bismut
C	Kohlenstoff	Cl	Chlor
Cr	Chrom	Cs	Cäsium
Cu	Kupfer	Fe	Eisen
Ga	Gallium	H	Wasserstoff
He	Helium	In	Indium
K	Kalium	Mg	Magnesium
Mn	Mangan	Mo	Molybdän
N	Stickstoff	Ni	Nickel
O	Sauerstoff	Pd	Palladium
Pt	Platin	Rh	Rhodium
Sc	Scandium	Si	Silizium
Sn	Zinn	Ti	Titan
W	Wolfram	Y	Yttrium
Zn	Zink	Zr	Zirkon

Einheiten

°	Winkelgrad	°C	Grad Celsius
%	Prozent	A	Ampere
At.%	Atomprozent	bar	Bar
g	Gramm	h	Stunde
J	Joule	K	Kelvin
m	Meter	min	Minute
mol	Mol	S	Sekunde
ppm	Parts per million	Pa	Pascal
Vol.%	Volumenprozent	V	Volt
W	Watt		

Formelzeichen

a,b,c, d,e,f,g	Anpassbare Parameter	a,b,c	Gitterparameter
a_j	Datenpunkte	A	Abweichung
c_p	spez. Wärmekapazität	C_P	Molare Wärmekapazität
d_{hkl}	Netzebenenabstand	E	Energie
e_i, E_i	eutektische Umwandlung	E_{AB}	Bindungsenergie
f	Funktion	F	Fluoreszenzkorrektur
G	Freie Enthalpie	0G	Endglieder
H	Enthalpie	I	Intensität
k	Sicherheitsfaktor	k_i	ZAF-Korrekturfaktor: Z=Ordnungszahl, A=Absorption und F=Fluoreszenz
K	Komponenten	K_Q	Kalibrierfaktor (diskontinuierliche Methode)
K_ϕ	Kalibrierfaktor (kontinuierliche Methode)	l	Länge
L	Lagrange Funktion	v_L^ϕ	Interaktionsparameter
L_i	Lösungen	m	Masse
m^{ϕ_r}	Phasenanteil von ϕ	M#	Nummer der Messung
n	Gesamtstoffmenge	n	Beugungsordnung
n^{ϕ_r}	Gesamtstoffmenge von ϕ	n_i	Stoffmenge der Komponente i
N	Avogadro-Konstante	N^ϕ	Phasenanteil
p	Druck	p	Wahrscheinlichkeit
p_i, P_i	Peritektische Umwandlung	P	Phase
Q	Wärme	Q_w	Reaktionswärme aus Literatur
R	ideale Gaskonstante	s	Standardabweichung
S	Entropie	t	Zeit
T	Temperatur	T_m	Schmelzpunkt
T_w	Wahre Umwandlungstemperatur	u(x)	Standardmessunsicherheit
$u_k(x)$	kombinierte Standardmessunsicherheit	U	Spannung
U_i	Übergangsreaktion	U(x)	erweiterte Messunsicherheit
$U_k(x)$	erweiterte kombinierte Messunsicherheit	V	Volumen
V_i	Modellvariable	ΔV_i	Lineare Korrektur der Modellvariable V
w_i	Gewichtung	x	Eingangsgröße
x_i	Molenbruch	x,y,z	Atomposition
y	Ergebnisgröße	y_i	Untergitterbesetzung
Y	Wahrer Messwert	z	Koordinationszahl
Z	Ordnungszahl		

Griechische Buchstaben

α	Wärmeausdehnungs- koeffizient	α, β, γ	Gitterparameter
β	Heizrate	β_0	gemittelttes magnetisches Moment
θ	Winkel	θ_{hkl}	Ein- und Ausfallswinkel
κ	Kompressibilität	λ	Wellenlänge
μ	chemisches Potential	μ_j, λ^φ	Lagrange-Multiplikatoren
ν	Ordnung des Interaktionsparameters	φ	Phase
Φ	Wärmefluss	Ω	Austauschenergie

Akronyme

AK	Abkühlkurven	AM	Antiferromagnetisch
ASM	Amerikanische Gesellschaft für Metalle (engl. „American society for metals“)	ATF	Unfalltoleranter Werkstoff (engl. „Accident tolerant fuel“)
CALPHAD	Berechnung von Phasen- diagrammen (engl. „Calculation of phase diagrams“)	CCD	Ladungsgekoppeltes Bauelement (engl. „Charged coupled device“)
CEF	„Compound energy“- Formalismus	CI	Vertrauensindex (engl. „Confidence index“)
CSP	Sonnenwärmekraftwerke (engl. „Concentrated solar power“)	DC	Diffusionspaar (engl. „Diffusion couple“)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl. „Density function theory“)	DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. „Differential scanning calorimetry“)
DTA	Differenz-Thermoanalyse (engl. „Differential thermal analysis“)	EBSD	Elektronenrückstreubeugung (engl. „Electron backscatter diffraction“)
EDM	Funkenerosion (engl. „Electric discharge machining“)	EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. „Energy dispersive spectroscopy“)
EMF	Elektromotorische Kraft (engl. „Electromotive force“)	EPMA	Elektronenstrahlmikroanalyse (engl. „Electron probe micro analysis“)
EZ	Elementarzelle	FEG	Feldemissionskathode (engl. „Field emission gun“)
FM	Ferromagnetisch	GEFTA	Die Gesellschaft für Thermische Analyse e.V.

GGA	Verallgemeinerte Gradientenannäherung (engl. „Generalized gradient approximation“)	GUM	Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen (engl. „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“)
IAM–AWP	Institut für angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik	ICP–OES	Optische Emissionsspektrometrie (engl. „Inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy“)
ICSD	Anorganische Kristallstrukturdatenbank (engl. „Inorganic crystal structure database“)	IMVT	Institut für Mikroverfahrenstechnik
INT	Institut für Nanotechnologie	ITS-90	Internationale Temperaturskala von 1990 (engl. „International Temperature Scale of 1990“)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	KCMS	Knudsen–Zelle Massenspektrometer (engl. „Knudsen cell mass spectroscopy“)
KIT	Karlsruher Institut für Technologie	MSIT	Materials Science International Team
NIST	National Institute of Standards and Technology	ODS	Oxid-dispersionsverfestigt (engl. „Oxide dispersion strengthened“)
OPS	Oxid-Polier-Suspension	OTS	Sauerstofffalle (engl. „Oxygen trap system“)
PE	Primärelektronen	PPMS	Physikalisches Objektmesssystem (engl. „Physical property measurement system“)
PTFE	Polytetrafluorethylen („Teflon“)	RE	Rückstreuielektronen
RT	Raumtemperatur	REM	Rasterelektronenmikroskop
SE	Sekundärelektronen	SER	Standardreferenzzustand (engl. „Standard element reference“)
SGTE	Scientific Group Thermodata Europe	SL	Untergitter (engl. „Sublattice“)
SRM	Standard Referenzmaterial (engl. „Standard reference material“)	TEM	Transmissionselektronenmikroskop
THGE	Trägerheißgasextraktion	WDS	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (engl. „Wavelength dispersive spectroscopy“)
WQ	Wasserabgeschreckt (engl. „Water quenched“)	XRD	Röntgenbeugung (engl. „X-ray diffraction“)

1 Einleitung und Hintergrund

Viele Prozesse und Maschinen sind heutzutage technisch ausgereift. Um dennoch eine Verbesserung hinsichtlich ökonomischer und ökologischer Aspekte zu erzielen, steigen die Anforderungen an die eingesetzten Werkstoffe zunehmend. Oxid-dispersionsverfestigte Legierungen (engl. „Oxide dispersion strengthened“, ODS) stellen Strukturwerkstoffe dar, die höchsten Anforderungen gewachsen sind. Sie vereinen gute mechanische Eigenschaften, Hochtemperaturbeständigkeit und Strahlungsresistenz. Daher werden sie in vielen modernen Anwendungen bevorzugt eingesetzt. Vielversprechende potenzielle Anwendungsfelder sind dabei Fusionsreaktoren (Auskleidungsmaterial), Sonnenwärmekraftwerke (engl. „Concentrated solar power“, CSP), Hüllrohre für Brennstäbe und konventionelle Industriebereiche wie Kraftwerke und Gasturbinen. Bei ODS-Legierungen handelt es sich um Cr-Stähle, wobei deren speziellen Eigenschaften auf fein dispers verteilte Yttriumoxide im Nanometerbereich zurückzuführen sind. Zusätzlich können die Legierungselemente W, Al und Ti enthalten sein. Für das Verständnis des Gefüges wie auch für die Anpassung von Herstellungsparametern sind Informationen über die Thermodynamik und Kinetik von Phasen und deren heterogenen Gleichgewichten essenziell.

Viele Subsysteme des mehrkomponentigen ODS-Systems sind bereits komplett oder zumindest teilweise bekannt, sogar kommerzielle Legierungen wie INCOLOY MA 956 existieren. Eine komplette thermodynamische Beschreibung des ternären Al–Cr–Fe Systems fehlt allerdings bisher. Diese Arbeit konzentriert sich deshalb auf die thermodynamische Modellierung dieses ternären Subsystems und stellt somit einen weiteren wichtigen Baustein im Kontext von ODS-Stählen dar. Weiterhin relevant ist das ternäre System im Hinblick auf Leichtbauanwendungen und Al-Stähle. Eine ausführliche Literaturanalyse des Al–Cr–Fe Systems und dessen Randsystemen offenbart verschiedene wissenschaftliche Problemstellungen, die für eine konsistente Modellierung experimentell erforscht werden müssen. Neben der computergestützten thermodynamischen Modellierung des Al–Fe und Al–Cr–Fe Systems ist daher die Durchführung von Experimenten ein elementarer Bestandteil dieser Arbeit. Zunächst werden Wärmekapazitätsmessungen durchgeführt sowie das binäre Al–Fe System thermodynamisch neu modelliert und optimiert. Anschließend wird das ternäre Al–Cr–Fe System experimentell untersucht und eine thermodynamische Beschreibung entwickelt, aufbauend auf dem erstellten binären Al–Fe Datensatz.

Für diese Aufgabe wird die theoretische CALPHAD-Methode (engl. „Calculation of phase diagrams“) gewählt, die das modernste Verfahren zur thermodynamischen Modellierung und Simulation komplexer heterogener Systeme darstellt. CALPHAD bietet die Möglichkeit, Stabilitätsbereiche von Phasen in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und chemischer Zusammensetzung zu modellieren. Hierzu werden verschiedene Schlüsselexperimente durchgeführt, um heterogene Phasenreaktionen und thermodynamische Eigenschaften zu ermitteln. Binäre und ternäre Legierungen werden mittels Lichtbogenschmelzöfen hergestellt und chemisch analysiert. Licht- und Rasterelektronenmikroskopie (REM) kommen zur Gefügeuntersuchung zum Einsatz. Die Elektronenstrahlmikroanalyse (engl. „Electron probe micro analysis“, EPMA) wird benutzt, um Gleichgewichtszusammensetzungen von Phasen zu messen. Kombiniert wird dies mit Röntgenbeugung (engl. „X-ray diffraction“, XRD) oder Elektronenrückstreubeugung (engl. „Electron backscatter diffraction“, EBDS) zur Verifikation der entsprechenden Kristallstruktur. Charakteristische Umwandlungstemperaturen sind mittels Differenz-Thermoanalyse (engl. „Differential thermal analysis“, DTA) und Dilatometrie zugänglich. Zusätzlich bietet die Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. „Differential scanning calorimetry“, DSC) die Möglichkeit, kalorimetrische Größen abzuleiten. Die gewonnenen Daten werden interpretiert und in der thermodynamischen Optimierung berücksichtigt. Mittels kommerzieller Software können die analytischen Modellparameter der freien Enthalpie an thermochemische und konstitutionelle Daten angeglichen werden.

Die erzeugten Computerdatensätze können zur Berechnung von Phasendiagrammen zweiter und dritter Art nach Pelton und Schmalzried [1], Projektionen, Eigenschaftsdiagrammen oder thermodynamischen Funktionen (Enthalpien, Aktivitäten und Wärmekapazitäten) benutzt werden, was die Grundlage der Gefügeinterpretation bildet. Darüber hinaus ermöglicht die Datenbank Extrapolationen in Mehrelement-Systeme.

Im zweiten und dritten Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten theoretischen und experimentellen wissenschaftlichen Methoden eingehend diskutiert. Kapitel 4 gibt Aufschluss über die vorhandene Literatur und die offenen wissenschaftlichen Fragestellungen im Al–Cr–Fe System und dessen Subsystemen. Anschließend behandelt Kapitel 5 die thermodynamischen Untersuchungen im binären Al–Fe System. Die darin enthaltenen Experimente beruhen vor allem auf die Veröffentlichung I [2] und die thermodynamische Modellierung und Optimierung des Al–Fe Systems auf Veröffentlichung II [3] des Autors dieser Arbeit. Die experimentelle Untersuchung und die thermodynamische Modellierung im ternären Materialsystem Al–Cr–Fe ist im sechsten Kapitel erläutert. Die diskutierten experimentellen Ergebnisse stammen dabei überwiegend aus Veröffentlichung

III [4] des Autors. Zuletzt wird der entwickelte ternäre Datensatz mit relevanten Literaturdaten verglichen und bewertet.

Parallel zur thermodynamischen Betrachtung des Al–Cr–Fe Systems in dieser Untersuchung, wird das Verhalten des Materialsystems Al–Cr–Fe–(Y) intensiv in nuklearen Störfall-Versuchen durch die Arbeitsgruppe „Hochtemperaturwerkstoffe“ am Institut für angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik (IAM–AWP) erforscht. Ein weltweit erstmalig durchgeführter „Quench“-Versuch an einem Bündel mit FeCrAl-Hüllrohren lieferte aussichtsreiche Ergebnisse [5], die einen weiteren Schritt hin zur industriellen Anwendung als unfalltolerantes Brennstab-Hüllrohrmaterial (engl. „Accident tolerant fuel“, ATF) bedeuten. Dies unterstreicht die Relevanz der hier vorgestellten Arbeit und verweist auf vielversprechende Anwendungsfelder.

2 Computergestützte Thermodynamik – Die CALPHAD-Methode

Eine Definition der CALPHAD-Methode ist die computergestützte Verknüpfung der klassischen Thermodynamik mit der Konstitutionslehre von Phasendiagrammen (engl. „Computer coupling of phase diagrams and thermochemistry“) [6]. Zunächst wird in Kapitel 2.1 und 2.2 kurz in die CALPHAD-Methode eingeführt und die verwendete Software vorgestellt. Anschließend wird die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichtes beschrieben, sowie die verschiedenen analytischen Modelle der freien Enthalpie vorgestellt. Abschließend folgt eine Erläuterung zur thermodynamischen Modellierung und Optimierung in Kapitel 2.5. Weiterführende Informationen zur CALPHAD-Methode und dessen Geschichte sind in ausgewählter Literatur [7–15] erläutert. Die folgenden Unterkapitel beruhen in komprimierter Form auf den genannten Standardwerken.

2.1 Einführung

Ziel der CALPHAD-Methode ist die softwarebasierte, numerische Berechnung von Phasendiagrammen und thermochemischen Funktionen über selbst modellierte oder kommerziell zugängliche Datenbanken. Die Methode schließt somit auch die computergestützte Entwicklung neuer thermodynamischer Datensätze basierend auf experimentellen Daten ein, was den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit darstellt. Eine ganzheitliche Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens eines Systems bei konstanter Temperatur T , Druck p und Stoffmenge n_i der Komponente i ist über die Kenntnis der freien Enthalpie G als Funktion der genannten Zustandsvariablen gegeben (siehe Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1: Von der freien Enthalpie ableitbare thermodynamische Größen [8].

Thermodynamische Größe	Abkürzung	Ableitung von G	Einheit
Entropie	S	$-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i}$	J·K ⁻¹
Enthalpie	H	$G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i}$	J
Volumen	V	$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i}$	m ³
Chemisches Potential	μ_i	$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}}$	J·mol ⁻¹
Wärmekapazität	C_p	$-T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{p,n_i}$	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
Thermische Ausdehnung	α	$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right)_{n_i}$	K ⁻¹
Isotherme Kompressibilität	κ	$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_{T,n_i}$	Pa ⁻¹

Das Fundament der Rechnungen bildet demnach die parametrisierte freie Enthalpie, welche in Form von konzentrations- und temperaturabhängigen Koeffizienten in einer Datenbank gespeichert ist. Der Druck wird üblicherweise als konstant angenommen (isobare Prozessführung), da für die überwiegende Mehrheit der Anwendungsfälle nur die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit relevant ist.

CALPHAD setzt voraus, dass die freie Enthalpie für alle im System vorhandenen Phasen für jede Zusammensetzung und Temperatur bekannt ist. Wird die Phasenbeschreibung eines niedergeordneten Systems geändert, müssen alle höhergeordneten Systeme, welche diese Phase beinhalten, nachmodelliert werden. Dies kann durch eine inverse Pyramide nach Abbildung 2.1 veranschaulicht werden. Allerdings ist in Multikomponentendatenbanken meist ein bestimmter Konzentrationsbereich von Interesse, weshalb thermodynamische Beschreibungen üblicherweise nur partiell angepasst werden müssen. Gleichwohl verdeutlicht Abbildung 2.1, warum alle Datenbankentwickler die gleichen Funktionen für Elemente verwenden sollten. Hierfür besteht weltweiter Konsens, wohingegen im Falle der binären Systeme bereits häufig eine enorme Vielzahl von Beschreibungen für gleiche Systeme existiert. Wird eine mangelhafte binäre Beschreibung akzeptiert, hat dies direkte Konsequenzen auf die Qualität der gesamten Datenbank. Deshalb müssen zunächst alle experimentell verfügbaren Daten mit den gerechneten Ergebnissen abgeglichen werden, bevor binäre und ternäre Datensätze in eine Mehrkomponentendatenbank implementiert werden. Nur über diesen Vergleich kann entschieden werden, ob eine Nachoptimierung notwendig und infolgedessen vorangeschaltet werden muss.

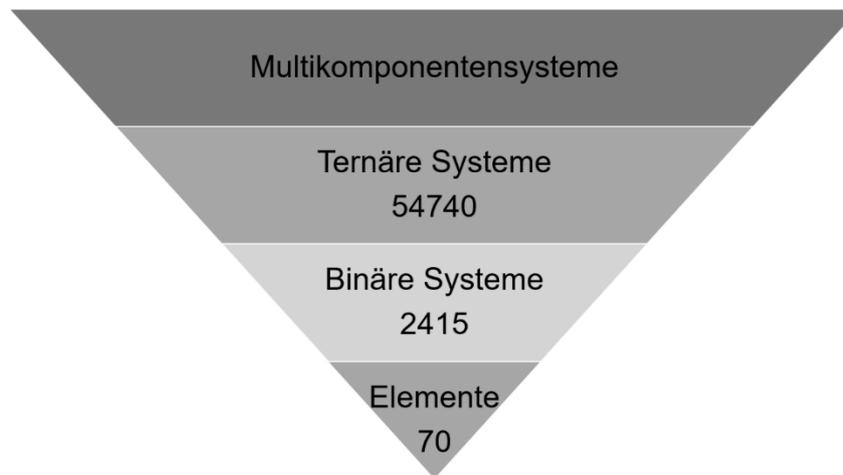


Abbildung 2.1: Konzept der inversen Pyramide, auf der die CALPHAD-Methode beruht.

Durch die CALPHAD-Methode lässt sich der experimentelle Aufwand auf wenige Schlüsselexperimente reduzieren, wodurch Ressourcen geschont sowie signifikant Zeit und Kosten bei der Materialentwicklung eingespart werden. Daher hat sich CALPHAD längst als ein effizientes theoretisches Werkzeug bei der Erforschung und Entwicklung neuer Materialien etabliert. Weiterhin können zuverlässige Vorhersagen für mehrkomponentige Systeme getroffen und Phasengleichgewichte in experimentell unbestimmte oder unbestimmbare metastabile Bereiche extrapoliert werden.

2.2 Software

Mittlerweile stehen zahlreiche Computerprogramme für CALPHAD-Aufgaben zur Verfügung, wie z.B.: FactSage [16, 17], PANDAT™ [18] oder das Lukas Programm [6, 19]. Da die Thermo-Calc Software [20, 21] mit dem PARROT-Modul die größtmögliche Flexibilität bei der thermodynamischen Modellierung und Optimierung bietet, wird diese Software in der vorliegenden Arbeit verwendet. Neben den thermodynamischen Berechnungen, basierend auf selbst entwickelten oder kommerziellen Datensätzen, bilden die freien Enthalpiefunktionen die Grundlage für weitere Simulationsrechnungen, wie zum Beispiel nach der Phasenfeldmethode.

2.3 Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts

Das stabile thermodynamische Gleichgewicht schließt das mechanische Gleichgewicht, das thermische Gleichgewicht sowie das chemische Gleichgewicht mit ein und ist bei konstantem Druck, Temperatur und Stoffmenge in der klassischen Thermodynamik durch das globale Minimum der freien Enthalpie charakterisiert [22, 23]. Wie bereits beschrieben, ist die freie Enthalpie eine Funktion der Zustandsvariablen T , p und n_i und bildet das Fundament von CALPHAD-Rechnungen. Für ein isothermes und isobares System, liegt ein stabiles/metastabiles thermodynamisches Gleichgewicht vor, wenn gilt:

$$(dG)_{T,p,n_i} = 0 \quad (2.1)$$

und

$$(d^2G)_{T,p,n_i} > 0 \quad (2.2)$$

Alternativ kann das Gleichgewicht für ein System mit mehreren Phasen P über das Minimum der freien Enthalpie nach Gleichung (2.3) formuliert werden.

$$\sum_{r=1}^P n^{\varphi_r} \cdot G_m^{\varphi_r} \rightarrow \min \quad (2.3)$$

$G_m^{\varphi_r}$ spiegelt die molare freie Enthalpie der Phase φ_r wider und n^{φ_r} deren Gesamtstoffmenge. Zusätzlich müssen die physikalischen Nebenbedingungen (2.4) und (2.5) erfüllt sein [22, 24]. Diese ergeben sich aus der Massenbilanz (Gleichung (2.4)) und der Bedingung, dass die Summe der Molenbrüche in jeder der P Phasen gleich eins ist (Gleichung (2.5)), wobei die Molenbrüche $x_i^{\varphi_r}$ aus dem Quotienten von $n_i^{\varphi_r}$ und n^{φ_r} berechnet werden können.

1. Für jede Komponente K gilt:

$$n_i - \sum_{r=1}^P n^{\varphi_r} \cdot x_i^{\varphi_r} = 0 \quad [22, 24] \quad (2.4)$$

2. Und für jede Phase P gilt:

$$1 - \sum_{i=1}^K x_i^{\varphi_r} = 0 \quad [22, 24] \quad (2.5)$$

Das Extremum der freien Enthalpie muss in Abhängigkeit von den inneren Variablen $n_i^{\varphi_r}$ gefunden werden. Da die inneren Variablen aufgrund der Nebenbedingungen (2.4) und (2.5) nicht unabhängig voneinander variierbar sind, wird das mathematische Verfahren der Lagrange-Multiplikatoren zur Lösung des Optimierungsproblems herangezogen. Für jede Nebenbedingung wird ein Lagrange-Multiplikator als zusätzliche unbestimmte Variable eingeführt (μ_i und λ^{φ}). Diese werden mit den Nebenbedingungen (2.4) und (2.5) multipliziert und mit der zu minimierenden Funktion (2.3) addiert. Danach ergibt sich die Lagrange-Funktion L zu:

$$L = \sum_{r=1}^P n^{\varphi_r} \cdot G_m^{\varphi_r} + \sum_{i=1}^K \mu_i (n_i - \sum_{r=1}^P n^{\varphi_r} \cdot x_i^{\varphi_r}) + \sum_{r=1}^P \lambda^{\varphi_r} (1 - \sum_{i=1}^K x_i^{\varphi_r}) \quad [22, 24] \quad (2.6)$$

μ_i entspricht dabei dem chemischen Potential für ein Element i und λ^{φ} dem Lagrange-Multiplikator für eine Phase φ . Durch die Einführung der Lagrange-Multiplikatoren können die inneren Variablen formal als unabhängig betrachtet werden und das Optimierungsproblem ist lösbar. Hierzu werden Gleichungen (2.4) und (2.5) nach n^{φ_r} und $x_i^{\varphi_r}$ abgeleitet und gleich Null gesetzt (Gleichung (2.7) und (2.8)).

Es ergeben sich P Gleichungen des Typs:

$$\frac{\partial L}{\partial n^{\varphi_r}} = G_m^{\varphi_r} - \sum_{i=1}^K \mu_i x_i^{\varphi_r} = 0 \quad [22, 24] \quad (2.7)$$

Und $K \cdot P$ Gleichungen des Typs:

$$\frac{\partial L}{\partial x_i^{\varphi_r}} = n^{\varphi_r} \left(\frac{\partial G_m^{\varphi_r}}{\partial x_i^{\varphi_r}} - \mu_i \right) - \lambda^{\varphi_r} = 0 \quad [22, 24] \quad (2.8)$$

Aus (2.4), (2.5), (2.7) und (2.8) folgt ein System von $K+2 \cdot P+K \cdot P$ unabhängigen Gleichungen mit der gleichen Anzahl von Unbekannten $K(\mu_i)+P(x_i^{\varphi_r})+P(\lambda^{\varphi_r})+K \cdot P(n^{\varphi_r})$ [24]. Um das Minimum der freien Enthalpie bei gegebener Temperatur T und Stoffmenge n_i in Abhängigkeit von der Phasenzusammensetzung $x_i^{\varphi_r}$ und deren Stoffmenge n^{φ_r} zu finden, wird das Gleichungssystem in Thermo-Calc [21] mit der Newton-Raphson-Methode iterativ gelöst. Die Resultate stellen Lösungen für die Unbekannten dar, die die Gleichgewichtsbedingungen erfüllen.

Computergestützt können Phasengleichgewichte aus den vorgestellten Zusammenhängen berechnet werden. Auch für Mehrkomponentensysteme, die graphisch nur noch in Form von vertikalen Konzentrationsschnitten darstellbar sind, werden die entscheidenden Informationen damit zugänglich, nämlich: Anzahl der Phasen P , deren relative Anteile

$m^{\varphi_r} = n^{\varphi_r} / n$, deren Zusammensetzung $x_i^{\varphi_r}$ sowie die freie Enthalpie $G_m^{\varphi_r}$. Alle Informationen bzgl. thermodynamischen Gleichgewichts können somit berechnet und weitere thermodynamischen Funktionen wie Aktivitäten, chemische Potentiale oder Mischungsenthalpien abgeleitet werden.

2.4 Analytische Modelle zur Beschreibung der freien Enthalpie

Um analytische Rechnungen zum thermodynamischen Gleichgewicht, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, durchführen zu können, muss die parametrisierte freie Enthalpiefunktion für alle Phasen bekannt sein. Die Auswahl des Modells zur Beschreibung der freien Enthalpie ist deshalb ein elementarer Bestandteil der CALPHAD-Methode. Auf Grundlage des Ordnungszustandes, Stabilitätsbereichs und der Kristallchemie wird für jede Phase ein geeignetes Modell ausgewählt. Um konsistente Datensätze zu entwickeln, müssen für Phasen mit gleicher Struktur korrespondierende Modelle gewählt werden. Daneben gilt der Grundsatz, dass das jeweilige Modell in der Lage ist, alle relevanten experimentellen und theoretischen Daten möglichst exakt reproduzieren zu können.

2.4.1 Komponenten – Chemische Elemente

Die freie Enthalpie von Elementen ist, unter der Annahme von konstantem Druck, rein temperaturabhängig und setzt sich nach der Gibbs-Helmholtz Gleichung (2.9) wie folgt zusammen:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.9)$$

Obwohl die freie Enthalpie G die zentrale Größe der CALPHAD-Methode darstellt, wird sie für reine Komponenten üblicherweise über die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie H (2.10) und Entropie S (2.11) ausgedrückt.

$$H(T) = H(T_0) + \int_{T_0}^T C_p \cdot dT \quad (2.10)$$

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} \cdot dT \quad (2.11)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität in den Gleichungen (2.10) und (2.11) wird wiederum mathematische nach Gleichung (2.12) beschrieben. Die semi-empirische

Näherungsformel (2.12) besitzt nur innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs und oberhalb der Debye-Temperatur Gültigkeit [8].

$$C_p = -c - 2dT - 2eT^{-2} - 6fT^2 \quad T_0 < T < T [8] \quad (2.12)$$

Die Temperaturen T_0 und T definieren das Temperaturintervall, c , d , e , und f stellen anpassbare Koeffizienten dar. Das untere Temperaturlimit T_0 wird hierbei üblicherweise zu 298,15 K festgelegt. Durch die Verwendung der Gleichungen $C_p = (dH/dT)_p$ sowie $C_p = T \cdot (dS/dT)_p$ kann über dH bzw. dS folgendermaßen integriert werden:

$$\Delta H = H(T) - H(T_0) = \int_{T_0}^T C_p dT = a - cT - dT^2 + 2eT^{-1} - 2fT^3 [8] \quad (2.13)$$

$$\Delta S = S(T) - S(T_0) = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT = b - c(1 + \ln(T)) - 2dT + eT^{-2} - 3fT^2 [8] \quad (2.14)$$

Einsetzen von Gleichung (2.13) und (2.14) in (2.9) ergibt:

$$\begin{aligned} \Delta G &= G(T) - G(T_0) \\ &= \int_{T_0}^T C_p dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT = a + bT + cT \ln(T) + dT^2 + eT^{-1} + fT^3 [8] \end{aligned} \quad (2.15)$$

Der Vergleich von Gleichung (2.12) und (2.15) zeigt eindrücklich, dass lediglich zwei Anpassungsparameter (a und b) im Ausdruck für die freie Enthalpie fehlen, falls experimentelle Wärmekapazitätsdaten vorliegen. Demnach existiert eine enge Korrelation zwischen der parametrisierten freien Enthalpie und der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität.

$G(T_0)$ in Gleichung (2.15) setzt sich aus den beiden Termen $H(T_0)$ und $T_0 \cdot S(T_0)$ zusammen. Nach dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik lässt sich die Entropie als Absolutwert ausdrücken, da die Entropie von reinen, kristallinen Stoffen in deren stabilster Modifikation bei 0 K den Wert Null annimmt. Die Entropie $S(T_0)$ kann daher aus dem folgenden Integral (2.16) abgeleitet werden.

$$S(T_0) = S(298,15K) = \int_0^{298,15} \frac{C_p}{T} dT \quad (2.16)$$

Hierfür muss sich einer Wärmekapazitätsgleichung bedient werden, die für Temperaturen unter 298,15 K Gültigkeit besitzen. Für die Enthalpie und demzufolge auch für die freie Enthalpie, kann kein Absolutwert angegeben werden, weshalb auf Referenzwerte zurückgegriffen wird. Der stabile Zustand φ eines reinen Elementes i bei 298,15 K und

einem Druck von 101325 Pa wird als Referenzzustand (engl. „Standard element reference“, SER) bezeichnet [8]. Dessen Enthalpie $H_i^\varphi(298,15K)$ entspricht $H(T_0)$ in Gleichung (2.13) und beschreibt den Enthalpieunterschied zwischen 0 und 298,15 K. Zur vereinfachten Tabellierung wird die Enthalpie H_i^{SER} des Elementes i bei Standardbedingungen ($T = 298,15$ K, $p = 101325$ Pa), bezogen auf den Referenzzustand, per Definition Null gesetzt $H_i^{\text{SER}} = H_i^\varphi(T) - H_i^\varphi(298,15K) = 0$ (Gleichung (2.13)). Die freie Enthalpie eines Elementes i kann damit als Absolutwert angegeben und durch Gleichung (2.17) ausgedrückt werden.

$$\begin{aligned} GH_{SER_i} &= {}^0G_i^\varphi - H_i^\varphi(298,15K) \\ &= a_i + b_i T + c_i T \ln(T) + \sum d_{in} T^n \text{ mit } n = 2, -1, 3, 7, -9 \text{ [8]} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Alle anderen, nicht stabilen Phasen des Elementes i , werden in Bezug auf den SER über metastabile Extrapolationen beschrieben und als Gitterstabilität bezeichnet. Der Wert $S(T_0)$ und der Referenzzustand $H(T_0)$ ist für jedes Element in der SGTE-Datenbank „Scientific Group Thermodata Europe“ [25] hinterlegt, weshalb $H(T_0)$ im Folgenden nicht für jede Gleichung explizit mitaufgeführt wird. Die freien Enthalpiefunktionen der Elemente werden ebenfalls von der SGTE-Datenbank übernommen, um Konsistenz mit anderen thermodynamischen Datensätzen zu wahren (Abbildung 2.1).

2.4.2 Stöchiometrische Phasen

Eine temperaturabhängige Modellierung der Phase $A_p B_q$ mit p und q als stöchiometrische Faktoren ist in Gleichung (2.18) gegeben.

$${}^0G_{A:B}^{A_p B_q} = p \cdot GH_{SER_A} + q \cdot GH_{SER_B} + \Delta_f G^{A_p B_q} \quad (2.18)$$

$\Delta_f G^{A_p B_q}$ entspricht der freien Bildungsenthalpie der stöchiometrischen Phase. Liegen keine experimentellen Wärmekapazitätsdaten vor ($\Delta C_{p,f} = 0$), muss die freie Bildungsenthalpie über zwei Koeffizienten nach Gleichung (2.19) modelliert werden.

$$\Delta_f G^{A_p B_q} = a_{A:B}^{A_p B_q} + b_{A:B}^{A_p B_q} \cdot T \quad (2.19)$$

$a_{A:B}^{A_p B_q}$ und $b_{A:B}^{A_p B_q}$ sind Modellparameter, welche mit der Bildungsenthalpie $\Delta H_f^{A_p B_q}$ und der Bildungsentropie $\Delta S_f^{A_p B_q}$ der Phase $A_p B_q$ bei 298,15 K verknüpft sind. Falls Wärmekapazitätsdaten zur Verfügung stehen, können die Koeffizienten höherer Temperatur-

abhängigkeit ($c_{A:B}^{A_p B_q}$, $d_{A:B}^{A_p B_q}$, $e_{A:B}^{A_p B_q}$ und $f_{A:B}^{A_p B_q}$) an Wärmekapazitätsdaten angepasst werden. Die *GHSE*-Beschreibung wird dann nicht mehr benötigt und die Modellierung (2.20) ist analog zu der von reinen Elementen nach Gleichung (2.17).

$${}^0G_{A:B}^{A_p B_q} = \underbrace{a_{A:B}^{A_p B_q}}_{\Delta H_f} + \underbrace{b_{A:B}^{A_p B_q} \cdot T}_{\Delta S_f} + \underbrace{c_{A:B}^{A_p B_q} \cdot T \ln(T) + d_{A:B}^{A_p B_q} \cdot T^2 + e_{A:B}^{A_p B_q} \cdot T^{-1} + f_{A:B}^{A_p B_q} \cdot T^3}_{\Delta C_{p,f}} \quad (2.20)$$

Die Koeffizienten höherer Ordnung ergeben somit einen Beitrag zur freien Enthalpie ($\Delta C_{p,f} \neq 0$) und die Enthalpie der Phase (Gleichung (2.13)) wird temperaturabhängig.

2.4.3 Lösungsphasen (Mischkristalle und metallische Schmelzen)

Bisher wurden nur Temperaturabhängigkeiten betrachtet. Für Lösungsphasen müssen zusätzlich Konzentrationsabhängigkeiten berücksichtigt werden. Zur Modellierung wird angenommen, dass sich alle Elemente mischbar auf lediglich einem Untergitter befinden. Die molare freie Enthalpie einer metallischen Schmelze oder einer Mischkristallphase φ mit den Elementen $i = A$ und B spaltet sich in drei Beiträge auf und kann analytisch durch Gleichung (2.21) beschrieben werden:

$$G_m^\varphi = \text{Ref}G_m^\varphi + \text{Id}G_m^\varphi + {}^E G_m^\varphi \quad [8] \quad (2.21)$$

1. Der Beitrag der Referenzfläche $\text{Ref}G_m^\varphi$ repräsentiert die freie Enthalpie einer unreaktierten Mischung und beinhaltet die freien Enthalpien der reinen Elemente ${}^0G_i^\varphi$. Dieser Umstand wird durch den Begriff der mechanischen Mischung geprägt und über Gleichung (2.22) definiert.

$$\text{Ref}G_m^\varphi = \sum_i x_i \cdot {}^0G_i^\varphi \quad (2.22)$$

2. Bei einer idealen Lösung wird angenommen, dass keine Bindung begünstigt wird und demnach die Atome statistisch verteilt auf den Gitterplätzen des Kristalls vorliegen. Die freie Enthalpie einer solchen idealen Lösung wird durch Gleichung (2.23) beschrieben, wobei der Beitrag durch die Mischungsenthalpie entfällt und die Mischungsentropie allein durch die Konfigurationsentropie $\text{Konf}S_m^\varphi$ gegeben ist. Diese gibt die ideal statistische Verteilung der beteiligten Komponenten wieder.

$$\text{Id}G_m^\varphi = -T \cdot \text{Konf}S_m^\varphi = RT \cdot \sum_i x_i \cdot \ln(x_i) \quad (2.23)$$

R ist dabei die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Die ideale Lösung hat sich für viele Gase bei hoher Temperatur und niedrigem Druck als richtig erwiesen. Für Festkörper lässt sich jedoch eine Abweichung vom idealen Lösungsverhalten beobachten.

- Das nicht ideale Mischverhalten resultiert aus bevorzugten Wechselwirkungen benachbarter Atome, was über den letzten Term in Gleichung (2.21) berücksichtigt wird, der freien Exzessenthalpie ${}^E G_m^\varphi$. Diese beschreibt die noch verbleibende Differenz zwischen einer idealen und einer realen Lösung, was durch Abbildung 2.2 veranschaulicht ist.

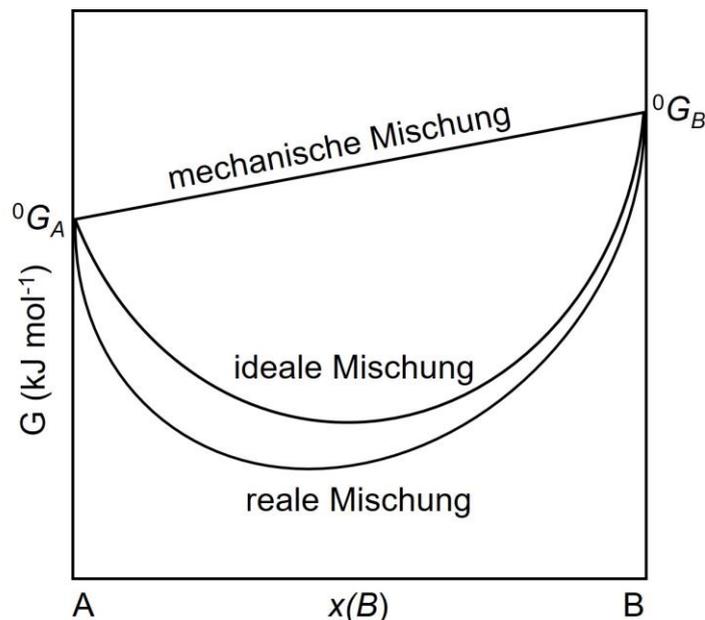


Abbildung 2.2: Graphische Veranschaulichung der drei Beiträge ${}^{Ref} G_m^\varphi$, ${}^{Id} G_m^\varphi$ und ${}^E G_m^\varphi$, die zur Beschreibung einer Lösungsphase führen.

Die freie Exzessenthalpie wird meistens empirisch über Redlich-Kister-Polynome [26] nach Gleichung (2.24) beschrieben.

$${}^E G_m^\varphi = x_A x_B \sum_{v=0} v L_{A,B}^\varphi \cdot (x_A - x_B)^v \quad [8] \quad (2.24)$$

Der Interaktionsparameter ${}^v L_{A,B}^\varphi$ gibt die Wechselwirkung zwischen den beteiligten Komponenten A und B an und kann gemäß Gleichung (2.25) über einstellbare Koeffizienten ${}^v a_{A,B}^\varphi$ und ${}^v b_{A,B}^\varphi$ an experimentelle Daten angepasst werden.

$${}^v L_{A,B}^\varphi = {}^v a_{A,B}^\varphi + {}^v b_{A,B}^\varphi \cdot T \quad [8] \quad (2.25)$$

Üblicherweise ist eine lineare Temperaturabhängigkeit des Interaktionsparameters ausreichend. Der Parameter ${}^{\nu}a_{A,B}^{\varphi}$ in Gleichung (2.25), beschreibt hierbei die nicht-ideale Mischungsenthalpie H_{mix} und ${}^{\nu}b_{A,B}^{\varphi}$ die nicht-ideale Mischungsentropie S_{mix} . Wird der Beitrag der nicht-idealen Mischungsentropie S_{mix} zu Null angenommen, kann der Interaktionsparameter ${}^{\nu}L_{A,B}^{\varphi}$ nullter Ordnung ($\nu = 0$) mit dem „regulären“ Lösungsmodell korreliert werden, deren Wechselwirkungen unabhängig von der Temperatur und Zusammensetzung sind [8]. Diese symmetrische Beschreibung der freien Exzessenthalpien (${}^0L_{A,B}^{\varphi}$ in Abbildung 2.3) ist für reale Systeme oftmals unzureichend. Mithilfe einer linearen Konzentrationsabhängigkeit, welche die Asymmetrie des Interaktionsparameters repräsentiert (${}^1L_{A,B}^{\varphi}$ in Abbildung 2.3), sind viele Systeme besser beschreibbar. Dies entspricht einer „sub-regulären“ Lösung mit $\nu = 1$ [8]. Wünschenswert sind Ordnungsparameter $\nu < 3$, um die Experimente hinreichend gut zu beschreiben, andernfalls ist das gewählte Modell für die Phase möglicherweise ungeeignet. Von einer „quasi-regulären“ Lösung mit $\nu = 0$ wird gesprochen, wenn die Temperaturabhängigkeit aus Gleichung (2.25) Berücksichtigung findet und demnach eine Exzess-Entropie existiert.

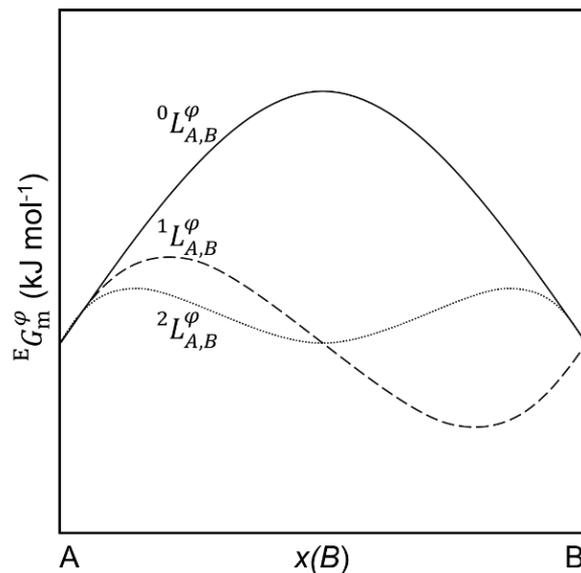


Abbildung 2.3: Graphische Veranschaulichung der Beiträge von Redlich-Kister-Polynomen zur freien Exzessenthalpie $E_{G_m}^{\varphi}$ nach Gleichung (2.24).

Für den Interaktionsparameter ${}^{\nu}L_{A,B}^{\varphi}$ kann im Falle einer „regulären“ Lösung ein Zusammenhang zum klassischen Bindungsenergiemodell nach Bragg-Williams [27–29] hergestellt werden [10]. Durch die Wechselwirkung zwischen den Komponenten entsteht eine endliche Mischungsenthalpie H_{mix} , die durch Gleichung (2.26) und (2.27) ausgedrückt werden kann.

$$H_{\text{mix}} = x_A x_B \cdot \Omega = x_A x_B \cdot N z E_0 \quad (2.26)$$

$$E_0 = E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} - E_{BB}) \quad (2.27)$$

N steht hier für die Avogadro-Konstante, z für die Koordinationszahl und E für die Bindungsenergie zwischen benachbarten AA -, BB - oder AB -Atomen. Ω repräsentiert den regulären Mischungspartner, welcher als temperaturunabhängige Konstante zu verstehen ist und daher nur im Falle von ${}^v b_{A,B}^\varphi = 0$ mit dem Interaktionsparameter ${}^0 L_{A,B}^\varphi$ aus Gleichung (2.25) äquivalent ist. Da die Bindungsenergie direkt mit der Topologie des Phasendiagramms verknüpft ist, kann damit ein Verständnis von Phasendiagrammen entwickelt werden. Abbildung 2.4 gibt Aufschluss darüber, wie sich das Phasendiagramm in Abhängigkeit von Ω für eine flüssige Phase (L) und eine feste Phase (S) tendenziell verhält. Liegt keine bevorzugte Bindung vor, gilt: $E_{AB} = E_{AA} = E_{BB}$ und $\Omega = 0$ was dem Sonderfall der idealen Lösung entspräche. Ausgehend von der idealen Lösung können positive oder negative Exzessenthalpien in der flüssigen und/oder in der festen Phase veranschaulicht werden. Ist Ω positiv, deutet dies auf abstoßende Kräfte zwischen A und B Atomen hin und ein Zweiphasengebiet entsteht. Ein negatives Ω ist ein Hinweis für anziehende Kräfte. Abbildung 2.4 ist nicht zu verwechseln mit der sogenannten Mager-Matrix [30], die Summen und Differenzen der Wechselwirkungsparameter darstellt.

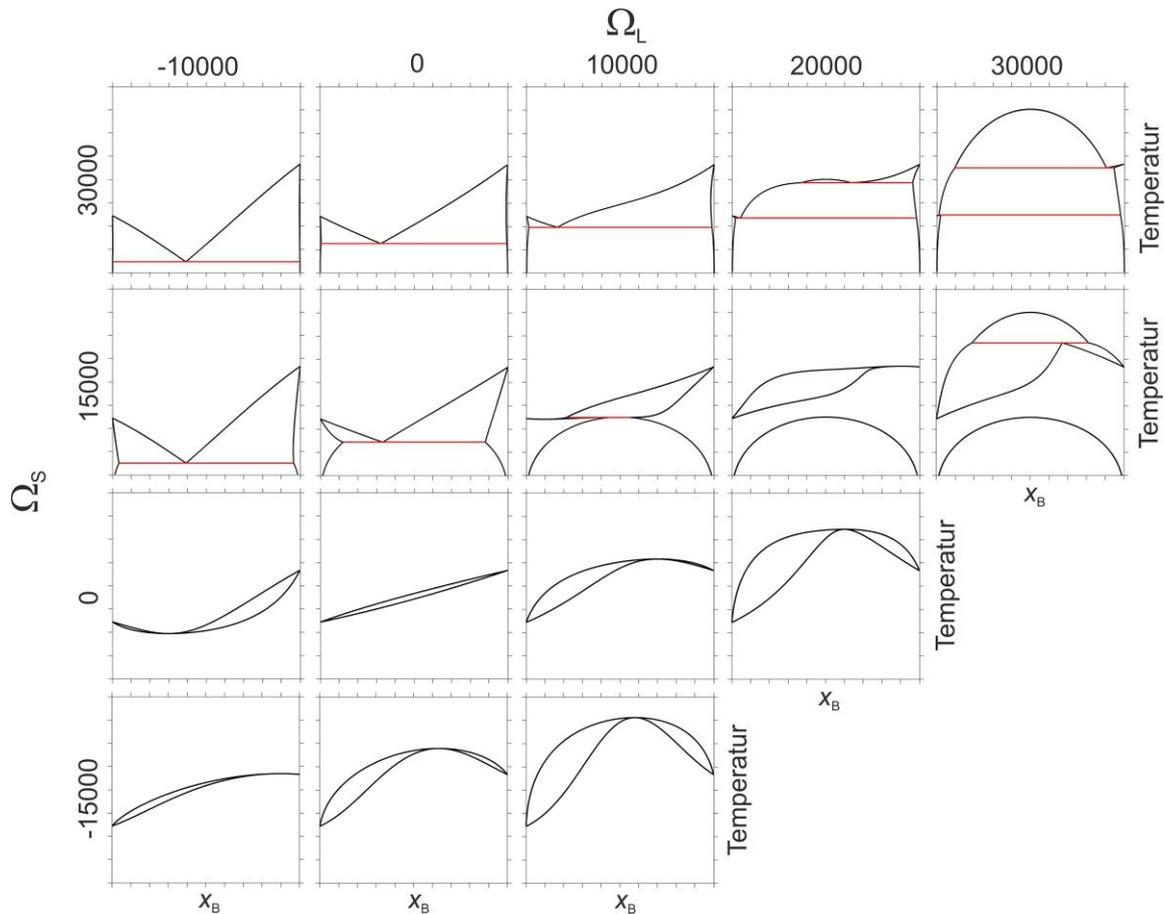


Abbildung 2.4: Topologische Eigenschaften von Phasendiagrammen nach dem regulären Lösungsmodell, reproduziert von Pelton und Thompson [31]. Durch die Variation von Vorzeichen und Größen der Wechselwirkungsparameter nullter Ordnung ergeben sich Grundtypen binärer Phasendiagramme.

Allgemein kann festgehalten werden, dass die Referenzfläche einen relativen Beitrag in Bezug auf die Stabilität zu anderen Phasen angibt. Die Interaktionsparameter hingegen wirken primär auf die Kurvenform der freien Enthalpiefunktion.

2.4.4 „Compound-Energy“ Formalismus

Liegt eine gewisse Löslichkeit vor und existieren Ordnungsstrukturen mit zwei oder mehreren kristallographischen Positionen, kann der „Compound-Energy“ Formalismus (CEF) zur Beschreibung der freien Enthalpie benutzt werden. Ursprünglich entwickelt wurde der CEF von Hillert und Staffansson [32] mit Zwei-Untergittern. Auf Mehruntergittersysteme erweitert wurde er anschließend von Sundman und Ågren [33]. Der CEF stellt ein rein mathematisches Konstrukt dar, welches es erlaubt, analytische Funktionen der freien Enthalpie für Phasen mit zwei oder mehreren Untergittern aufzustellen [34]. Hierzu werden Untergitter definiert, die auf kristallographisch bestimmten Wyckoff-Positionen basieren. Das Untergittermodell ist somit direkt an die Kristallchemie gekoppelt, wobei eine Wyckoff-

Position eine kristallographisch äquivalente Position im Kristall repräsentiert. Konsequenterweise ist für die Modellierung eines einphasigen Bereiches die Mischbarkeit auf mindestens einem Untergitter Voraussetzung. Oftmals ist es in komplexen Kristallsystemen notwendig, die Anzahl von Untergittern über das Zusammenfassen von Wyckoff-Positionen zu reduzieren, da die vorhandenen Daten nicht ausreichen, um alle Untergitter nach dem CEF zu modellieren [8]. Eine Vereinfachung kann im Hinblick auf die Besetzung, Bindungslänge, Koordinationszahl oder Stöchiometrie geschehen. Ohne Vereinfachungen kann es zu unterbestimmten Systemen kommen, bei denen die Anpassungsparameter die experimentellen Restriktionen übersteigen.

Stöchiometrische Phasen sowie Lösungsphasen stellen Spezialfälle des CEF dar. Letztere verfügt nur über ein Untergitter, wohingegen stöchiometrische Phasen zwar mehrere Untergitter aufweisen aber jeweils nur mit einer Komponente besetzt sein dürfen. Im Folgenden werden binäre intermetallische Phasen mit zwei Untergittern und engen Homogenitätsbereichen besprochen.

Für eine Phase mit den Hauptelementen A und B sowie den korrespondierenden Antistrukturdefekten kann das Untergittermodell, ausgedrückt im CEF, beispielsweise wie folgt lauten: $(\mathbf{A}, \mathbf{B})_p : (\mathbf{A}, \mathbf{B})_q$. Dabei existiert sowohl auf dem ersten als auch auf dem zweiten Untergitter eine Mischung aus A und B Atomen. In der Kurzschreibweise werden Untergitter durch Klammern repräsentiert und die stöchiometrischen Faktoren durch p und q . Die fettgedruckten Buchstaben geben die „korrekt“ positionierten Atome an, beim Rest handelt es sich um Antistrukturatome. Analog zu Lösungsphasen (Gleichung (2.21)) kann die freie Enthalpie auch für die hier beschriebenen Phasen in drei Teile aufgegliedert werden:

1. Die Referenzfläche ${}^{\text{Ref}}G_m^\varphi$ setzt sich aus der Summe der Permutationen von sogenannten Endgliedern (engl. „End-member“) zusammen. Diese stöchiometrischen Verbindungen besitzen nur eine Komponente pro Untergitter und begrenzen die Zusammensetzung der Phase. Die Modellierung von Entgliedern erfolgt analog zu der von stöchiometrischen Phasen gemäß den Gleichungen (2.18) oder (2.20). Die aus Gleichung (2.28) resultierende Referenzfläche kann, für den genannten Fall, durch das Zusammensetzungs-Quadrat veranschaulicht werden (Abbildung 2.5). Mit den Grenzverbindungen als Eckpunkten stellt die Referenzfläche somit einen Bezugszustand dar.

$$\begin{aligned} {}^{\text{Ref}}G_m^\varphi &= \sum \left(\prod_i y_i^s {}^0G_{\text{Entglieder}}^\varphi \right) \\ &= y_A^I y_A^{II} \cdot {}^0G_{A:A}^\varphi + y_A^I y_B^{II} \cdot {}^0G_{A:B}^\varphi + y_B^I y_A^{II} \cdot {}^0G_{B:A}^\varphi + y_B^I y_B^{II} \cdot {}^0G_{B:B}^\varphi \end{aligned} \quad (2.28)$$

Anstelle von Molenbrüchen x_i wird für die anteilige Besetzung der Untergitter y_i^s verwendet (engl. „Site fraction“). Diese geben nach Gleichung (2.29) die relativen Anteile des Elementes i auf dem Untergitter s an.

$$y_i^s = n_i^s / n^s \quad (2.29)$$

n^s beschreibt die Gesamtzahl von Plätzen auf dem Untergitter s . Wohingegen n_i^s die Anzahl von Atomen des Elementes i auf s angibt. ${}^0G_{\text{Entglieder}}^\varphi$ repräsentiert die freie Enthalpie der Endglieder und setzt sich aus vier Grenzverbindungen zusammen: A_pB_q und 3 fiktiven Verbindungen A_pA_q , B_pB_q , und B_pA_q . Dabei beschreibt ${}^0G_{A:B}^\varphi$ die freie Enthalpie für den Fall der idealen Stöchiometrie, wenn sich ausschließlich A -Atome auf dem ersten Untergitter und B -Atome auf dem zweiten Untergitter befänden. Im vorliegenden Fall existieren jedoch drei weitere Permutationen, die zur Modellierung eines Homogenitätsbereichs unerlässlich sind. Die drei hypothetischen Grenzverbindungen sind experimentell nicht zugänglich, da sie von der Natur normalerweise nicht realisiert werden. An dieser Stelle wird die Bedeutung der Ab-initio-Methode deutlich, da alternativ nur die simple Abschätzung der freien Enthalpie über die Mischungsregel denkbar ist. Das stöchiometrische Endglied ist direkt an die Wärmekapazität sowie an die Bildungsenthalpie und -entropie der Phase gekoppelt, wohingegen die drei fiktiven Endglieder einen zusätzlichen, justierbaren Beitrag darstellen, der mit der Defektbildung im Kristall korreliert.

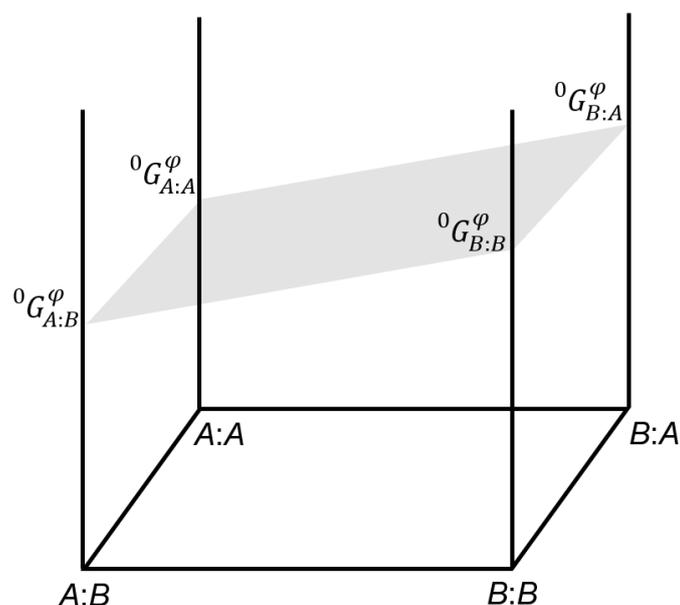


Abbildung 2.5: Referenzfläche einer Phase mit dem Untergittermodell $(A,B)_p:(B,A)_q$, dargestellt über das Zusammensetzungs-Quadrat nach dem CEF. Die vier Stützstellen bilden die Endglieder.

2. Die Mischungsentropie stellt einen weiteren Beitrag dar und wird für die verschiedenen Untergitter nach Gleichung (2.30) einzeln aufaddiert. Dabei wird angenommen, dass sich die Elemente auf jedem Untergitter beliebig mischen können.

$$\begin{aligned} {}^{\text{Id}}G_{\text{m}} &= RT \cdot \sum_{s=\text{I,II}} a^s \cdot \sum_{i=A,B} y_i^s \cdot \ln(y_i^s) \\ &= RT \cdot (p \cdot [y_A^{\text{I}} \ln(y_A^{\text{I}}) + y_B^{\text{I}} \ln(y_B^{\text{I}})] + q \cdot [y_A^{\text{II}} \ln(y_A^{\text{II}}) + y_B^{\text{II}} \ln(y_B^{\text{II}})]) \end{aligned} \quad (2.30)$$

a^s repräsentiert die stöchiometrischen Faktoren p und q . Die ideale Konfigurationsentropie ist in der Thermo-Calc Software [21] bereits hinterlegt.

3. Um Interaktionen zwischen A - und B -Atomen auf Untergittern zu modellieren, werden Interaktionsparameter sowie die jeweilige Besetzung der Untergitter benötigt, woraus die freie Exzessenthalpie nach Gleichung (2.31) hervorgeht.

$$\begin{aligned} {}^{\text{E}}G_{\text{m}} &= y_A^{\text{I}} y_B^{\text{I}} \cdot \sum_{i=A,B} y_i^{\text{II}} \cdot {}^0L_{A,B;i}^{\varphi} + y_A^{\text{II}} y_B^{\text{II}} \cdot \sum_{i=A,B} y_i^{\text{I}} \cdot {}^0L_{i:A,B}^{\varphi} \\ &\quad + y_A^{\text{I}} y_B^{\text{I}} y_A^{\text{II}} y_B^{\text{II}} \cdot {}^0L_{A,B:A,B}^{\varphi} \end{aligned} \quad (2.31)$$

Da in dieser Arbeit beinahe ausnahmslos Interaktionsparameter mit Ordnung $\nu = 0$ modelliert werden, sind nur Interaktionsparameter nullter Ordnung in Gleichung (2.31) angegeben.

2.4.5 Ordnungs-Unordnungs-Übergänge

Modellierung von Ordnungs-Unordnungs-Reaktionen sind über das sogenannte Teilungsmodell im CEF möglich. Dieses Modell erlaubt die Modellierung von geordneten und ungeordneten Zuständen mit einer gemeinsamen freien Enthalpiefunktion. Die Idee zum Teilungsmodell beruht auf einer Veröffentlichung von Sundman [35]. Später wurde das Modell jedoch von Dupin und Ansara [36] genauer ausgeführt. Dabei wird dem Modell für die ungeordnete Phase G_{m}^{un} ein Beitrag zur Ordnung $\Delta G_{\text{m}}^{\text{ord}}$ gemäß Gleichung (2.32) angefügt.

$$G_{\text{m}} = G_{\text{m}}^{\text{un}} + \Delta G_{\text{m}}^{\text{ord}} \quad [8] \quad (2.32)$$

Die Modellierung der ungeordneten Phase G_{m}^{un} basiert auf den Modellen zur Lösungsphase (Kapitel 2.4.3). Der zusätzliche Beitrag des geordneten Zustandes $\Delta G_{\text{m}}^{\text{ord}}$ wird üblicherweise über ein Zwei- oder Vier-Untergitteransatz im CEF modelliert (Kapitel 2.4.4). Im Stabilitäts-

bereich der ungeordneten Phase entspricht $y_i^s = x_i$, da die Atome auf jedem Untergitter statistisch verteilt vorliegen (siehe Abbildung 2.6). Der Beitrag durch den Ordnungszustand ΔG_m^{ord} ist in diesem Fall Null. Die beschriebene Systematik wird über Gleichung (2.33) gewährleistet.

$$\Delta G_m^{\text{ord}} = G_m^{\text{ord}}(y_i^{(s)}) - G_m^{\text{ord}}(y_i^{(s)} = x_i) \quad [8] \quad (2.33)$$

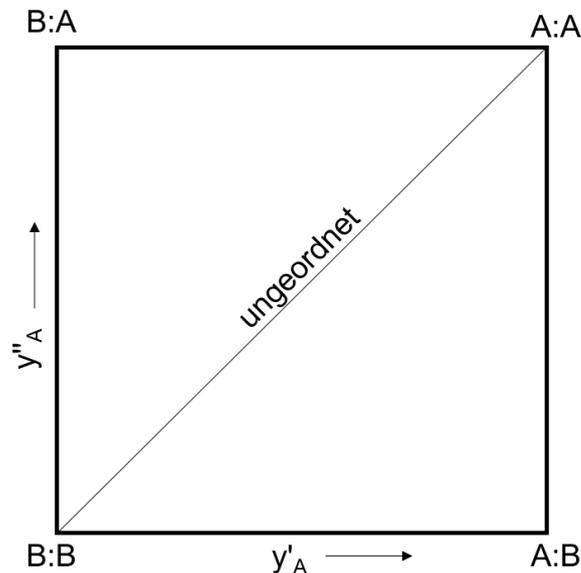


Abbildung 2.6: Graphische Veranschaulichung von Ordnungs- und Unordnungszuständen mithilfe des Zusammensetzungsquadrats für das Untergittermodell: (A,B):(A,B). Im ungeordneten Fall entspricht $y_A^{\text{I}} = y_A^{\text{II}} = x_A$ (Diagonale), da die Besetzung beider Untergitter statistisch verteilt und somit identisch ist. Im geordneten Fall liegt keine statistische Verteilung der Elemente auf den beiden Untergittern vor und $y_A^{\text{I}} \neq y_A^{\text{II}}$.

In vielen Systemen treten unterhalb einer kritischen Temperatur sogenannte Überstrukturen auf. Dabei handelt es sich um Ordnungsvarianten einfacher Strukturtypen, bei denen die Atomsorten nur bestimmte Untergitterplätze (Wyckoff-Positionen) besetzen. In dieser Arbeit spielt die sogenannte A2/B2-Ordnungsumwandlung eine wichtige Rolle. Hierbei wandelt sich der ungeordnete Mischkristall (Abbildung 2.7 (a)) mit statistisch besetztem kubisch raumzentriertem Gitter und einem Atom in der Basis in eine geordnete B2-Struktur (CsCl-Typ) mit kubisch primitivem Gitter und zwei Atomen in der Basis bei (0,0,0) und (1/2,1/2,1/2) um (Abbildung 2.7 (b)). Da das (1/2,1/2,1/2)-Atom nicht äquivalent zu den 8 Eckatomen ist, kann der geordnete Zustand über ein Zweigittermodell modelliert werden, wobei jedes Untergitter einer Wyckoff-Position (1a und 1b) der CsCl-Struktur entspricht. Aus kristallographischen Gründen können die beiden Positionen als gleichwertig betrachtet werden, woraus folgende Bedingungen an die Modellparameter abgeleitet werden: ${}^0G_{A:B}^{\varphi} = {}^0G_{B:A}^{\varphi}$ und ${}^vL_{A,B:i}^{\varphi} = {}^vL_{i:A,B}^{\varphi}$ [8].

Neben der B2-Struktur ist die sogenannte $D0_3$ -Struktur für diese Arbeit relevant. Es handelt sich dabei ebenfalls um eine Überstruktur, die aus dem krz Gitter abgeleitet wird und drei Basisatome besitzt. A-Atome befinden sich auf den (0,0,0) Positionen und B-Atome auf den $(1/2, 1/2, 1/2)$ und den $(1/4, 1/4, 1/4)$ Positionen (Abbildung 2.7 (c)). Zur Modellierung der $D0_3$ -Struktur reicht ein Zwei-Untergittermodell nicht mehr aus, weshalb auf ein Vier-Untergittermodell $(A,B)_{0,25}:(A,B)_{0,25}:(A,B)_{0,25}:(A,B)_{0,25}$ zurückgegriffen werden muss. Für die Modellierung der Überstrukturen B2 und $D0_3$, die von dem krz Gitter (A2-Struktur) abgeleitet sind, gilt folgendes für die Untergitterbesetzung [37]:

$$A2: y_i^I = y_i^{II} = y_i^{III} = y_i^{IV}$$

$$B2: y_i^I = y_i^{II} \neq y_i^{III} = y_i^{IV}$$

$$D0_3: y_i^I = y_i^{II} \neq y_i^{III} \neq y_i^{IV}$$

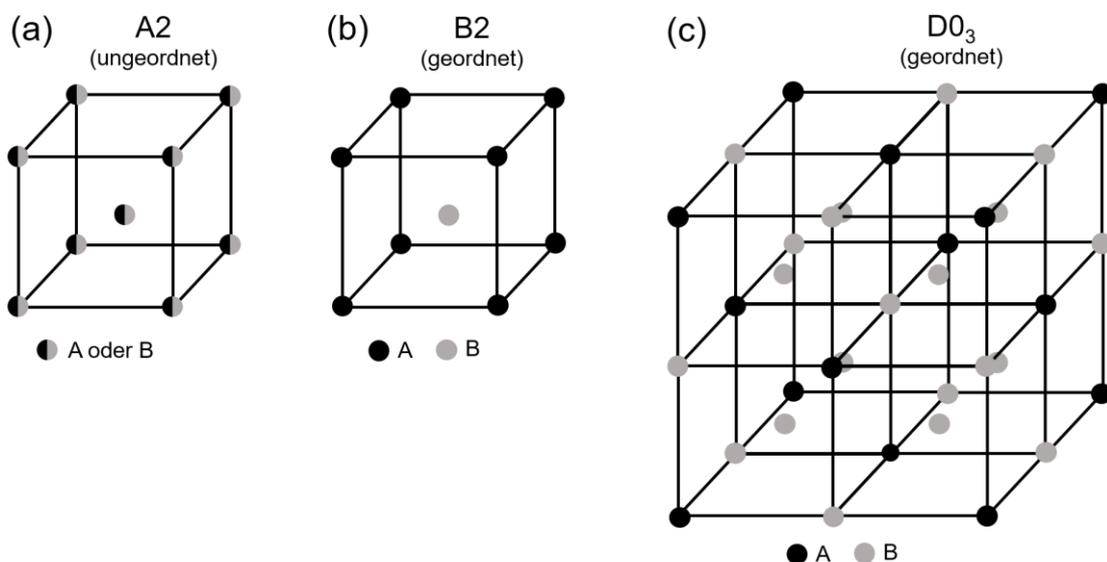


Abbildung 2.7: Graphische Veranschaulichung von Strukturtypen. (a) A2-Struktur (krz, ungeordnet, W-Typ), (b) geordnete B2-Struktur (CsCl-Typ) und (c) geordnete $D0_3$ -Struktur (BiF_3 -Typ).

2.4.6 Magnetische Beiträge

Zusätzlich zu den bisher vorgestellten Modellen können in allen Fällen weitere Beiträge, wie zum Beispiel magnetische, zur paramagnetischen freien Enthalpie nach Gleichung (2.21) addiert werden. Die magnetischen Beiträge (Umwandlung zweiter Ordnung) werden in der Thermo-Calc Software [21] über empirische Funktionen modelliert. Das Modell zur

Beschreibung des Magnetismus stammt von Inden [38], wobei heute oft die von Hillert und Jarl [39] vereinfachte Version des Modells (Gleichung (2.34)) Anwendung findet.

$${}^{\text{mag}}G_m^\varphi = RT \cdot g(\tau) \cdot \ln(\beta_0 + 1) \quad [39] \quad (2.34)$$

β_0 steht für das gemittelte magnetische Moment pro Atom, ausgedrückt als Bohr-Magneton. $g(\tau)$ ist eine Funktion, bei der in Abhängigkeit von τ , zwischen zwei Fällen unterschieden wird:

$$\text{Für } \tau \leq 1: g(\tau) = 1 - \frac{1}{D} \left[\frac{79}{140 \cdot p \cdot \tau} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \cdot \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] \quad [39] \quad (2.35)$$

$$\text{Für } \tau > 1: g(\tau) = -\frac{1}{D} \left[\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{135} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right] \text{ mit } D = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \quad [39] \quad (2.36)$$

τ wiederum ist der Quotient aus T und der kritischen Temperatur T^* . Im antiferromagnetischen Fall (zum Beispiel Cr) entspricht T^* der Néel-Temperatur und im ferromagnetischen Fall (zum Beispiel Fe) der Curie-Temperatur. p ist eine empirische Konstante und hängt von der Struktur ab. Für die A2-Struktur wird p mit 0,4 angenommen, wohingegen bei der A1-Struktur $p = 0,28$ veranschlagt wird [38]. In Lösungsphasen variieren die magnetischen Modellparameter τ und β_0 mit der Zusammensetzung.

2.4.7 Extrapolation von L-Parametern in höherkomponentige Systeme

Die Extrapolation von Interaktionsparametern in ternäre Systeme oder Systeme höherer Ordnung erfolgt üblicherweise numerisch über eine geometrische Gewichtung der Molenbrüche [40]. Die hierzu am häufigsten verwendeten Verfahren sind: Kohler's- [41], Colinet's- [42], Muggianu's- [43], und Toop's-Methode [44]. Eine geometrische Darstellung der vier Methoden ist in Abbildung 2.8 gegeben.

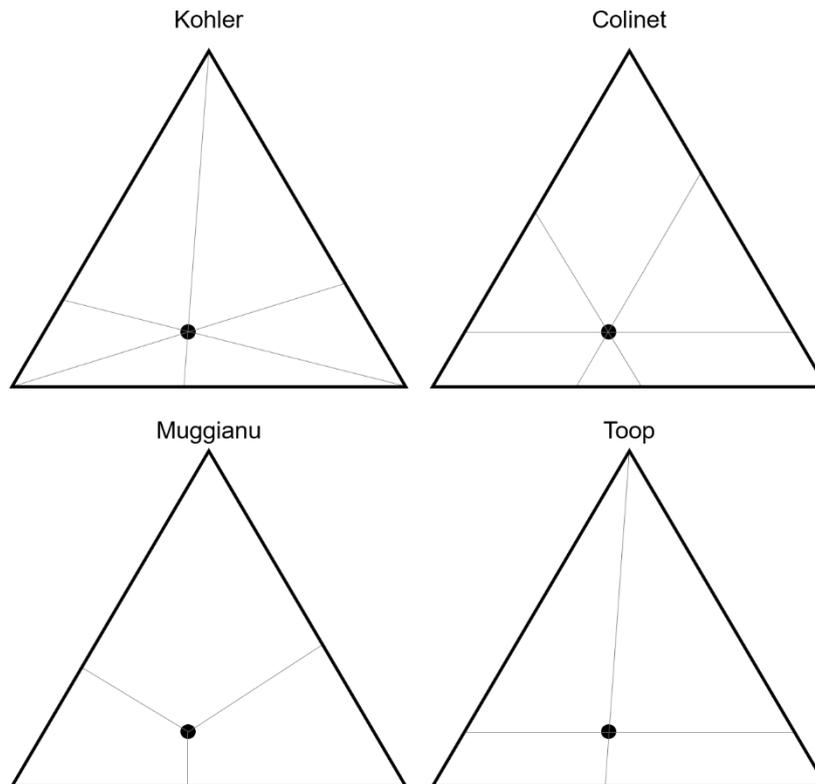


Abbildung 2.8: Graphische Veranschaulichung der vier wichtigsten Extrapolationsmethoden [41–44] in ternäre Materialsysteme.

Für metallische Systeme wird im Regelfall die Methode von Muggianu [43] bevorzugt, da diese alle Redlich-Kister-Parameter ${}^vL_{i,j}^\varphi$ mit beliebiger Ordnung v korrekt wiedergeben kann [45]. Für einen Mischkristall der Ordnung $v = 0$ mit den Elementen $i = A, B$ und C lautet danach die freie Exzessenthalpie:

$${}^{E, \text{Binär}}G_m^\varphi = \sum_{i=1} \sum_{j=i+1} x_i x_j \cdot {}^0L_{i,j}^\varphi = x_A x_B \cdot {}^0L_{A,B}^\varphi + x_B x_C \cdot {}^0L_{B,C}^\varphi + x_A x_C \cdot {}^0L_{A,C}^\varphi \quad (2.37)$$

Falls die binären Parameter nicht zur Beschreibung des ternären Verhaltens ausreichen, können ternäre Interaktionsparameter, analog zur Modellvorstellung binärer Parameter, definiert werden. Den einfachsten Fall eines symmetrischen, konzentrationsunabhängigen Interaktionsparameter ($v = 0$) repräsentiert Gleichung (2.38).

$${}^{E, \text{Ternär}}G_m^\varphi = \sum_{i=1} \sum_{j=i+1} \sum_{k=j+1} x_i x_j x_k \cdot {}^0L_{i,j,k}^\varphi \quad (2.38)$$

Für mehrkomponentige Mischkristalle oder metallische Schmelzen gilt demnach die folgende Gleichung (2.39).

$$G_m^\varphi = \sum_{i=1} {}^0G_i^\varphi x_i + RT \cdot \sum_{i=1} x_i \ln x_i + {}^{E, \text{Binär}}G_m^\varphi + {}^{E, \text{Ternär}}G_m^\varphi + \dots \quad (2.39)$$

Der Anteil des ternären Interaktionsparameters an der gesamten freien Exzessenthalpie, fällt durch die Multiplikation mit drei Molenbrüchen sehr gering aus. An dieser Stelle wird deutlich, weshalb eine akkurate Beschreibung der binären Systeme so entscheidend ist.

Aus binären Extrapolationen kann nicht auf die Existenz von ternären Phasen geschlossen werden. Die experimentelle Erforschung von ternären Systemen bleibt somit unersetzbar. Die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von stabilen metallischen quaternären oder sogar mehrkomponentigeren Phasen nimmt jedoch sehr stark ab und stellt somit für Extrapolationen in Systeme $i > 3$ kein Problem dar. Auch zusätzliche Interaktionsparameter sind normalerweise für die Extrapolation in Systeme höherer Ordnung nicht mehr notwendig. Dies bedeutet, dass ein System mit $i > 3$ Elementen allein aus ternären Systemen extrapoliert werden kann [15].

2.5 Thermodynamische Modellierung und Optimierung

Falls keine kommerzielle Datenbank vorhanden ist oder es neue wesentliche Experimente zu berücksichtigen gilt, ist es sinnvoll, eine eigene, softwaregestützte thermodynamische Modellierung und Optimierung durchzuführen. Mithilfe der in Kapitel 2.3 vorgestellten Berechnungsmethoden können aus den thermodynamischen Modellen (Kapitel 2.4) Gleichgewichte berechnet werden. Ziel ist die Reduktion der Abweichung zwischen den experimentellen und berechneten Punkten. Hierzu werden Modellvariablen der jeweiligen Phasen angepasst (Kapitel 2.5.1), welche die freie Enthalpie beschreiben. Daraus resultieren analytische freie Enthalpiefunktionen für jede Temperatur und Zusammensetzung ($p = \text{konst.}$), die aus den experimentellen und theoretischen Daten (Kapitel 2.5.2) hervorgehen. Für binäre Systeme erfolgt die Anpassung häufig über einen numerischen Minimierungsprozess, wohingegen Parameter bei einigen ternären und höher geordneten Systemen manuell zu ermitteln sind (Kapitel 2.5.3).

2.5.1 Allgemeine Vorgehensweise

Schematisch veranschaulicht werden kann der thermodynamische Modellierungs- und Optimierungsprozess mit Abbildung 2.9.

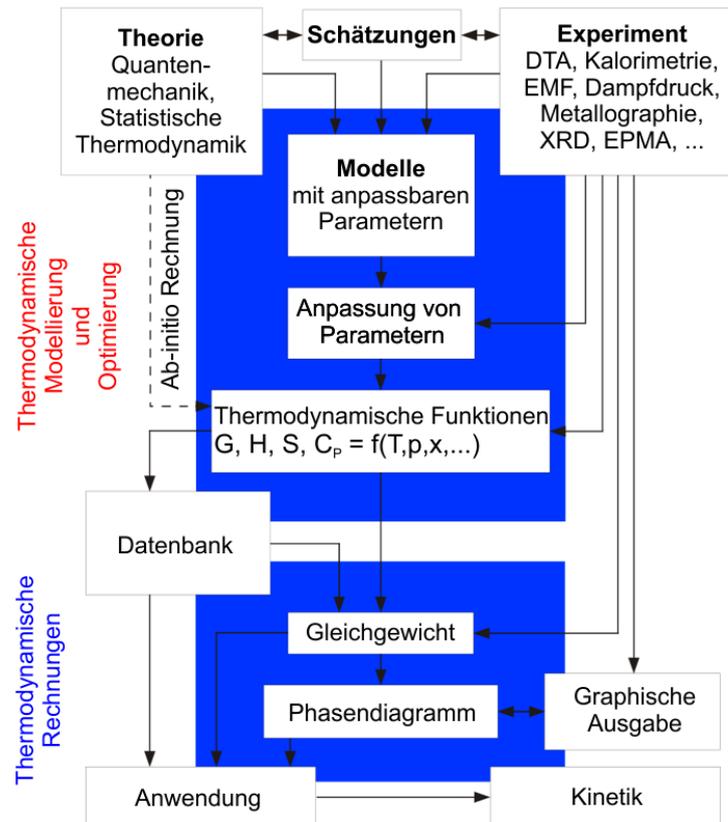


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der CALPHAD-Methode, reproduziert von Seifert und Aldinger [46].

Üblicherweise beinhaltet die CALPHAD-Methode die Bearbeitung der folgenden Schritte [8]:

1. Kritische Analyse und Bewertung der Literatur, deren Inhalt explizit oder implizit mit der freien Enthalpie verknüpft ist. Kategorisierung in konstitutionelle, thermochemische, kristallographische und Ab-initio-Daten
2. Definition und Durchführung von ergänzenden Schlüsselexperimenten, um bereits existierende Informationen zu verifizieren oder neue Daten zu generieren
3. Entwicklung von Modellen entsprechend kristallographischer Informationen, Ordnungsumwandlungen und magnetischer Eigenschaften (Kapitel 2.4)
4. Optimierungsprozess, bei dem alle justierbaren Parameter basierend auf den Literaturinformationen angepasst und iterativ mit den vorhandenen Literaturdaten abgeglichen werden (Kapitel 2.5.3)
5. Die angepassten Parameter spiegeln die freie Enthalpie für jede Phase wider und werden in einer Datenbank mit einer spezifischen Syntax abgespeichert

6. Über den Datensatz können Gleichgewichtsberechnungen durchgeführt und damit das Phasendiagramm oder andere thermodynamische Funktionen graphisch veranschaulicht werden.

Häufig ist es bei der CALPHAD-Methode unerlässlich zu einem früheren Arbeitsschritt zurückzukehren oder einzelne Schritte iterativ zu wiederholen. Darüber hinaus werden dem Anwender über Gewichtungsfaktoren, die Modellauswahl und über die Selektion der experimentellen Daten, vielfältige Variationsmöglichkeiten bei der thermodynamischen Optimierung gewährt. Eine Optimierung ist daher nie in Gänze abgeschlossen, da durch andere Gewichtungen, realitätsnähere Modelle oder durch neue Experimente, eine erneute Anpassung erforderlich wird.

2.5.2 Experimentelle und theoretische Eingangsdaten sowie deren Evaluierung

Das Fundament einer erfolgreichen thermodynamischen Modellierung und Optimierung bildet ein verlässlicher und konsistenter Datensatz aus konstitutionellen und thermochemischen Daten. Hierbei ist auf vertrauenswürdige Originaldaten zurückzugreifen sowie auf Kompatibilität zwischen den verschiedenen Experimenttypen zu achten. Auch eine Mittelwertbildung für „Datenwolken“ gilt es zu vermeiden. Da nur ein „wahrer“ Wert existiert, werden einzig die verlässlichsten experimentellen Daten über eine sorgfältige Evaluierung ausgewählt. Hierzu kann die CALPHAD-Methode unterstützend eingesetzt werden, da damit Inkompatibilitäten zwischen Messdaten feststellbar sind. Konstitutionelle Daten zeichnen sich einerseits durch eine hohe Sensitivität bzgl. relativen freien Enthalpien von unterschiedlichen Phasen aus, andererseits liefern sie wenig Informationen über absolute Werte. Thermochemische Daten allein sind hingegen zu ungenau, um ein Phasendiagramm korrekt wiederzugeben [7]. Daher ist die Kombination beider Datentypen für eine Modellierung essenziell.

Thermische Analyseverfahren wie DTA, Dilatometrie oder DSC geben Aufschluss über die Phasenumwandlungstemperaturen. Weiterhin sind mittels DSC kalorimetrische Größen wie Umwandlungsenthalpien oder Wärmekapazitäten zugänglich. Die Massenspektrometrie mittels Knudsen-Zelle (engl. „Knudsen cell mass spectrometry“, KCMS) oder elektromotorische Kraftmessungen (engl. „Electromotive force“, EMF) werden benutzt, um Aktivitäten zu messen. Bildungs- oder Mischungsenthalpien können über Lösungskalorimetrie ermittelt werden.

Kristallographische Informationen basierend auf Transmissionselektronenmikroskopie (engl. „Transmission electron microscopy“, TEM) oder Röntgenographie werden zur Definition eines geeigneten Modells benutzt (Kapitel 2.4). Hierbei ist besonders auf die Besetzung der Wyckoff-Position zu achten. Konoden können über lokale Messungen der Zusammensetzung mittels Elektronenmikroskopie sowie einem Detektor zur Röntgenanalyse quantifiziert werden.

Bei geordneten Phasen wird in den letzten Jahren zunehmend auf theoretische Ab-initio-Rechnungen zurückgegriffen. Dabei wird häufig die Dichtefunktionaltheorie (engl. „Density function theory“, DFT) mit der verallgemeinerten Gradientennäherung (engl. „Generalized gradient approximation“, GGA) verwendet, um die Grundenergien bei 0 K für verschiedene Atomkonfigurationen im Gitter mit VASP [47] oder WIEN2k [48] zu berechnen. Sollen daraus thermodynamische Größen oberhalb von 0 K abgeleitet werden, sind zusätzliche Simulationsmethoden notwendig. Deren Genauigkeit ist umstritten, da verschiedene Approximationen zu signifikant unterschiedlichen Ergebnissen führen können. Nichts desto trotz können Ab-initio-Rechnungen eine sinnvolle Ergänzung darstellen, um experimentell unzugängliche Daten, wie zum Beispiel Bildungsenthalpien von fiktiven Endgliedern zu definieren.

2.5.3 Optimierungsstrategien: „Gauß-Verfahren“ und „Trial and Error“-Methode

Ziel des thermodynamischen Optimierungsprozesses ist die Minimierung der Abweichung zwischen experimentellen Datenpunkten und derer, die durch Modellparameter berechnet wurden. Dies kann entweder über eine manuelle Anpassung nach der „Trial and Error“-Methode oder mithilfe des „Gauß-Verfahrens“ erfolgen, welches eine automatisierte, numerische Minimierung darstellt.

Zunächst wird die Optimierung mithilfe des „Gauß-Verfahrens“ erläutert. Hierbei werden sowohl thermochemische als auch konstitutionelle Messwerte (Kapitel 2.5.2) berücksichtigt, um die Parameter der freien Enthalpiefunktion simultan anzupassen. Dies ist besonders bei binären Systemen effizient, da hierfür meist eine Vielzahl verschiedener Messwerttypen vorliegt. Zu Beginn werden die Startwerte für die Variablen V_i abgeschätzt und Modellwerte $a_j^{\text{Modell}}(V_i)$ über die analytische Beschreibung berechnet. Der Abgleich mit experimentellen Datenpunkten a_j^{Exp} liefert die Abweichung A_j nach Gleichung (2.40).

$$\sum_{j=1}^n A_j^2 = \sum_{j=1}^n \left(w_j \cdot \frac{a_j^{\text{Exp}} - a_j^{\text{Modell}}(V_i)}{u_j} \right)^2 \rightarrow \min \quad (2.40)$$

Jeder Datenpunkt erhält eine Gewichtung über die Messunsicherheit u_j . Weiterhin besteht die Möglichkeit, Experimente bewusst über w_j zu gewichten. Dies ist zum Beispiel bei einem unausgeglichenen Verhältnis zwischen konstitutionellen und thermochemischen Daten sinnvoll oder bei besonders vertrauenswürdigen Experimenten. Die Modellparameter V_i , welche die freien Enthalpien der Phasen widerspiegeln, werden iterativ variiert und die Abweichung A_j über die Methode des kleinsten Fehlerquadrates nach Gauß minimiert. Das Minimum ist erreicht, wenn die Ableitung der Summe der Fehlerquadrate nach den Modellvariablen V_i Null ist (Gleichung (2.41)).

$$\frac{\partial}{\partial V_i} \sum_{j=1}^n A_j^2 = 2 \sum_{j=1}^n A_j \frac{\partial A_j}{\partial V_i} = 0 \quad \text{mit } i = 1, \dots, m \quad [8] \quad (2.41)$$

Zur Lösung der Gleichung (2.41) wird die Abweichung A_j als eine Taylorreihe approximiert (Gleichung (2.42)). Die Reihenentwicklung mit den Korrekturtermen ΔV_l für die Variablen V_i wird nach dem linearen Glied abgebrochen [8].

$$A_j \approx A_j^0 + \sum_{l=1}^m \frac{\partial A_j}{\partial V_l} \cdot \Delta V_l \quad [8] \quad (2.42)$$

Wird anschließend Gleichung (2.42) in Gleichung (2.41) eingesetzt, ergibt sich ein System von m linearen Gleichungen:

$$\sum_{j=1}^n \left\{ A_j^0 + \sum_{l=1}^m \frac{\partial A_j}{\partial V_l} \cdot \Delta V_l \right\} \frac{\partial A_j}{\partial V_i} = 0 \quad \text{mit } i = 1, \dots, m \quad [8] \quad (2.43)$$

Bei der angewendeten Methode handelt es sich um ein iteratives Verfahren, bei dem die Korrekturterme nach jedem Schritt geringer ausfallen. Begonnen wird mit den Startwerten für die Parameter V_i^0 . Diese werden in die Gleichung eingesetzt und damit ΔV_l berechnet. Anschließend werden die Korrekturterme zum ursprünglichen Parametersatz hinzuaddiert und die Gleichung erneut gelöst [8]. Damit die Anpassungsfunktion konvergiert, müssen bereits hinreichend gute Startwerte für die Modellparameter vorliegen. Als Maß für die Güte der thermodynamischen Optimierung wird die statistische Gesamtabweichung nach Gleichung (2.44) definiert.

$$A = \sum_{j=1}^n \frac{A_j^2}{m-n} \quad [8] \quad (2.44)$$

Da für eine thermodynamische Optimierung üblicherweise zahlreiche Parameter V_i angepasst werden, ist eine gewisse Systematik notwendig. Zunächst sollten die Parameter einzelner Phasen modelliert werden und erst im Anschluss alle heterogenen

Phasengleichgewichte. Entscheidend ist daher das Verständnis der Parameter und wie sich deren Variation auf die freien Enthalpiefunktionen auswirken. Schließlich werden keine direkten Änderungen am Phasendiagramm vorgenommen, sondern die freie Enthalpie der Einzelphasen angepasst (Doppeltangentenkonstruktion). Schwierig in der Handhabung sind implizite Werte, wie beispielsweise konstitutionelle Daten. Thermochemische Daten, wie Mischungsenthalpien der Schmelze oder Wärmekapazitäten, können hingegen direkt von der freien Enthalpiefunktion abgeleitet werden [13] (siehe Tabelle 2.1). Oft bietet es sich daher an, mit einem reduzierten experimentellen Datensatz zu beginnen und fortlaufend weitere experimentelle Gleichgewichte zu definieren.

Parameter in ternären und höher geordneten Systemen werden häufig zunächst abgeschätzt und anschließend über „Trial and Error“ systematisch an die evaluierten Daten angepasst. Eine numerische Optimierung findet bei dieser Methode nicht statt, obwohl damit theoretisch die bestmögliche Beschreibung des gesamten Systems erzielt werden kann. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in Systemen mit mehr als zwei Komponenten kaum konstitutionelle und häufig keinerlei thermochemische Daten zur Verfügung stehen, sodass die Vorteile des numerischen „Gauß-Verfahrens“ nicht zum Tragen kommen. Weiterhin sind die vorliegenden Gleichgewichte oftmals komplex, wodurch zahlreiche vordefinierte Gleichgewichte mit den Startwerten nicht berechenbar sind und das „Gauß-Verfahren“ nicht konvergiert. Bevor das sogenannte BINGSS-Modul [6, 19] entwickelt wurde, war die manuelle Anpassung auch für binäre Systeme gängige Praxis.

3 Experimentelle Methoden

Die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden werden im Folgenden näher erläutert. Angefangen von der chemischen Analyse über metallographische Methoden und Röntgenographie hin zu thermischen Analysemethoden. Die Kalibrierung der thermoanalytischen Geräte wird beleuchtet, das Vorgehen bei den Wärmekapazitätsmessungen diskutiert und Messunsicherheiten beschrieben. Die mit den erläuterten Methoden erhobenen Messdaten dienen als Eingangsgrößen für die thermodynamische Modellierung und Optimierung.

3.1 Chemische Analysen

Zur Verifizierung der nominellen Einwaage sowie zur Bestimmung von nicht-metallischen Verunreinigungen wird die chemische Analyse eingesetzt. Die Verifikation von metallischen Hauptelementen geschieht mittels induktiv gekoppelter optischer Emissionsspektroskopie (engl. „Inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy“, ICP–OES). Die Trägerheißgasextraktion (THGE) wird verwendet, um Verunreinigungen in Legierungen durch nicht-metallische Bestandteile zu quantifizieren.

3.1.1 Optische Emissionsspektroskopie

ICP–OES basiert auf der Analyse von emittiertem Licht. Das zu untersuchende Material wird feindispers in ein 4000 – 8000 K heißes Argon-Plasma zerstäubt. Abhängig von der Temperatur werden dabei Ionen, Atome oder Elektronen angeregt. Beim Zurückfallen in den stabilen Zustand emittieren diese für den Energieübergang spezifische elektromagnetische Strahlung in Form eines Bandspektrums. Die emittierten Energien werden mithilfe eines Spektrometers analysiert. Die gemessene Intensität korreliert mit der prozentualen Elementhäufigkeit in der Probe.

3.1.2 Trägerheißgasextraktion

Zur Bestimmung des Sauerstoff- und Stickstoffgehaltes werden die Proben gewogen und in einen Grafitiegel gelegt. Der Tiegel bildet zusammen mit zwei wassergekühlten Kupferelektroden einen Stromkreis. Über einen Strompuls (600 – 1200 A) wird der Tiegel

auf ca. 3000 K aufgeheizt und die Probe aufgeschmolzen. Der von der Probe freigesetzte Sauerstoff reagiert mit dem Grafittegel zu Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂), welches über einen Infrarotdetektor analysiert werden kann. Der Stickstoffgehalt wird über einen thermischen Leitfähigkeitsdetektor ermittelt [49].

3.2 Metallographie

Die Begriff Metallographie umfasst neben der Probenpräparation sämtliche Methoden, die zur Gefügeabbildung herangezogen werden können. Im Folgenden wird speziell auf die Licht- und Elektronenmikroskopie eingegangen. Bei letzterer wird zusätzlich zwischen verschiedenen Funktionsweisen und Detektoren unterschieden.

3.2.1 Lichtmikroskopie

Als erstes werden alle Schliffproben mit einem Auflichtmikroskop betrachtet. Daraus lassen sich Aussagen über die Präparationsqualität, Probenhomogenität sowie die Phasenverteilung treffen. Unterstützend können spezielle Kontrastmechanismen wie Polarisationskontrast oder Interferenzkontrast gewählt werden. In dieser Arbeit wird an nicht-kubischen Metallen über den Polarisationskontrast zwischen Kornorientierungen unterschieden. Bei optisch isotropen Metallen bleibt die Aufnahme dunkel, da zwei Polarisatoren, die um 90° zueinander verdreht sind, kein Licht hindurchlassen.

Ein optisch anisotropes Material (doppelbrechend) mit richtungsabhängigem Brechungsindex dreht die Polarisationssebene leicht, sodass etwas Licht durch den zweiten Polarisator (Analysator) hindurchgeht. Auf der Probe wird der Strahl in einen außerordentlichen und einen ordentlichen Strahl geteilt, welche sich unterschiedlich schnell ausbreiten (Gangunterschied) und erst durch den Analysator wieder vereint werden. Der typisch farbige Bildkontrast entsteht durch Interferenz.

3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) können deutlich höhere Auflösungen im Vergleich zur Lichtmikroskopie erzielt werden, da die Wellenlänge λ der Elektronen kleiner ist als die des sichtbaren Spektrums (Abbe-Theorie). Zusätzlich können neben der Gefügeabbildung quantitative Informationen hinsichtlich chemischer Zusammensetzung abgeleitet werden. Hierzu wird die Probenoberfläche mit einem fokussierten Elektronenstrahl systematisch abgerastert. Üblicherweise werden Feld-Emissions-

Kathoden (engl. „Field emission gun“, FEG) zur Emission der Elektronen benutzt, da diese eine geringe Energiebreite aufweisen. Die auf die Probe geschossenen Primärelektronen (PE) mit der Energie E_0 wechselwirken mit der Oberfläche, was zu mindestens drei detektierbaren Signaltypen führt (Abbildung 3.1):

1. Rückstreuielektronen (RE) wechselwirken elastisch mit dem Atom und können über einen Rückstreuielektronendetektor detektiert werden (Informationstiefe: einige 100 μm). Da die Rückstreuielektronen eine Ordnungszahlabhängigkeit aufweisen, existiert neben dem Topographiekontrast ein Materialkontrast. Demnach korrelieren Grauwerte qualitativ mit der chemischen Zusammensetzung.
2. Sekundärelektronen (SE) besitzen typischerweise eine Energie < 50 eV, wohingegen Elektronen mit der Energie $E \geq 50$ eV als Rückstreuielektronen deklariert werden. Sekundärelektronen wechselwirken inelastisch mit oberflächen-nahen Bereichen (Informationstiefe: ≤ 50 nm) und können von einem Detektor beim Heraustreten aus der Probenoberfläche abgesaugt werden (Flächenneigungs-kontrast).
3. Die einfallenden PE heben Elektronen überwiegend von kernnahen Schalen in höhere Energiezustände oder schlagen Elektronen gänzlich heraus. Anschließend kommt es im Atom zu Schalenwechseln, bei denen Elektronen auf energetisch niedrigere Zustände zurückfallen und dabei die für den Energieübergang spezifische Röntgenquanten emittieren. Die Detektion der emittierten Röntgenquanten erfolgt üblicherweise über die energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. „Energy dispersive spectroscopy“, EDS). In einem Halbleiterdetektor erzeugen die von der Probe emittierten Photonen Elektronen-Loch-Paare, deren Anzahl von der Photonenenergie abhängt. Die daraus entstehenden Spannungsimpulse werden von einem Vielkanalanalysator ausgezählt und in ein Spektrum aufgetragen. Die gemessenen Intensitäten korrelieren mit den Elementkonzentrationen. Vor allem für leichte Elemente (geringe Ordnungszahl) ist EDS jedoch mit hohen Messunsicherheiten behaftet, da deren Intensität im Bereich der Bremsstrahlung liegt. Ein weiterer Nachteil ist die geringe Energieauflösung von EDS. Daher wird EDS in dieser Arbeit nur zur schnellen Abschätzung von Konzentrationen verwendet.

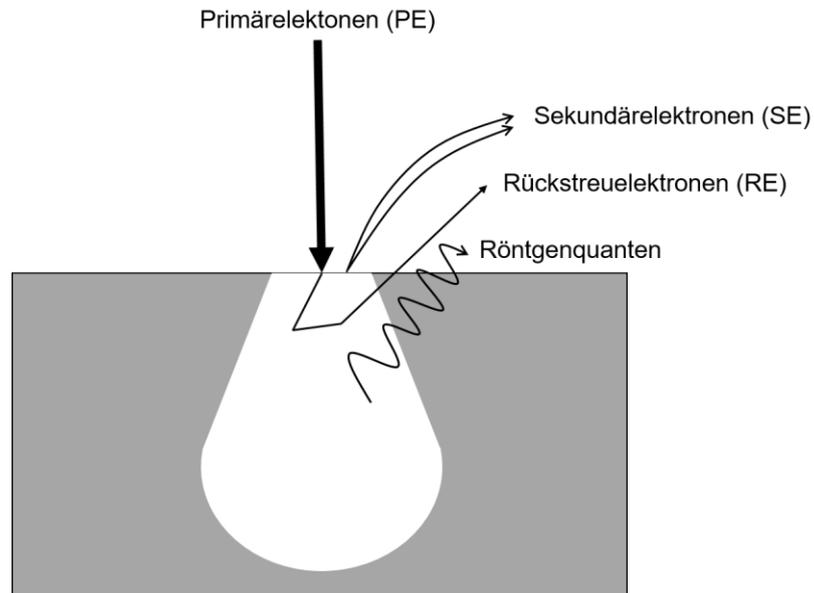


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Anregungsvolumens eines Primärelektronenstrahls (PE-Strahl) in der Probe sowie die daraus resultierenden Signaltypen: SE, RE und Röntgenquanten.

3.2.3 Mikrosonde

Für hochgenaue, quantitative Konzentrationsmessungen wird eine Elektronenstrahlmikrosonde (EPMA) mit einem winkeldispersivem Spektrometer (engl. „Wavelength dispersive spectroscopy“, WDS) gekoppelt. Im Unterschied zum Standard-REM arbeitet die Mikrosonde mit höheren Strahlströmen, wodurch eine bessere Röntgenquantenausbeute gewährleistet wird. WDS erlaubt zusätzlich eine höhere Energieauflösung als EDS, da die emittierte Röntgenstrahlung nur bei Erfüllung des Bragg-Gesetzes von einem entsprechenden Kristall reflektiert wird. Daher wird WDS für die quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung von Phasen bevorzugt. Für verschiedene Elemente i sind allerdings verschiedene Analysekrystalle notwendig. Über die gemessene Intensität kann gemäß Gleichung (3.1) auf die Elementkonzentration geschlossen werden.

$$x_{i,P} = k_i \cdot \frac{I_{i,P}}{I_{i,Ref}} \cdot x_{i,Ref} \quad (3.1)$$

Hierbei repräsentieren $I_{i,Ref}$ und $I_{i,P}$ die gemessenen Intensitäten der Referenz, respektive der Probe und $x_{i,Ref}$ sowie $x_{i,P}$ Elementkonzentrationen. k_i ist der sogenannte ZAF-Korrekturfaktor, der die gemessenen Intensitäten (Zählraten) auf die folgenden Probeneinflüsse nach Gleichung (3.2) hin korrigiert:

1. Reflexion der Elektronen ist ordnungszahlabhängig (Z-Korrektur)

2. Die Wahrscheinlichkeit der Absorption von generierten Röntgenquanten hängt von ihrer Tiefe ab und kann über eine Tiefenverteilungsfunktion beschrieben werden (Absorptionskorrektur)
3. Anregung von Fluoreszenzstrahlung in der Probe (Fluoreszenzkorrektur)

$$k_i = (Z \cdot A \cdot F)_i \quad (3.2)$$

Als Kalibriermaterialien dienen reine Elemente oder einphasige Legierungen bekannter Zusammensetzung.

3.2.4 Elektronenrückstreubeugung

Elektronenrückstreubeugung (engl. „Electron backscatter diffraction“, EBSD) ermöglicht, die kristallographische Orientierung an jedem beliebigen Ort der Probenoberfläche zu erfassen. Daraus ableiten lässt sich die Kornorientierung, weshalb die Methode auch Orientierungsmikroskopie genannt wird. Zusätzlich können die im Material vorliegenden Phasen identifiziert werden. Oberflächen für EBSD-Messungen müssen mit besonderer Sorgfalt präpariert werden, da die Informationstiefe gering ist. Ziel ist es, eine besonders topographiearme Oberfläche zu erzeugen, um Signalverluste zu vermeiden.

EBSD-Messungen werden in einem REM durchgeführt. Hierzu wird neben der klassischen Standardausstattung zur Topographieabbildung, ein Detektor (Phosphorschirm), eine ladungsgekoppelte-Kamera (engl. „Charged coupled device“, CCD) und die entsprechende Auswertesoftware benötigt. Mit dem PE-Strahl wird auf eine um 70° verkippte Probe fokussiert (Abbildung 3.2). Die Elektronen werden beim Auftreffen elastisch und inelastisch in alle Raumrichtungen gestreut. Innerhalb der Probe liegt eine ellipsoide (wegen Probenkipfung) Elektronenquelle vor. Für jede Netzebenenschar im Kristall existieren demnach elastisch gestreute Elektronen, welche unter einem bestimmten Winkel θ_{hkl} auf die Netzebene mit den Miller-Indizes hkl treffen und dadurch die Bragg-Gleichung (3.3) erfüllen.

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) \quad (3.3)$$

λ entspricht der Elektronenwellenlänge, n der Beugungsordnung, d_{hkl} dem Netzebenenabstand und θ_{hkl} dem Ein- und Ausfallswinkel zwischen den elastisch gestreuten Elektronen und der reflektierenden Netzebene.

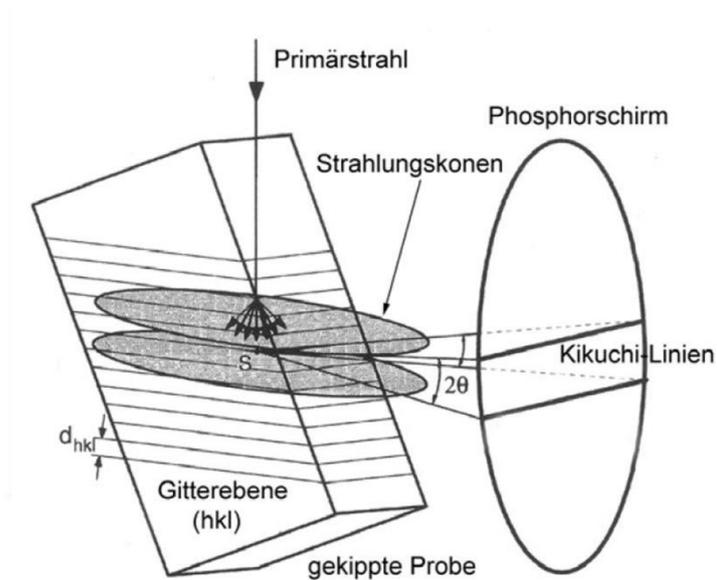


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips von EBSD, modifiziert von [50]. Es bilden sich Kikuchi-Linien, über die auf die vorliegende kristallographische Orientierung zurückgerechnet werden kann.

Elektronen, die unter dem Bragg-Winkel an der entsprechenden Netzebene gebeugt werden, formen beim Austreten aus dem Material zwei Kesselkegel (Strahlungskegel). Da der Beugungswinkel sehr klein ist, bilden die Kesselkegel in erster Näherung eine Linie als Schnittpunkt mit dem Detektor (Öffnungswinkel der Kesselkegel = $180^\circ - 2\theta$). Die Schnittpunkte der Kesselkegel mit dem Phosphorschirm werden als Kikuchi-Linien bezeichnet und liefern das Realraumbild der gebeugten Netzebenen (siehe Abbildung 3.2). Mit einer CCD-Kamera werden die Kikuchi-Linien aufgezeichnet und in den Hough-Raum transformiert. Da die Kikuchi-Linien direkt mit den Netzebenen im Kristall verknüpft sind, können die Zonenachsen über die Analyse von Schnittpunkten identifiziert werden. Mithilfe dieser Information und der Kenntnis des Referenzsystems, kann auf die lokal vorliegende Kristallorientierung und den Strukturtyp geschlossen werden.

3.3 Röntgenographie

Die Röntgenographie umfasst eine breite Palette an Untersuchungsmethoden. Da in dieser Arbeit nur die atomare Struktur von kristallinen Materialien bestimmt werden soll, ist ausschließlich die Pulver-Röntgendiffraktometrie Gegenstand der nachfolgenden Ausführung. Mithilfe einer Wolfram-Kathode werden Elektronen erzeugt, die über ein angelegtes elektrisches Feld in Richtung der Anode (häufig Kupfer oder Molybdän) beschleunigt werden. Durch die Interaktion mit dem wassergekühlten Anodenmaterial entstehen Röntgenstrahlen, denen die Probe ausgesetzt wird. Die Wechselwirkung

zwischen Röntgenstrahlen und den Elektronenschalen der Probenatome wird als Beugung bezeichnet. Nach dem Bragg-Ansatz ist der Kristall aus verschiedenen Ebenen aufgebaut, die als semi-transparente Spiegel wirken. Die gebeugten Röntgenstrahlen werden zurückreflektiert und führen bei ganzzahligem Gangunterschied n , gemäß der Bragg-Gleichung (3.3), zu konstruktiver Interferenz. Jede kristallographische Ebene ist über die Miller Indizes hkl eindeutig beschrieben.

In einem Diffraktometer werden verschiedene Röntgen-Einfallswinkel abgefahren, wobei der Strahl immer auf einen fixen Punkt der Probe fokussiert bleibt. Die winkelabhängige Intensität der reflektierten Röntgenstrahlung kann über einen Halbleiterdetektor analysiert werden. In einem kristallinen Material entstehen durch konstruktive Interferenz scharfe Reflexe, welche mit einer spezifischen Netzebenenfamilie korreliert werden können. Jede Kristallstruktur besitzt daher ein charakteristisches Diffraktogramm, das über den Abgleich mit Datenbanken einer Phase zugeordnet werden kann. Ist die Phase identifiziert, können weitere kristallographische Informationen mithilfe einer Rietveld-Verfeinerung abgeleitet werden. Diese Methode stellt einen Minimierungsprozess nach Gleichung (3.4) dar, bei der die Abweichung A zwischen der gemessenen Intensität $I_i(\text{Exp})$ und der berechneten Intensität $I_i(\text{Modell})$ verkleinert wird. Hierzu werden verschiedenste Parameter variiert, die in die Berechnung von $I_i(\text{Modell})$ einfließen. Die Rechnungen beruhen dabei auf dem Strukturmodell der vorab identifizierten Phase. Der Minimierungsprozess erfolgt softwarebasiert mit Programmen wie zum Beispiel MAUD [51] oder TOPAS [52], wobei zusätzlich ein Gewichtungsfaktor w_i verfügbar ist.

$$A = [w_i \cdot \{I_i(\text{Exp}) - I_i(\text{Modell})\}]^2 \rightarrow \min \quad (3.4)$$

Die Reflexpositionen liefern Informationen zum Gitterparameter, wohingegen Informationen zur Atomposition (x,y,z) und Besetzung über die Reflexintensitäten zugänglich sind. Daneben ist die quantitative Bestimmung von Phasenzusammensetzungen möglich.

3.4 Thermoanalytische Messungen

Die thermische Analyse umfasst verschiedene Messprinzipien, mithilfe derer sich charakteristische Eigenschaften als Funktion der Temperatur aufzeichnen lassen. Dabei wird ausgenutzt, dass sich thermodynamische Größen temperaturabhängig ändern. Bevor eine ausführliche Diskussion von Wärmekapazitätsmessungen (Kapitel 3.4.3) erfolgt,

werden die prinzipiellen Messmethoden (Kapitel 3.4.1) und deren Kalibrierung (Kapitel 3.4.2) erläutert.

3.4.1 Messmethoden: DTA, Dilatometrie und DSC

In dieser Arbeit wird Dilatometrie zur Detektion von Volumenänderungen sowie DTA und DSC zur Erfassung von energetischen Vorgängen benutzt. Alle drei Verfahren dienen der Identifizierung von Phasenübergängen, da sich der Ausdehnungskoeffizient bzw. die Enthalpie an Phasengrenzen spezifisch ändert. DSC bietet zusätzlich die Möglichkeit enthalpische Größen quantitativ zu erfassen.

3.4.1.1 Differenz-Thermoanalyse (DTA)

DTA misst die Änderung der Temperaturdifferenz (Thermospannung) zwischen einer Probe und einem inerten Referenzmaterial, wenn beide demselben Temperaturprogramm unterworfen sind [53]. Die Temperaturdifferenz wird über zwei entgegengesetzt geschaltete Thermoelemente (Seebeck-Effekt) als Spannung ΔU ausgegeben. Im Gegensatz zu DSC findet kein Wärmefluss zwischen Probe und Referenz statt.

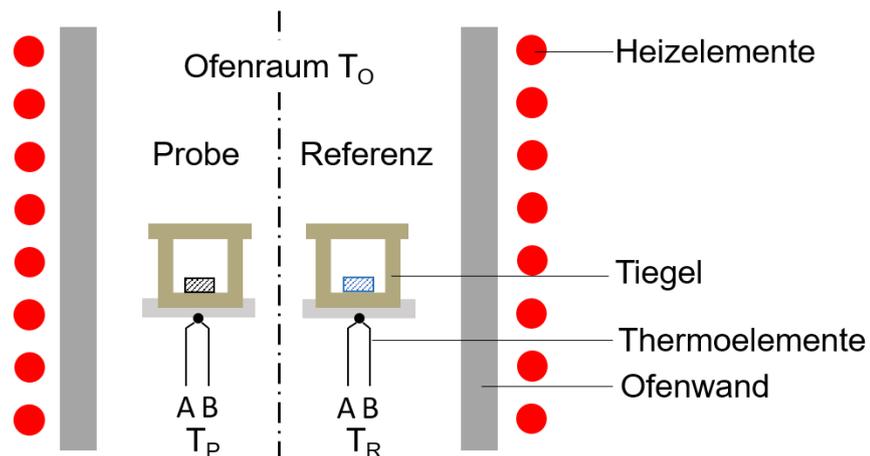


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau einer DTA. Die Temperaturen, die im Ofen T_O , am Proben Tiegel T_P und am Referenz Tiegel T_R vorliegen, sind eingetragen.

Die verschiedenen Temperaturen im Ofen, am Proben- und Referenz Tiegel – T_O , T_P und T_R (Abbildung 3.3) können beim Aufheizen mit konstanter Geschwindigkeit über die Zeit aufgetragen werden (Abbildung 3.4 (a)). Die Messkurven verlaufen parallel $\Delta T = T_P - T_R = 0$, bis eine Probenreaktion eintritt, die auf einen charakteristischen Energieumsatz beim Phasenübergang zurückzuführen ist. Demnach können endotherme oder exotherme Reaktionen anhand einer Abweichung im Temperatur-Zeit-Probensignal detektiert werden.

Als zeitabhängiges Messsignal dient die Spannung ΔU , die aus der Temperaturdifferenz ΔT zwischen Referenz- und Probeniegel abfällt (Abbildung 3.4 (b)).

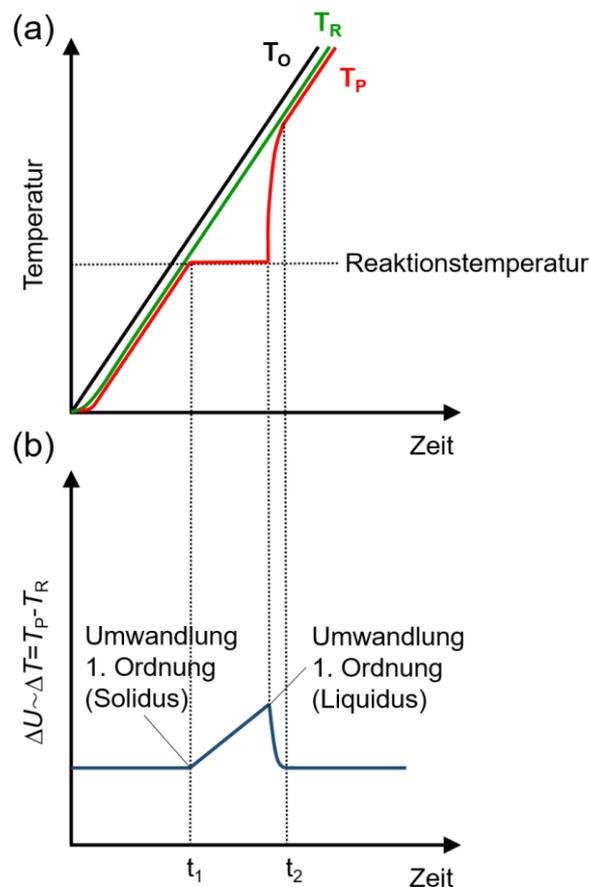


Abbildung 3.4: Bestimmung von Umwandlungstemperaturen aus (a) den Thermoelement-Signalen T_O , T_R und T_P , aufgetragen gegen die Zeit und (b) aus der Temperaturdifferenz bzw. der daraus resultierenden Spannungsdifferenz.

Bei konstanter Heizrate kann das Messsignal anstatt über der Zeitachse auch über die Temperatur aufgetragen werden (Thermogramm). Damit erlaubt DTA die Bestimmung von charakteristischen Reaktionstemperaturen in der Probe. Die Definition von Reaktionstemperaturen ist abhängig von der Umwandlungsart. Nach Ehrenfest [54] ist zwischen Umwandlungen erster und zweiter Ordnung zu unterscheiden, wobei die Ordnung eines Phasenübergangs vom Verhalten der freien Enthalpie und deren Ableitungen nach ihren natürlichen Variablen T und p abhängt.

Bei Umwandlungen erster Ordnung sind die ersten Ableitungen der freien Enthalpie (also S , V und H) unstetig. Definiert wird diese Art der Umwandlung im Aufheizsegment über die „erste Abweichung von der Basislinie“ oder über den „extrapolierten Onset“. Erstere zeigt nach dem „National Institute of Standards and Technology“ (NIST) [55] eine geringere Heizratenabhängigkeit und beschreibt, im Fall der Solidustemperatur, das erste Auflösen

der Kristallstruktur. Die „Gesellschaft für Thermische Analyse e.V.“ (GEFTA) [56, 57] und die „International Union of Pure and Applied Chemistry“ (IUPAC) [58] hingegen empfehlen die Verwendung der extrapolierten Schmelztemperatur, da diese unabhängig vom Operator (automatisiert) und Probenparametern ist. In dieser Arbeit wird keine Extrapolation der Heizrate zu $\beta = 0$ durchgeführt. Daher findet die heizratenunabhängigere Methode nach NIST [55] Anwendung, um Umwandlungen erster Ordnung zu definieren. Dies schließt sowohl Solidustemperaturen von Legierungen als auch Schmelzpunkte von Elementen ein. In dieser Arbeit werden überwiegend Legierungen vermessen, welche einen Schmelzbereich und daher, nicht wie reine Elemente, einen linearen Abschnitt im DSC/DTA-Signal aufweisen [55]. Dies spricht ebenfalls gegen die Verwendung des „extrapolierten Onset“ bei der Temperaturkalibrierung mit reinen Elementen, da zum Kalibrieren und Messen stets die gleiche Methodik benutzt werden muss.

Liquiduspunkte werden im Aufheizsegment am Maximum definiert (Abbildung 3.4 (b)), bevor das Messsignal auf die Basislinie abfällt [55]. Die Temperatur, bei der das Messsignal wieder auf die Basislinie läuft, hat keine metallurgische Bedeutung, sondern gibt lediglich Auskunft über die Effizienz des Wärmetransfers [55]. Alternativ bietet es sich an, Liquiduspunkte im Abkühlsegment zu bestimmen, jedoch können hierbei Unterkühlungseffekte oder metastabile Phasengleichgewichte auftreten.

Bei Umwandlungen zweiter Ordnung sind die ersten Ableitungen der freien Enthalpie (also S , V und H) stetig, die zweiten Ableitungen (zum Beispiel $C_p/-T$) hingegen nicht. Demnach ist ein Maximum der Wärmekapazität zu beobachten, jedoch keine „latente Wärme“, weshalb die Umwandlungstemperatur heizratenunabhängig ist. Mit Annäherung an die Umwandlungstemperatur läuft der Ordnungsparameter oder der Magnetismus stetig gegen Null. In der DTA bewirkt diese plötzliche Änderung auf einen „konstanten“ Wert, vergleichbar mit einem Schmelzereignis, eine Art exponentielles Zurücklaufen auf die Basislinie. Aufgrund der Ähnlichkeit des Wärmekapazitätsverlaufs zum griechischen Buchstaben „Lambda“, wird dies auch als „ λ -Maximum“ bezeichnet. Das Maximum des Wärmeeffektes wird als Reaktionspunkt definiert, da dieses demjenigen Punkt entspricht, an dem der Ordnungsparameter, respektive der Magnetismus, Null erreicht.

3.4.1.2 Dilatometrie

Mit der Dilatometrie wird der thermische Ausdehnungskoeffizient mechanisch aufgezeichnet. Mit steigender Temperatur nimmt dieser tendenziell zu, da sich der mittlere Atomabstand vergrößert. Der linearere Ausdehnungskoeffizient α eines Materials wird nach

Gleichung (3.5) definiert und ist maßgeblich durch die Bindungsverhältnissen in der entsprechenden Phase bestimmt.

$$\alpha = \frac{\Delta l}{\Delta T} \cdot \frac{1}{l_0} \quad (3.5)$$

Mit Δl Längenänderung der Probe bei einer Temperaturerhöhung um ΔT und l_0 Ausgangslänge der Probe bei T_0 . Die Längenänderung wird durch sensitive Schubstangen und dem thermisch isolierten Wegmesssystem detektiert (siehe Abbildung 3.5). Über die gemessenen Änderungen des Ausdehnungskoeffizienten sind Umwandlungstemperaturen zugänglich.

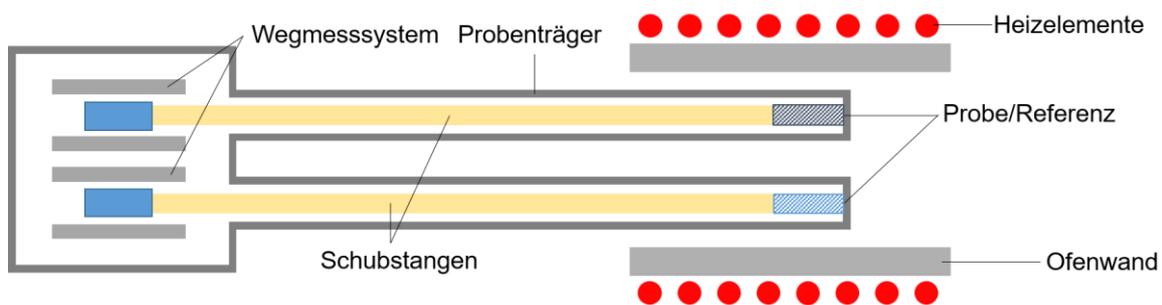


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung eines Schubstangen-Dilatometers mit Wegmesssystem.

3.4.1.3 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Neben der reinen thermischen Untersuchung mit DTA oder Dilatometrie sind über DSC zusätzlich enthalpische Größen messbar. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf Wärmefluss-DSC-Messungen, weshalb die leistungskompensierte DSC nicht weiter ausgeführt wird.

Mithilfe der dynamischen Wärmefluss-DSC wird die Änderung der Wärmeflussdifferenz $\Delta\Phi$ vom Ofen zur Probe Φ_{OP} und zur Referenz Φ_{OR} als Funktion der Temperatur und Zeit gemessen [53]. Dabei müssen beide demselben Temperaturprogramm unterworfen sein. Der Wärmefluss kann jedoch nicht direkt gemessen werden, sondern beruht auf der Temperaturdifferenz ΔT zwischen Probe und Referenz. DSC stellt demnach eine Weiterentwicklung der DTA dar, da auch bei der DSC die Temperaturdifferenz ΔT als primäre Messgröße fungiert. Der Unterschied zu DTA besteht darin, dass nach Gleichung (3.6), die gemessene Temperaturdifferenz ΔT direkt proportional zur Wärmeflussdifferenz $\Delta\Phi$ ist (Fouriersches Gesetz der Wärmeleitung) [53].

$$\Delta T \sim \Delta U \sim \Delta\Phi = \Phi_{OP} - \Phi_{OR} \quad [53] \quad (3.6)$$

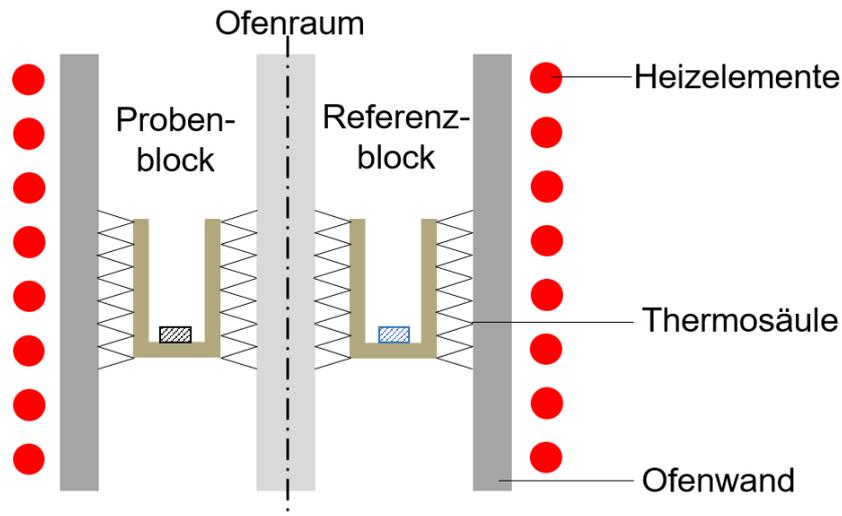


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau einer Wärmefluss-DSC mit zylindrischen Thermosäulen, die aus in Reihe geschalteten Thermoelementen bestehen (3D-Sensor).

3.4.2 Kalibrierung

In dieser Arbeit wird zwischen der Temperaturkalibrierung und der kalorimetrischen Kalibrierung unterschieden. Alle drei in Kapitel 3.4.1 vorgestellten Messverfahren können im Hinblick auf ihre Temperatur kalibriert werden. Nur für die DSC ist eine zusätzliche kalorimetrische Kalibrierung sinnvoll.

3.4.2.1 Temperturkalibrierung von DTA, DSC und Dilatometer

Oftmals entspricht die gemessene Temperatur T_{exp} nicht der wahren Reaktionstemperatur T_{w} , was durch viele Faktoren bedingt sein kann [53]. In der DTA beispielsweise befinden sich die Thermoelemente am Boden des Probenhalters und nicht direkt an der Probe, wodurch thermische Widerstände entstehen. Zusätzlich ist die Probe von einem Tiegel umschlossen, was zu einer weiteren Beeinträchtigung und Verzögerung der Wärmeübertragung führt. Durch die räumliche Trennung von Thermoelement und Probe entstehen systematische Abweichungen zwischen gemessener Temperatur und tatsächlicher Proben temperatur, die über eine Temperaturkalibrierung erfasst werden müssen. Mittels Materialien bekannter Reaktionstemperatur kann das Gerät kalibriert und somit die Temperaturabweichungen berücksichtigt werden. Üblicherweise werden hierzu gemessene Schmelztemperaturen oder andere charakteristische Punkte von bekannten Standardmaterialien mit der ITS–90 [59] abgeglichen. Bei der Auswahl der Kalibriermaterialien muss darauf geachtet werden, möglichst reine und zertifizierte Materialien zu verwenden, die den vorgesehenen Messbereich komplett abdecken. Über eine Minimierung von Fehlerquadraten kann ein Korrekturpolynom berechnet werden (Gleichung (3.7)). Mithilfe

der erhaltenen Funktion wird anschließend die Temperaturskala korrigiert (Gleichung (3.8)), wodurch jeder gemessenen Temperatur eine korrigierte, wahre Umwandlungstemperatur T_W zugeordnet wird.

$$\Delta T_{\text{korr}} = a_T + b_T \cdot T_{\text{exp}} + c_T \cdot T_{\text{exp}}^2 \quad (3.7)$$

$$T_W = T_{\text{exp}} + \Delta T_{\text{korr}} \quad (3.8)$$

3.4.2.2 Kalorimetrische Kalibrierung von DSC

Ziel der kalorimetrischen Kalibrierung ist die Bestimmung des Proportionalitätsfaktors (Gleichung (3.6)) zwischen dem Messsignal (Spannung) und dem kalorischen Wert als Funktion der Temperatur. Unerlässlich ist neben der kalorimetrischen Kalibrierung auch die Temperaturkalibrierung der DSC, da neben enthalpischen Größen auch Reaktionstemperaturen messbar sind. Da für kontinuierliche und diskontinuierliche Messverfahren unterschiedliche Vorgehensweisen erforderlich sind, wird bei der kalorimetrischen Kalibrierung zwischen diskontinuierlicher Wärme-Kalibrierung und kontinuierlicher Wärmeflusskalibrierung unterschieden.

Wärmeflusskalibrierung (kontinuierliche Methode)

Die kontinuierliche Wärmeflusskalibrierung kann mithilfe einer Probe bekannter Wärmekapazität $c_{p,\text{Ref}}$ durchgeführt werden. Letztendlich wird das gemessene Signal mit der Wärmekapazität einer bekannten Probe nach Gleichung (3.9) in Beziehung gesetzt. Üblicherweise wird hierzu synthetischer Saphir verwendet und das zu messende Temperaturintervall mit der Heizrate β kontinuierlich abgefahren. Zuvor wird das Signal ΔU_0 durch eine Messung mit leeren Tiegeln ermittelt und von der Referenzmessung (Saphir) ΔU_{Ref} abgezogen.

$$K_\phi(T) = \frac{c_{p,\text{Ref}} \cdot \beta \cdot m_{\text{Ref}}}{\Delta U_{\text{Ref}} - \Delta U_0} \quad [53] \quad (3.9)$$

Über die beschriebene Vorgehensweise kann das gemessene Signal ΔU_{exp} bei gegebener Heizrate und Temperatur mit dem wahren Wärmefluss Φ_{Wahr} nach Gleichung (3.10), welcher von der Probe aufgenommen oder abgegeben wird, verknüpft werden.

$$\Phi_{\text{Wahr}} = K_\phi(T) \cdot \Delta U_{\text{exp}} \quad [53] \quad (3.10)$$

Wärme-Kalibrierung (diskontinuierliche Methode)

Bei der Wärme-Kalibrierung werden Enthalpieänderungen durch Integration der $\Delta U_{\text{exp}} - \Delta U_0$ -Kurven über die Zeit berechnet. Die sich aus der Integration ergebende Reaktionsfläche korreliert mit der ausgetauschten Wärme und kann mit der bekannten Reaktionsenthalpie aus der Literatur verknüpft werden. Häufig wird „als Reaktion“ das Schmelzen von reinen Metallen herangezogen, da es oft genau beschrieben und bekannt ist. Nach Gleichung (3.11) lässt sich anschließend der temperaturabhängige Proportionalitätsfaktor $K_Q(T)$ zwischen Reaktionsfläche und der bekannten latenten Schmelzwärme berechnen. Der reziproke Proportionalitätsfaktor wird häufig auch als geräteabhängiger Sensitivitätskoeffizient bezeichnet.

$$K_Q(T) = \frac{Q_w}{\int_{t_i}^{t_f} [\Delta U_{\text{exp}}(t) - \Delta U_0(t)] dt} \quad [53] \quad (3.11)$$

Q_w ist hierbei die bekannte Reaktionswärme aus der Literatur und das Integral beschreibt die gemessene Reaktionsfläche. Durch die Auswahl von verschiedenen Metallen mit unterschiedlichen Schmelzpunkten kann der zu untersuchende Temperaturbereich mit der Kalibrierung abgedeckt werden. Aus den Einzelwerten für K_Q wird über einen Minimierungsprozess, analog zur Temperaturkalibrierung, eine Kalibrierfunktion berechnet und mit dem experimentellen Ergebnis multipliziert.

Alternativ zur Schmelzwärme von Metallen kann zur Kalibrierung auch diejenige Wärmemenge herangezogen werden, die zur definierten Temperaturerhöhung eines Materials benötigt wird. Die über die Zeit integrierte Fläche zwischen Basislinie und Referenzmessung korreliert demnach mit der Enthalpiedifferenz, die zur Erwärmung des Kalibrationsmaterials um ΔT benötigt wird. Als Kalibrationsmaterial wird üblicherweise Saphir verwendet, da dessen temperaturabhängige Enthalpie sehr genau bekannt ist. Nach Erreichen des neuen Gleichgewichtszustandes wird die Solltemperatur erneut um ΔT erhöht. Vorteilhaft an diesem stufenweisen Verfahren ist, dass ein einziges exakt beschriebenes Kalibrationsmaterial ausreicht, um den gesamten Messbereich abzudecken. Diese Kalibriermethode wird bei der diskontinuierlichen Wärmekapazitätsmessung herangezogen, welche im nächsten Kapitel näher beleuchtet wird.

Die beiden Proportionalitätsfaktoren $K_Q(T)$ und $K_\emptyset(T)$ sind in der Realität nicht identisch. $K_Q(T)$ ist hierbei als integraler Mittelwert von $K_\emptyset(T)$ zu verstehen [53].

3.4.3 Wärmekapazitätsmessung

In dieser Arbeit werden Wärmekapazitäten ausschließlich mittels DSC bestimmt. Die in der DSC detektierte Messspannung ΔU setzt sich gemäß Gleichung (3.12) aus drei Beiträgen zusammen.

$$\Delta U = \Delta U_{\text{Reaktion}} + \Delta U_0 + \Delta U_{c_p} \quad [60] \quad (3.12)$$

$\Delta U_{\text{Reaktion}}$ repräsentiert hierbei Phasenumwandlungen und ΔU_0 gibt die Abweichung vom idealen Verhalten des Gerätes an. ΔU_{c_p} bildet diejenige Spannung ab, die nach Gleichung (3.13) direkt mit der Wärmekapazität korreliert.

$$c_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = \frac{\frac{dH}{dt}}{\frac{dT}{dt}} = \frac{\Delta U_{c_p}}{\beta} \quad [53] \quad (3.13)$$

Gemäß der Gleichungen (3.12) und (3.13) müssen die beiden verbleibenden Spannungen $\Delta U_{\text{Reaktion}}$ und ΔU_0 bekannt sein, um Wärmekapazitäten ableiten zu können [60]. Im idealen Fall sollten $\Delta U_{\text{Reaktion}}$ und ΔU_0 während einer Wärmekapazitätsmessung „Null“ ergeben oder zumindestens genau festgelegt sein. Folglich sollten keine anderen unbekanntes exo- oder endothermen Reaktionen oder apparative Einflüsse vorliegen, die sich mit ΔU_{c_p} überlagern. Durch eine vorangeschaltete Kontrolle des zu untersuchenden Messbereichs können mögliche Effekte durch $\Delta U_{\text{Reaktion}}$ ausgeschlossen werden. Da die apparativen Einflüsse ΔU_0 im Realbetrieb nie „Null“ ergeben, werden diese vorab in Form einer Grundlinienmessung erfasst. Aus diesen grundsätzlichen Überlegungen zur Zusammensetzung des Messsignals ΔU (Gleichungen (3.12) und (3.13)) und zur kalorimetrischen Kalibrierung (Kapitel 3.4.2) leitet sich die sogenannte Drei-Schritt-Methode [53, 58, 61] zur Wärmekapazitätsbestimmung ab. Diese setzt sich aus drei separaten Messkonfigurationen zusammen:

1. Grundlinienmessung ΔU_0 : Zuerst wird die Grundlinie mit zwei leeren Tiegeln auf der Proben- und Referenzseite bestimmt, was die Asymmetrie des Geräts wiedergibt.
2. Referenzmessung ΔU_{Ref} : Eine gut beschriebene Referenz (üblicherweise Saphir) wird in den Probentiegel gelegt und damit die kalorimetrische Kalibrierung nach Gleichung (3.9) oder (3.11) durchgeführt.
3. Probenmessung ΔU_p : Die Referenz (Saphir) wird durch das unbekannte Probenmaterial ausgetauscht. Über die Multiplikation mit dem Kalibrierfaktor $K_{\phi}(T)/K_Q(T)$ kann das Messsignal von einer Spannung in eine kalorimetrische Größe umgerechnet werden.

Dies bedeutet, dass für jede individuelle Messung eine Grundlinienmessung und eine kalorimetrische Kalibrierung (Kapitel 3.4.2) mit einem Material bekannter Wärmekapazität durchgeführt wird. Der Probeniegel wird dabei unterschiedlich bestückt, wobei die Referenzseite stets leer bleibt (Abbildung 3.8).

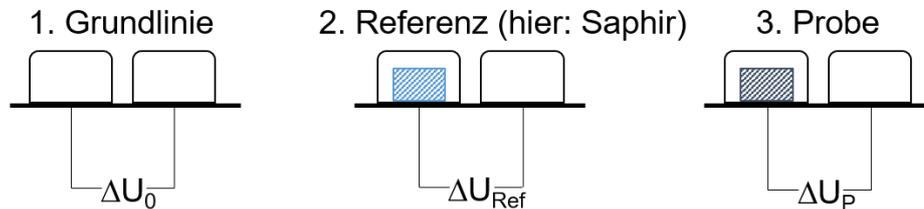


Abbildung 3.8: Veranschaulichung der individuellen Messkonfigurationen bei der klassischen Drei-Schritt-Methode.

Um den Einfluss des Operators zu reduzieren, bleibt der Referenztiegel unberührt. Die experimentellen Rahmenbedingungen zwischen der Referenzmessung und der Probenmessung werden möglichst gleich gehalten, indem die Masse der Probe m_P nach Gleichung (3.14) vorab an die thermische Masse der Referenz bestmöglich angepasst wird.

$$m_P = \frac{m_{\text{Ref}} \cdot c_{p,\text{Ref}}}{c_{p,P}} \quad [53] \quad (3.14)$$

Über die Wahl der Messmethode (kontinuierlich oder diskontinuierlich) zur Wärmekapazitätsbestimmung ist auch deren kalorimetrische Kalibrierung vorgegeben. Auf beide Messmodi sowie deren spezifischen Vor- und Nachteile wird nun im Detail eingegangen.

3.4.3.1 Kontinuierlicher Modus (Dynamisches Verfahren)

Das Temperaturprogramm ist für alle drei Messkonfigurationen (Grundlinien-, Referenz- und Probenmessung) identisch und besteht aus einer Abfolge von isothermen und dynamischen Segmenten. Begonnen wird mit einem isothermen Segment, es folgt ein dynamisches Aufheizsegment und schließlich erneut ein isothermes Segment (siehe Abbildung 3.9). Aus den dynamischen Aufheizsegmenten kann im Anschluss an die drei Einzelmessungen, mithilfe des Proportionalitätsfaktors $K_\phi(T)$ (Gleichung (3.9)), die Wärmekapazität der Probe $c_{p,P}$ berechnet werden (Gleichung (3.15)).

$$c_{p,P} = \frac{K_\phi(T) \cdot (\Delta U_P - \Delta U_0)}{m_P \cdot \beta} \quad [53] \quad (3.15)$$

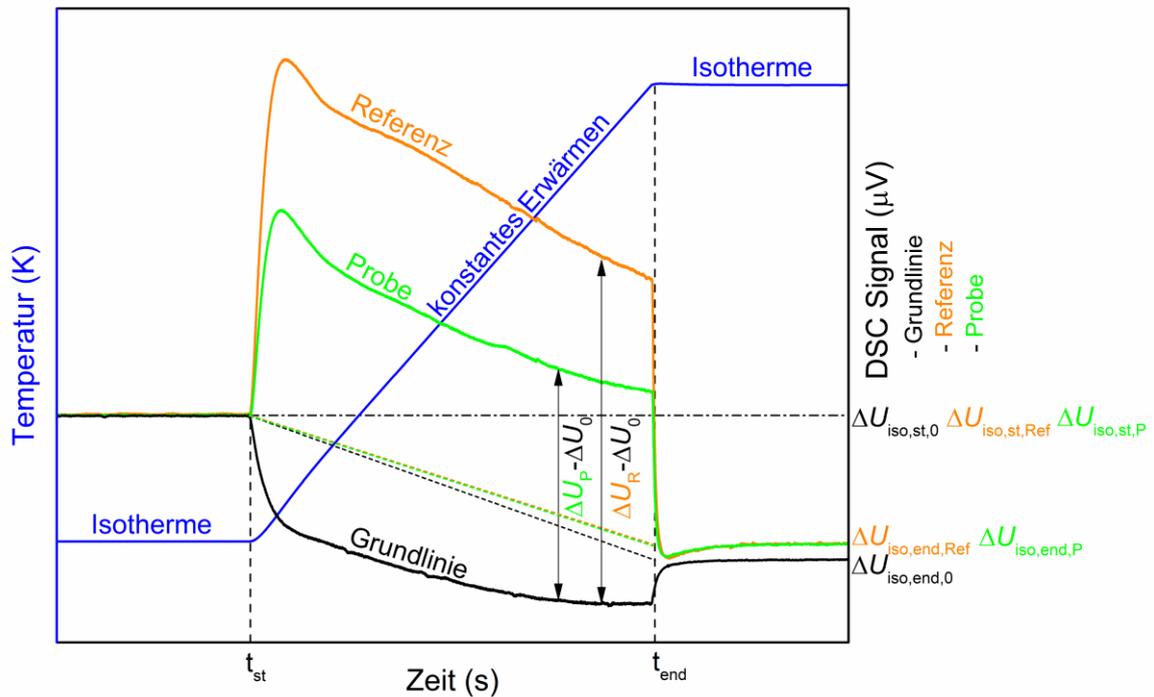


Abbildung 3.9: Gemäß der Drei-Schritt-Methode sind die drei erforderlichen Einzelmessungen zur Bestimmung der Wärmekapazität im kontinuierlichen Modus visualisiert.

Die isothermen Segmente (Abbildung 3.9) werden entsprechend lang gewählt, sodass das System ausreichend Zeit zur Gleichgewichtseinstellung hat. Aus Gründen der Wiederholbarkeit, wird der in Abbildung 3.9 dargestellte Zyklus mindestens ein weiteres Mal durchlaufen. Bei jeder Messung und für jeden Zyklus ist eine Variation der Thermospannungen in den isothermen Segmenten zu beobachten. Deshalb sollte der Wärmefluss dementsprechend korrigiert werden. Als Korrekturfunktion wird Gleichung (3.16) herangezogen, die letztendlich nichts anderes als eine lineare Driftkorrektur ist (in Abbildung 3.9 als gestrichelte Geraden dargestellt). Sie dient dem Ausgleich der isothermen Niveaus.

$$\Delta U_{\text{korr}}(T) = \Delta U_{\text{exp}}(T) - \left[\Delta U_{\text{iso,st}} + \frac{\Delta U_{\text{iso,end}} - \Delta U_{\text{iso,st}}}{t_{\text{end}} - t_{\text{st}}} \cdot (t - t_{\text{st}}) \right] \quad [53] \quad (3.16)$$

$\Delta U_{\text{iso,st}}$ und $\Delta U_{\text{iso,end}}$ sind dabei die Wärmeflüsse in dem jeweiligen isothermen Segment. Sie werden über Mittelwertbildungen außerhalb der endo- und exothermen Überschussreaktionen bestimmt. Daraus ergibt sich basierend auf der Drei-Schritt-Methode und den Korrekturfunktionen die Gesamtgleichung (3.17).

$$c_{p,P} = \frac{c_{p,\text{Ref}} \cdot m_{\text{Ref}}}{m_P} \cdot \frac{\Delta U_{P,\text{korr}} - \Delta U_{0,\text{korr}}}{\Delta U_{\text{Ref,korr}} - \Delta U_{0,\text{korr}}} \quad [53] \quad (3.17)$$

3.4.3.2 Diskontinuierlicher Modus (Stufenverfahren)

Analog zur kontinuierlichen Methode wird auch bei der diskontinuierlichen Methode die Drei-Schritt-Methode bestehend aus Grundlinienmessung, Referenzmessung und Probenmessung zur Berechnung der Wärmekapazität verwendet. Allerdings wird die Wärmekapazität nicht über einen großen dynamischen Temperaturbereich gemessen, sondern aus dem Wärmeübertrag (Fläche) eines Temperaturintervalls ΔT bestimmt. Es ergibt sich demnach keine durchgängige Wärmekapazitäts-Temperatur-Kurve, sondern einzelne für das Temperaturintervall ΔT gemittelte Wärmekapazitäten $\langle c_{p,P}(T_j) \rangle$. Der gesamte Messbereich gliedert sich dabei in kleine Temperaturbereiche mit isothermen Segmenten Δt zur Gleichgewichtseinstellung auf. Zur Veranschaulichung dient Abbildung 3.10. Bei der Kalibrierung wird demnach nicht die kontinuierliche Wärmeflusskalibrierung, sondern die diskontinuierliche Wärme-Kalibrierung herangezogen. Grundlage für die Berechnung von $K_Q(T)$ bildet Gleichung (3.11) bzw. (3.18). Mithilfe des Kalibrierfaktors und der Probenmessung kann anschließend die Wärmekapazität nach Gleichung (3.19) bestimmt werden.

$$K_Q(T_j) = \frac{Q_w}{\int_{t_i}^{t_f} [\Delta U_{\text{exp}}(t) - \Delta U_0(t)] dt} = \frac{\int_{T_i}^{T_f} c_{p,\text{Ref}}(T_j) dT \cdot m_{\text{Ref}}}{\int_{t_i}^{t_f} \Delta U_{\text{Ref}} - \Delta U_0 dt} \quad (3.18)$$

$$\langle c_{p,P}(T_j) \rangle = \frac{Q_j}{m_P \cdot \Delta T} = \frac{K_Q(T_j) \cdot \int_{t_i}^{t_f} \Delta U_P - \Delta U_0 dt}{m_P \cdot \Delta T} \quad [53] \quad (3.19)$$

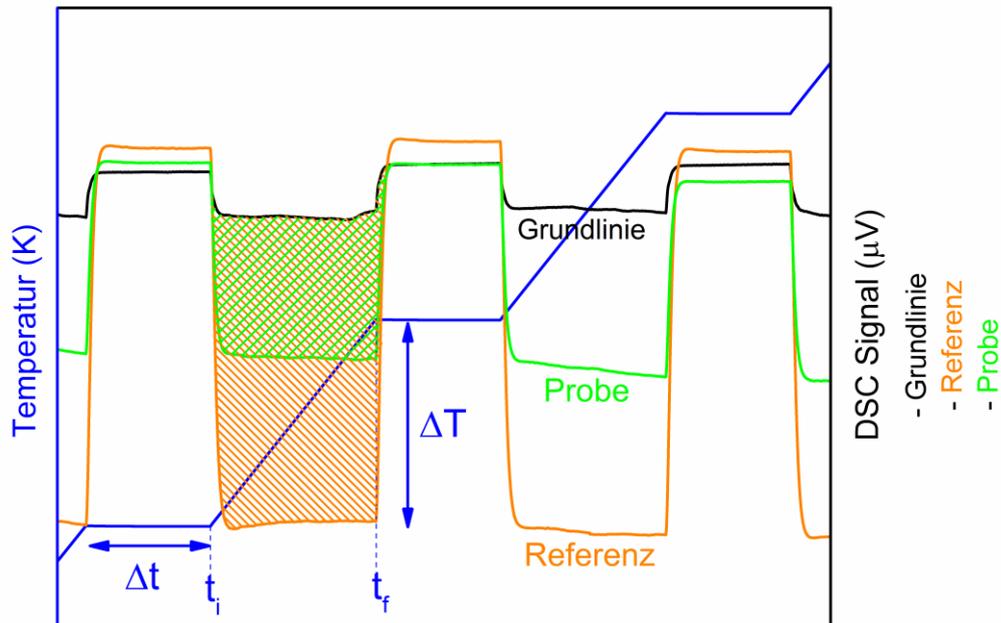


Abbildung 3.10: Bestimmung der Wärmekapazität im diskontinuierlichen Modus mit der Drei-Schritt-Methode, bestehend aus Grundlinien-, Referenz- und Probenmessung. Die orangefarbene schraffierte Fläche entspricht $\int_{t_i}^{t_f} \Delta U_{Ref} - \Delta U_0 dt$ und die grün-schraffierte Fläche $\int_{t_i}^{t_f} \Delta U_P - \Delta U_0 dt$. Die Integrale geben die Wärmemengen an, welche zum Aufheizen der Referenz und der Probe um ΔT benötigt werden.

Sinnvoll eingesetzt werden kann die diskontinuierliche Methode vor allem in trägen Messgeräten, bei denen der Wärmeübertrag verzögert stattfindet. Beispielhaft dafür ist eine DSC mit 3D-Calvet-Sensor (Thermosäulen), deren Aufbau in Kapitel 3.4.1 beschrieben ist. Neben dem Vorteil der integralen Methode zur Wärmekapazitätsbestimmung [53] existiert keine weitere wissenschaftliche Begründung, welche für die Verwendung der diskontinuierlichen Methode spricht. Um sicherzustellen, dass die Gesamtwärme nach einer Temperaturänderung ΔT übertragen und über die Thermoelemente in der Thermosäule aufgenommen wird, muss eine ausreichend lange Wartezeit Δt angesetzt werden. Erst nach der Gleichgewichtseinstellung darf die Temperatur weiter erhöht werden. Daraus ergeben sich je nach Wahl der Intervalle überproportional lange Messzeiten.

3.5 Bestimmung von Messunsicherheiten

Zur adäquaten Beurteilung von Messwerten spielt deren „Fehler“ eine entscheidende Rolle. Hierbei ist die korrekte Verwendung von Begrifflichkeiten wichtig, die im „Internationalen Vokabular für Metrologie“ [62] festgeschrieben sind und im Folgenden erläutert werden. Ein Messwert kann im Hinblick auf seine Präzision und Richtigkeit bewertet werden. Die Genauigkeit bildet dabei den Oberbegriff für Präzision und Richtigkeit. Allgemein

gesprochen gibt die Genauigkeit die Übereinstimmung eines Messergebnisses mit dem „wahren“ Wert an. Die Präzision einer Messung gibt an, wie exakt die Messwerte bei einer Wiederholungsmessung übereinstimmen. Die Präzision trifft aber keine Aussage über die Richtigkeit der Messung, also der Abweichung des gemessenen Mittelwertes zum „wahren“ Wert. Bei der Präzision wird zwischen der Wiederhol- und der Vergleichspräzision unterschieden. Bleiben alle äußeren Einflüsse konstant, handelt es sich um die Wiederholpräzision (engl. „repeatability“), bei sich veränderten äußeren Einflüssen wie zum Beispiel bei der Verwendung eines anderen Messgerätes oder einer zweiten Probe handelt es sich um die Vergleichspräzision (engl. „reproducibility“) [62].

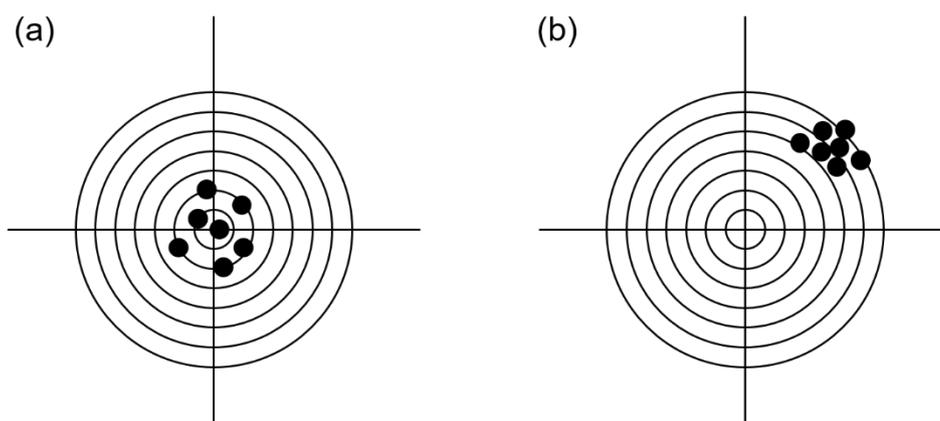


Abbildung 3.11: Schematische Veranschaulichung von Richtigkeit und Präzision (Wiederhol- oder Vergleichspräzision). (a) richtig aber schlechte Präzision und (b) falsch aber gute Präzision.

Da bei jeder Messung Ungenauigkeiten auftreten, die zu einer Streuung um den „wahren“ Wert führen, wird die Messunsicherheit zur Quantifizierung der Streuung eingeführt. Diese grenzt das Intervall ein, innerhalb dessen der „wahre“ Wert der Messgröße liegt. Hierzu können Aufenthaltswahrscheinlichkeiten berechnet werden. Mit dem „Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen“ (engl. „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“, GUM) [63] wurden international anerkannte Richtlinien zur Auswertung von Messunsicherheiten publiziert. Nach GUM [63] stehen zwei verschiedene Unsicherheiten zur Verfügung: Typ A – Statistischer Fehler und Typ B – Kombinierte Messunsicherheit.

3.5.1 Typ A–Auswertung

Die Typ A–Auswertung beruht auf der statistischen Auswertung von Messreihen, wobei angenommen wird, dass die Eingangsgrößen x normalverteilt um den Mittelwert \bar{x} vorliegen. Zunächst wird der arithmetische Mittelwert aus den Messwerten berechnet. Die

empirische Standardabweichung s ergibt sich nach Gleichung (3.20), woraus anschließend die Standardmessunsicherheit $u(x)$ nach Gleichung (3.21) abgeleitet wird.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3.20)$$

$$u(x) = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (3.21)$$

Hierbei werden jedoch keine systematischen Fehler berücksichtigt. Die Typ A–Auswertung kann daher als Maß für die Präzision einer Messung betrachtet werden.

3.5.2 Typ B–Auswertung

Im Fall einer Typ B–Auswertung fließen Schätzungen von Unsicherheiten ein, die von unbekanntem systematischen Abweichungen herrühren können. Die einzelnen Unsicherheitsbeiträge werden über Erfahrungswerte, Herstellerangaben, Kalibrierdaten oder Handbücher abgeschätzt. Zur Berechnung der Messunsicherheiten werden die einzelnen Beiträge $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ im Sinne einer Gauß'schen Fehlerfortpflanzung addiert. Diese wird als kombinierte Messunsicherheit $u_k(y)$ bezeichnet und basiert gemäß Gleichung (3.22) auf einer gewichteten Unsicherheit der einzelnen Unsicherheitsquellen $u_i(y)$.

$$u_i(y) = \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot u(x_i) \quad (3.22)$$

Für korrelierte Eingangsgrößen $u_i(y)$ ergibt sich die kombinierte Messunsicherheit $u_k(y)$ wie folgt:

$$u_k(y) = \sqrt{\frac{\partial f}{\partial x_1}^2 \cdot u(x_1)^2 + \frac{\partial f}{\partial x_2}^2 \cdot u(x_2)^2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n}^2 \cdot u(x_n)^2} \quad (3.23)$$

3.5.3 Erweiterte Messunsicherheit

Sowohl für die Typ–A Auswertung als auch für die Typ–B Auswertung kann über einen Sicherheitsfaktor k ein Vertrauensintervall festgelegt werden. Bei einem Faktor von $k = 2$ liegt der „wahre“ Wert Y der Messgröße mit einer Wahrscheinlichkeit $p = 95\%$ im Vertrauensintervall $y - U(x) \leq Y \leq y + U(x)$, welches durch die Ergebnisgröße y und die erweiterte Standardmessunsicherheit $U(x)$ nach Gleichung (3.24) definiert ist. Dies gilt unter der Annahme, dass die Messwertstreuung normalverteilt ist.

$$U(x) = k \cdot u(x) \quad (3.24)$$

Analoges gilt für Berechnung der erweiterten kombinierten Messunsicherheit $U_k(y)$ nach Gleichung (3.25). Zur Abschätzung von Messunsicherheits-Höchstwerten werden die Beiträge in Gleichung (3.23) linear addiert, anstatt quadratisch.

$$U_k(y) = k \cdot u_k(y) \quad (3.25)$$

4 Kritische Literaturübersicht und Untersuchungsziele

Die nächsten Unterkapitel thematisieren die verfügbare Literatur zum ternären Al–Cr–Fe System sowie zu den dazugehörigen unären und binären Subsystemen. Der Fokus liegt dabei vor allem auf konstitutionellen Phasendiagramm Daten. Die Rückschlüsse, die aus der Literaturevaluierung gezogen werden, dienen in Kapitel 4.4 der Festlegung von Forschungsschwerpunkten.

4.1 Unäre Systeme

Da nach der inversen CALPHAD-Pyramide (Abbildung 2.1) die Beschreibung von reinen Elementen einen signifikanten Einfluss auf alle höher geordneten Systeme hat, muss an dieser Stelle auf die Problematik der SGTE-Beschreibung [25] von Cr hingewiesen werden. Die Beschreibung beruht auf Literaturstudien von Andersson [64] und Gurvich et al. [65] und berechnet einen Schmelzpunkt bei 2180 K [25]. Die experimentellen Werte (2133 ± 4 K) von Rudy und Windisch [66] finden jedoch keine Berücksichtigung. In der Sammlung von Hultgren [67] wird ebenfalls der höhere Schmelzpunkt, basierend auf Experimenten von Bloom et al. [68] (2176 ± 10 K), akzeptiert. Andererseits stimmen die Messungen von Josell et al. [69] (2115 ± 20 K) mit den Ergebnissen von Rudy und Windisch [66] überein, wenn die angegebene experimentelle Messunsicherheit mitberücksichtigt wird. Auch in der Phasendiagramm-Sammlung von „ASM International“ wird ein Schmelzpunkt von 2136 K ausgewiesen [70]. Der gemessene niedrigere Schmelzpunkt [66, 69] würde auch deutlich besser mit Solidus- und Liquidustemperaturen von binären, Cr-haltigen Systemen übereinstimmen, was auf dessen Richtigkeit hindeutet. Smith et al. [71] entwickelten eine Cr-Beschreibung, welche einen Schmelzpunkt bei 2130 K wiedergibt. Für deren Implementierung, müsste die Beschreibung für alle Cr-haltigen Phasen in höher geordneten Systemen angepasst werden. Da dies mit einem immensen Mehraufwand einhergeht und die Möglichkeiten der Erweiterung zu einer Mehrkomponentendatenbank stark einschränkt, wird in dieser Arbeit dennoch auf die SGTE-Beschreibung [25] für Cr sowie für Fe und Al zurückgegriffen.

Ein anderes Problem ergibt sich bei der Abschätzung von Wärmekapazitäten mehrkomponentiger Phasen basierend auf der unären SGTE-Beschreibung [25]. Falls keine

experimentellen Wärmekapazitätsdaten vorliegen, kommt die sogenannte Neumann-Kopp-Approximation [72] zum Tragen. Gemäß Gleichung (4.1) berechnet sich die Wärmekapazität von mehrkomponentigen Phasen dann aus den gewichteten Wärmekapazitäten der reinen Elemente [25], welche als temperaturabhängige freie Enthalpiefunktionen in der SGTE-Datenbank hinterlegt sind.

$$C_p = \sum_{i=1}^N C_p(i) \cdot x_i \quad (4.1)$$

x_i repräsentiert den Molenbruch und $C_p(i)$ die Wärmekapazität des Elementes i . Da feste Phasen von Legierungen durchaus auch oberhalb des Schmelzpunktes ihrer Elemente stabil vorliegen können, muss die Beschreibung von reinen Elementen in metastabile Bereiche extrapoliert werden. Eine simple Extrapolation in metastabile Bereiche (siehe gestrichelte Linie in Abbildung 4.1) kann schnell zu Problemen führen, da dadurch Phasen in unzutreffenden Bereichen auftreten können. Deshalb wird die Wärmekapazität der Feststoffphase von SGTE [25, 73] so modelliert, dass sich diese für Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes an die gemessene Wärmekapazität der Schmelze annähert (durchgezogene Linien in Abbildung 4.1). Analog dazu gleicht sich unterhalb des Schmelzpunktes die Wärmekapazität der Schmelze an die Wärmekapazität der festen Phase an (durchgezogene Linien in Abbildung 4.1).

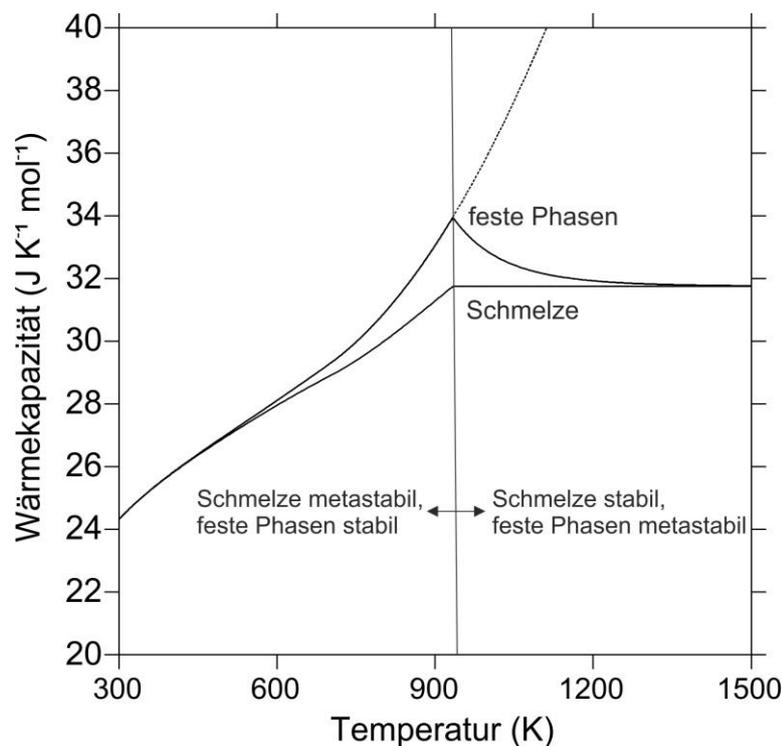


Abbildung 4.1: Wärmekapazität für reines Al (fest und flüssig), basierend auf der SGTE-Beschreibung [25] (durchgezogene Linien). Die gestrichelte Linie stellt eine metastabile Extrapolation dar, wenn die $GHSE_{Al}$ -Funktion oberhalb von 933 K nicht berücksichtigt wird.

Der vorsätzlich eingeführte Knick in der Wärmekapazitätskurve von festen Phasen (Abbildung 4.1) resultiert aus der geschilderten SGTE-Modellierung [25, 73]. Bei Elementen mit niedrigem Schmelzpunkt, wie Al, überträgt sich dieser anteilig nach Gleichung (4.1) auf höherschmelzende Phasen. Besonders prägnant ist dieser Effekt bei Al-reichen, intermetallischen Phasen, wie sie beispielsweise im Al-Fe System existieren (Abbildung 4.2). Da die Neumann-Kopp-Regel zu nicht differenzierbaren Wärmekapazitätskurven führen kann, wenn die SGTE-Elementdaten [25] für diese Approximation Verwendung finden, werden Wärmekapazitäten von drei intermetallischen Phasen im Al-Fe System experimentell bestimmt (Kapitel 5.2.4),

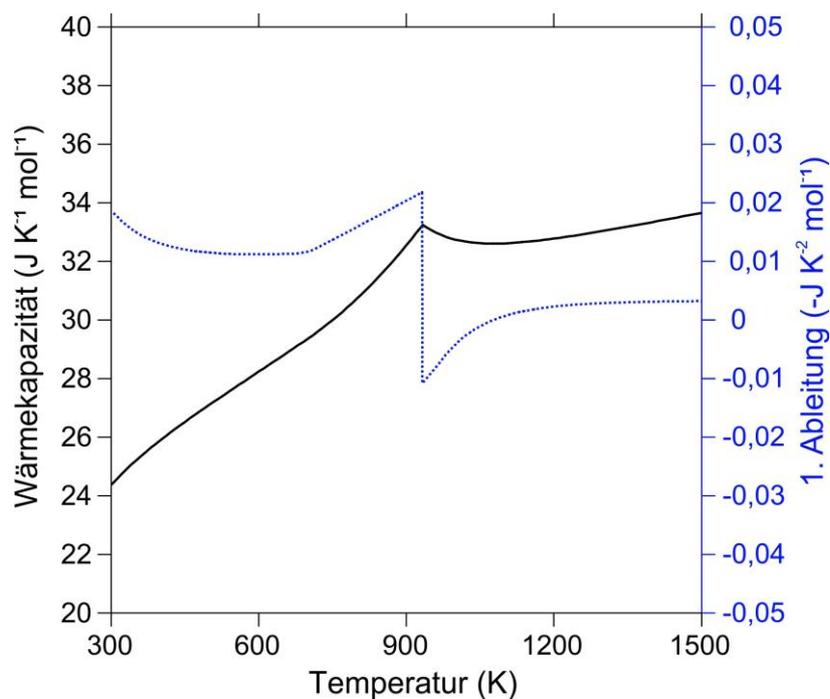


Abbildung 4.2: Wärmekapazität einer binären Al-haltigen intermetallischen Phase, basierend auf den unären SGTE-Daten [25] von Al und Fe (durchgezogene Linie). Die gestrichelte Linie zeigt die erste Ableitung der Wärmekapazität nach der Temperatur.

Der beschriebene Effekt tritt konsequenterweise auch im Al-reichen Teil des Al-Cr Systems auf, in dem die Stöchiometriebreiten der Phasen, im Vergleich zum Al-Fe System, meist deutlich geringer und weniger gut beschrieben sind. Da dadurch die phasenreine Materialherstellung erheblich erschwert ist, wird von einer experimentellen Bestimmung von Wärmekapazitäten im Al-Cr System abgesehen.

4.2 Binäre Systeme

Zunächst werden die Al–Cr und Cr–Fe Systeme kurz vorgestellt. Anschließend wird das Al–Fe System detailliert betrachtet, da dies Gegenstand von thermodynamischen Experimenten und computergestützten Rechnungen der vorliegenden Arbeit ist (Kapitel 5).

4.2.1 Das System Al – Cr

Das Al–Cr System ist gekennzeichnet durch einen großen krz-Mischkristallbereich sowie durch mehrere intermetallische Phasen mit großen und vernachlässigbar kleinen Homogenitätsbereichen. Die zur Verfügung stehende Literatur ist zusammengefasst [70, 74] und aktualisiert worden [75]. Darüber hinaus existieren zahlreiche thermodynamische Beschreibungen [76–82]. In Tabelle 4.1 sind die bekannten Phasen sowie die dazugehörigen kristallographischen Informationen aufgelistet.

Tabelle 4.1: Feste Phasen im binären Al–Cr System. Die in dieser Arbeit verwendete Phasenbezeichnung ist durch fettgedruckte Buchstaben hervorgehoben.

Phase	Strukturbericht	Pearson Symbol	Raumgruppe (Nr.)	Prototyp	Quelle
A1 , fcc_A1, (Al), (α Al)	A1	cF4	Fm $\bar{3}$ m (225)	Cu	-
A2 , bcc_A2, β , (Cr)	A2	cI2	Im $\bar{3}$ m (229)	W	-
B2 , bcc_B2, β' , AlCr	B2	cP2	Pm $\bar{3}$ m (221)	CsCl	[83]
Al₄Cr , μ	-	hP574	P6 ₃ /mmc (194)	Al ₄ Mn	[84, 85]
Al₁₁Cr₂ , Al ₅ Cr, η	-	mC616	C2/c (15)	Al ₁₁ Cr ₂	[84, 86]
Al₇Cr , Al ₁₃ Cr ₂ , Al ₄₅ Cr ₇ , θ	-	mC104	C2/m (12)	Al ₄₅ V ₇	[87]
AlCr₂	C11 _b	tI6	I4/mmm (139)	MoSi ₂	[88]
Al₈M₅ , β Al ₈ Cr ₅ , (Al ₈ Cr ₅) _h , γ_1 -Al ₈ Cr ₅	D8 ₂	cI52	I $\bar{4}$ 3m (217)	Zn ₈ Cu ₅	[89]
αAl₈Cr₅ , (Al ₈ Cr ₅) _l , γ_2 -Al ₈ Cr ₅	D8 ₁₀	hR26	R3m (160)	Al ₈ Cr ₅	[90–92]
Al₁₁Cr₄	-	aP15	P $\bar{1}$ (2)	Al ₁₁ Mn ₄	[93, 94]
X	-	-	-	Al ₃ Cr ₅	[95]

Nachfolgend werden wichtige konstitutionelle Eigenschaften diskutiert. Röntgenographische Daten von Helander und Tolochko [83] deuten auf die Existenz einer Phase mit B2-Struktur bei etwa 62 At.% Cr hin. Eine experimentelle Verifizierung der B2-Struktur wäre dennoch erforderlich [96], insbesondere da Ab-initio-Rechnungen von Tokunaga et al. [77] und Wang et al. [97] die B2-Struktur ausschließen.

Der Konzentrationsbereich zwischen 30 und 42 At.% Cr ist nach wie vor nicht vollständig aufgeklärt. Insgesamt sollen vier bis fünf Phasen vorliegen, wobei es sich um polymorphe Strukturen von Al₉Cr₄ und Al₈Cr₅ handelt [70, 91, 98]. Basierend auf neuen Untersuchungen von Grushko et al. [99] wird jedoch die Unterteilung in eine Hoch- und Tieftemperaturphase empfohlen. Die Hochtemperaturphase β Al₈Cr₅ wird im folgenden als Al₈M₅ bezeichnet, da

neben Cr auch andere Übergangsmetalle wie Fe in die Kristallstruktur eingebaut werden können. Al_8M_5 besitzt eine γ -Messing-Struktur (Cu_5Zn_8 -Typ) und bildet sich im Al–Cr System peritektisch aus dem Zweiphasengebiet A_2 +Liquid. Die Tieftemperaturphase $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ weist eine rhomboedrisch verzerrte γ -Messing-Struktur mit $\alpha < 90^\circ$ auf. Die Existenz der $\alpha\text{Al}_9\text{Cr}_4$ -Phase konnte in den Untersuchungen von Grushko et al. [99] nicht widerlegt werden. Neueste CALPHAD-Berechnungen [78, 80–82] berücksichtigen ebenfalls nur die Al_8M_5 - und $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ -Phase. Um jedoch zusätzlichen Wärmeeffekten gerecht zu werden, welche von Stein et al. [100] und Grushko et al. [99] bei 1373 K gemessen wurden, wird von Witusiewicz et al. [79] eine Zwischenphase ($\gamma\text{-Al}_8\text{Cr}_5$) zwischen der Hoch- und der Tieftemperaturmodifikation von Al_8Cr_5 eingefügt. Grushko et al. [99] vermuteten zwar einen Zusammenhang mit dieser Umwandlung, der tatsächliche Ursprung des zusätzlichen Wärmeeffektes bleibt jedoch nach wie vor ungeklärt [100].

Die Existenz der $\text{Al}_{11}\text{Cr}_4$ -Phase ist in den letzten Jahren ebenfalls eingehend diskutiert worden. Diese Phase wurde von Grushko et al. [93] identifiziert, konnte aber in den Experimenten von Hu et al. [81] nicht nachgewiesen werden. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zwischen $\text{Al}_{11}\text{Cr}_4$ und der ternären $(\text{Al},\text{Si})_{11}\text{Cr}_4$ -Phase [101] im Al–Cr–Si System vermutete Hu et al. [81] eine Verunreinigung durch Si-Quarzglasampullen in der Arbeit von Grushko et al. [93]. Kürzlich wurde die Phase von Wu et al. [94] erfolgreich hergestellt und charakterisiert. Der Homogenitätsbereich beträgt etwa 1 At.% und die Phase bildet sich bei 1102 K peritektoid aus $\text{Al}_4\text{Cr}+\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ [94].

Der invariante Reaktionstyp zwischen Schmelze+ Al_1 + Al_7Cr sorgt aufgrund des Al-Schmelzpunktes bei 933 K ebenfalls für Kontroversen in der Literatur. Studien von Almeida und Vilar [102], Du et al. [103], Grushko et al. [104], Costa Neto et al. [105] sowie Mahdouk und Gachon [106] favorisieren einen eutektischen Typ. Dies steht im Widerspruch zu Ergebnissen von Zoller [107] sowie Fink und Freche [108] und der Evaluierung von Murray [70], welche den peritektischen Umwandlungscharakter betonen. Vertrauenswürdige Ergebnisse von Kurtuldu et al. [109] unterstützen die hier vorliegende Annahme einer peritektischen Reaktion bei 935 K. Dies gilt gleichermaßen für die Modellierung von Witusiewicz et al. [79].

Nach der thermodynamischen Optimierung von Liang et al. [78], Witusiewicz et al. [79] und Chen et al. [80] entmischt sich die $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ -Phase unterhalb von 1058 K eutektoid in $\text{Al}_7\text{Cr}+\text{Al}_4\text{Cr}$. Dies beruht auf den experimentellen Untersuchungen von Mahdouk und Gachon [106] sowie von Zhou et al. [110]. Allerdings taucht die Phase in einem isothermen Al–Cr–Ti Schnitt von Rusnyak et al. [111] bei 770 K auf. Analoges kann aus einem

isothermen Schnitt im Al–Cr–Fe System abgeleitet werden. Danach liegt die $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ -Phase bei 973 K stabil [112] vor. In dieser Arbeit wird dennoch eine $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ -Hochtemperaturphase angenommen, die lediglich zwischen 1058 und 1214 K existiert [79]. Damit würde sich erklären, weshalb Costa Neto et al. [105] die Phase nach einer Wärmebehandlung bei 923 K nicht gefunden haben und weshalb sich die Bildung dieser Phase beim Abkühlen aus dem Hochtemperaturbereich schwierig gestaltet hat [113].

Neben der bestätigten $\text{Al}_{11}\text{Cr}_4$ -Phase sowie der neu eingeführten $\gamma\text{-Al}_8\text{Cr}_5$ -Zwischenphase wird in der Arbeit von Witusiewicz et al. [79] die nach wie vor zweifelhafte B2-Ordnungsstruktur sowie die magnetische Umwandlung modelliert. Die Beschreibung von Witusiewicz et al. [79] repräsentiert alle wichtigen Eigenschaften des Phasendiagramms. Zusätzlich spiegelt der Datensatz [79], die von Stein et al. [100] gemessenen Solidus- und Liquidus-Temperaturen sowie weitere Feststoffumwandlungen auf der Cr-reichen Seite des Diagramms wider (Abbildung 4.3). Daher wird dieser Datensatz für die folgende Arbeit akzeptiert. Die thermodynamische Optimierung beinhaltet ebenfalls eine Beschreibung der X-Phase [95, 114] im Cr-reichen Bereich, wofür kein weiterer experimenteller Beleg gefunden werden konnte.

Weiterhin repräsentiert der Datensatz von Witusiewicz et al. [79] thermochemische Daten, wie Bildungsenthalpien basierend auf Ab-initio-Rechnungen [77] und Experimenten [115, 116], Mischungsenthalpien bei 1723 ± 5 K [117] sowie Aktivitäten bei 1273 K [118] und 1423 K [119].

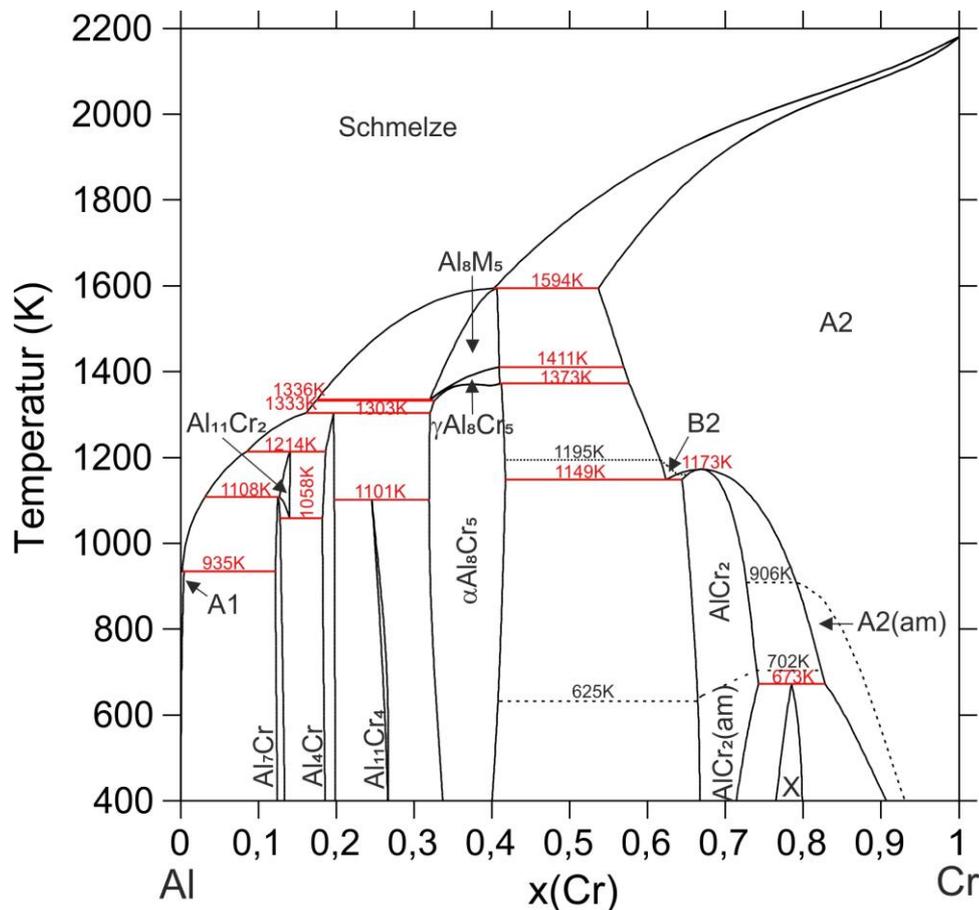


Abbildung 4.3: Binäres Al–Cr Phasendiagramm berechnet mit dem Datensatz von Witusiewicz et al. [79].

4.2.2 Das System Cr – Fe

Das Cr–Fe System zeichnet sich durch eine vollständige Löslichkeit des krz-Mischkristalls aus. Unterhalb von 1100 K, bei etwa gleichen Mengenanteilen an Cr und Fe, bildet sich die intermediäre σ -Phase kongruent aus der α -Phase. Diese wandelt sich bei 785 K eutektoid in eine Fe-reiche α und eine Cr-reiche α' -Phase um. Sowohl σ als auch α' sind technologisch unerwünscht, da sie zur Versprödung und verschlechterten mechanischen Eigenschaften von hochlegierten Stählen führen. Tabelle 4.2 liefert einen Überblick über die drei festen Phasen im Cr–Fe System.

Tabelle 4.2: Feste Phasen im binären Cr–Fe System. Die in dieser Arbeit verwendete Phasenbezeichnung ist durch fettgedruckte Buchstaben hervorgehoben.

Phasen	Strukturbericht	Pearson Symbol	Raumgruppe (Nr.)	Prototyp	Quelle
A1 , fcc_ A1, (γ Fe)	A1	cF4	Fm $\bar{3}$ m (225)	Cu	-
A2 , bcc_ A2, α , (α Fe)	A2	cI2	Im $\bar{3}$ m (229)	W	-
σ , Sigma	D8 _b	tP30	P4 ₂ /mnm (136)	σ CrFe	[120]

Die am häufigsten akzeptierten Datensätze basieren auf einer Veröffentlichung von Andersson und Sundman [121], wobei deren Schmelzebeschreibung von Lee [122] verbessert wurde. Xiong et al. [123] diskutierten die verschiedenen thermodynamischen Aspekte des Cr–Fe Systems und publizierten einen neuen Datensatz. Kürzlich wurde eine weitere Arbeit von Jacob et al. [124] veröffentlicht, welche die Besetzungen der Wyckoff-Positionen der σ -Phase genauer abbildet. Da sowohl der Datensatz von Jacob et al. [124] als auch der von Xiong et al. [123] zu einer Mischungslücke im ternären Al–Cr–Fe System führt, wird die Beschreibung von Andersson und Sundman [121] mit der Schmelzebeschreibung von Lee [122] für diese Arbeit übernommen (Abbildung 4.4).

Neben konsitutionellen Daten repräsentiert der Datensatz [121, 122] Mischungsenthalpien der A2-Struktur bei 1550 K [125] sowie Mischungsenthalpien der Schmelze bei 1863 ± 10 K [126]. Daneben können Wärmekapazitätsdaten [127, 128] und Aktivitäten bei 1873 K [129, 130] und 1173 K [131] wiedergegeben werden.

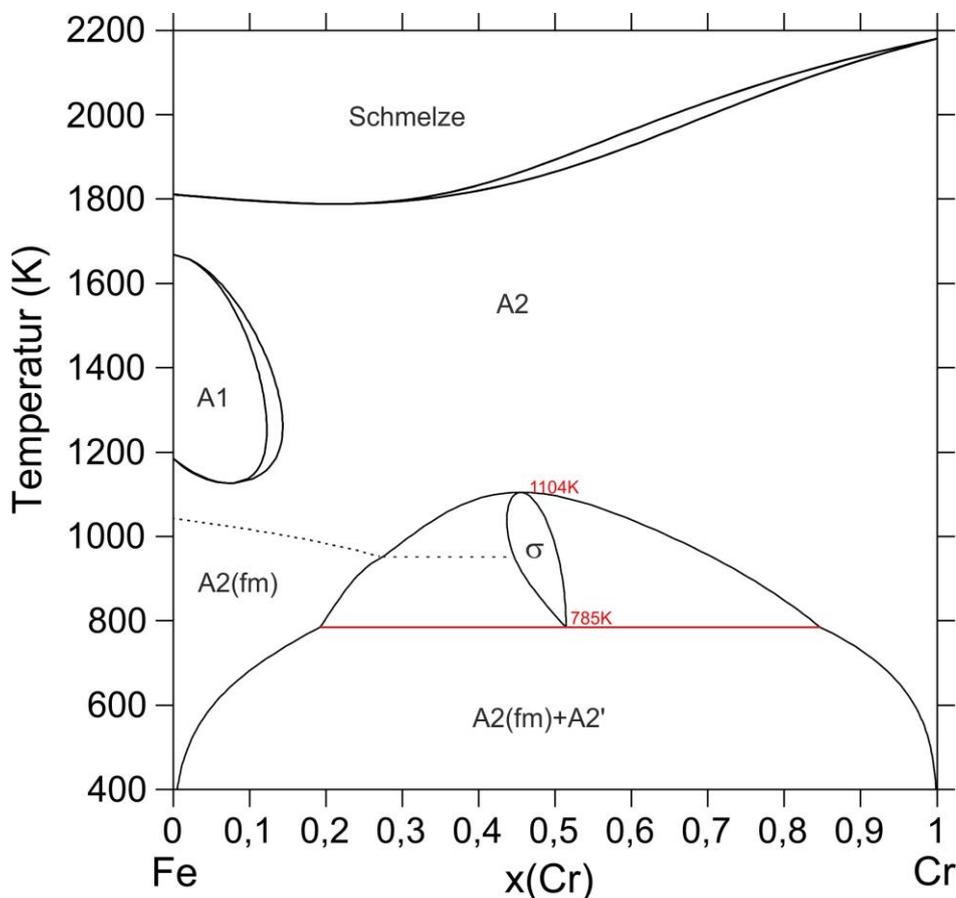


Abbildung 4.4: Binäres Cr–Fe Phasendiagramm berechnet mit dem Datensatz aus Veröffentlichung [121, 122].

4.2.3 Das System Al – Fe

Zwei ausführliche Literaturüberblicke [132, 133] wurden in den letzten 30 Jahren zum Al–Fe System veröffentlicht. Neben experimentellen Untersuchungen und Ab-initio-Rechnungen sind zahlreiche unterschiedliche thermodynamische Beschreibungen verfügbar [134–139]. Der allgemein akzeptierte Datensatz stammt von Sundman et al. [140] (Abbildung 4.5). Technologisch gliedert sich das Al–Fe System in zwei Fe-reiche Überstrukturen (B2 und $D0_3$), in die Hochtemperaturphase Al_8M_5 sowie in drei Al-reiche Phasen auf. Die Al-reichen, intermetallischen Phasen Al_2Fe , Al_5Fe_2 und $Al_{13}Fe_4$ werden häufig zitiert im Zusammenhang mit Al-basierten Beschichtungen [141] oder zum Thema: Verschweißen von Stahl und Al [142, 143]. Bei derartigen Anwendungen führt die Ausbildung von spröden, intermetallischen Phasen zu verschlechterten mechanischen Eigenschaften, weshalb deren Stabilitätsbereiche genauer beschrieben werden müssen. Im Datensatz von Sundman et al. [140] werden Al_2Fe und Al_5Fe_2 lediglich durch stöchiometrische Beschreibungen repräsentiert (Abbildung 4.5).

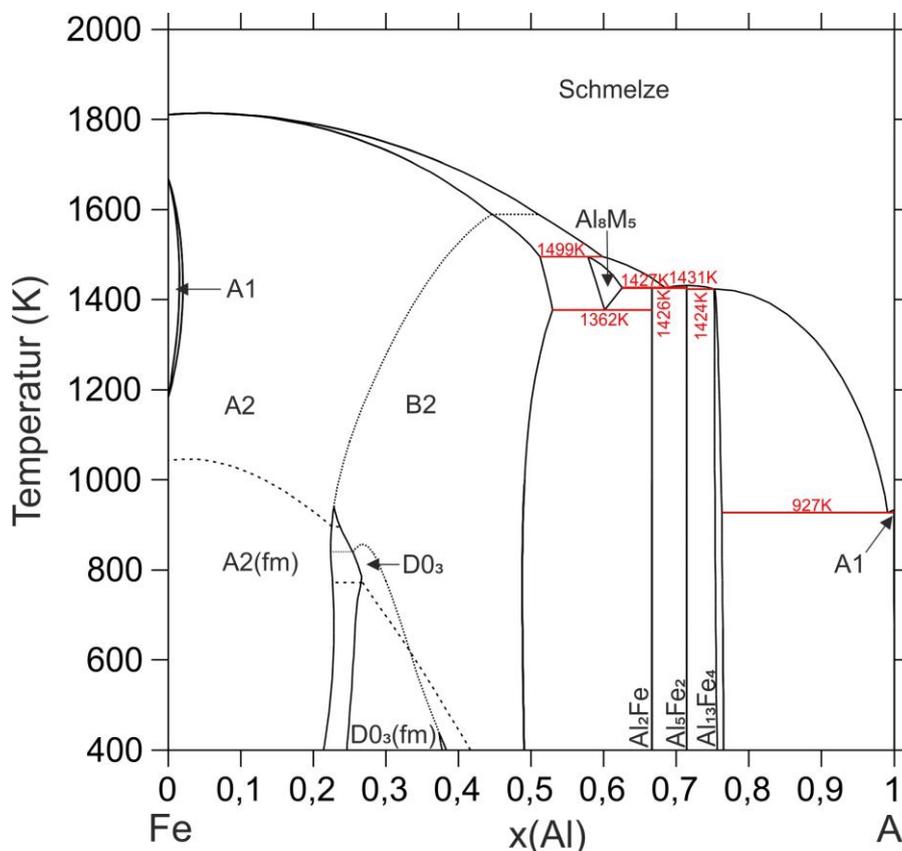


Abbildung 4.5: Binäres Al–Fe Phasendiagramm berechnet mit dem Datensatz von Sundman et al. [140].

Im Gegensatz zur Reaktion zwischen Schmelze+A1+ Al_7Cr im Al–Cr System, ist die Reaktion zwischen Schmelze+A1+ $Al_{13}Fe_4$ im Al–Fe System zweifellos von eutektischem

Charakter. Strittig ist hingegen der Bildungstyp der $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -Phase. Die letzten experimentellen Studien [144, 145] deuten allerdings alle auf eine peritektische Entstehung hin. Anlass zur Diskussion bieten weiterhin die Interpretation von Mischungsenthalpiendaten. Übereinstimmende partielle Mischungsenthalpien bei 1873 K liegen von Woolley und Elliot [146] sowie Petrushevskiy et al. [147] vor. Basierend auf partiellen Mischungsenthalpien von Woolley und Elliot [146], berechneten Kattner und Burton [132] integrale Mischungsenthalpien, die von den integralen Werten von Petrushevskiy et al. [147] abweichen. In den thermodynamischen Modellierungen [134, 135, 140] wurden daraufhin die berechneten integralen Mischungsenthalpien von Kattner und Burton [132] herangezogen. Phan et al. [139] zweifelten die Evaluierung von Kattner und Burton [132] an und zeigten, dass die integralen Mischungsenthalpien von Woolley und Elliot [146] doch im Einklang mit den integralen Werten von Petrushevskiy et al. [147] stehen. Dies konnte durch eigene Rechnungen (Methode der einfachen Akkumulation [148]) bestätigt werden. Auch Zheng et al. [137] akzeptieren in ihrer thermodynamischen Optimierung die von Phan et al. [139] neu evaluierten integralen Mischungsenthalpien.

Seit der allgemein akzeptierten Beschreibung von Sundman et al. [140] von 2009 bis zum Zeitpunkt der Literaturrecherche im Jahr 2017, wurden mehrere experimentelle Studien veröffentlicht. Die wichtigsten werden im Folgenden zusammengefasst, um eine Übersicht über den aktuellen Stand der Untersuchungen zu schaffen.

Han et al. [144] und Li et al. [145] publizierten zueinander konsistente Daten von Homogenitätsbereichen der Phasen Al_2Fe , Al_5Fe_2 und $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$. Der Stabilitätsbereich der Hochtemperaturphase Al_8M_5 konnte durch thermische Analyseergebnisse genauer festgelegt werden [144, 145, 149]. Daneben wurde über Hochtemperatur-Neutronenbeugung die bis dahin unbekannte Al_8M_5 -Kristallstruktur von Stein et al. [150] und Vogel et al. [151] gelöst. Gašior et al. [152] führten Mischungskalorimetrie-Experimente durch und ermittelten daraus die Standardbildungsenthalpie von Al_2Fe und Al_5Fe_2 . Für die Phase Al_5Fe_2 wurden darüber hinaus Wärmekapazitäten veröffentlicht. Zienert et al. [153] untersuchten den Temperaturbereich zwischen 225 und 1070 K mittels verschiedener DSC-Typen und Chi et al. [154] den Bereich zwischen 1,8 und 300 K mit einem physikalischen Objektmesssystem (engl. „Physical property measurement system“, PPMS). Obwohl deren Daten [153, 154] für die Phase Al_5Fe_2 zwischen 225 und 300 K gut übereinstimmen, ist insgesamt ein Mangel an vertrauenswürdigen Wärmekapazitäten für Al-reiche Phasen festzustellen. Wünschenswert wäre daher die experimentelle Spezifizierung von Wärmekapazitäten zur Substitution der Neumann-Kopp-Approximation (Kapitel 4.1). Weiterhin ist eine neue Modellierung des Systems unumgänglich, da die Homogenitäts-

bereiche der Al-reichen Phasen, wie von Han et al. [144] und Li et al. [145] festgestellt, durchaus signifikant sind (bis zu ~ 3 At.%) und daher in Form einer neuen Beschreibung berücksichtigt werden sollten. Tabelle 4.3 listet die kristallographischen Daten der relevanten Phasen im binären Al–Fe System auf. Zusätzlich zur Tieftemperaturmodifikation $\text{Al}_5\text{Fe}_2'$ [155, 156] der Al_5Fe_2 -Phase, fanden Becker und Leineweber [157] unterhalb von 623 K drei weitere Modifikationen ($\text{Al}_5\text{Fe}_2''$, $\text{Al}_5\text{Fe}_2'''$ und $\text{Al}_5\text{Fe}_2^{m''}$), ebenfalls im Homogenitätsbereich der Al_5Fe_2 -Phase. Weder bei den nachfolgenden Wärmekapazitätsmessungen (Kapitel 5.2.4), noch bei der thermodynamischen Modellierung (Kapitel 5.3) wird zwischen der Hochtemperatur- und Tieftemperaturmodifikation unterschieden, da deren Umwandlungscharakter und Phasengrenzen nach wie vor unbekannt sind [157].

Tabelle 4.3: Feste Phasen im binären Al–Fe System. Die in dieser Arbeit verwendete Phasenbezeichnung ist durch fettgedruckte Buchstaben hervorgehoben.

Phase	Strukturbericht	Pearson Symbol	Raumgruppe (Nr.)	Prototyp	Quelle
A1 , fcc_A1, Al, (γFe)	A1	cF4	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (225)	Cu	-
A2 , bcc_A2, α , (αFe)	A2	cI2	$\text{Im}\bar{3}\text{m}$ (229)	W	-
B2 , bcc_B2, α' , AlFe	B2	cP2	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221)	CsCl	-
D0₃ , Fe_3Al	D0 ₃	cF16	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (225)	BiF_3	-
Al₂Fe	-	aP19	$\text{P}\bar{1}$ (2)	Al_2Fe	[158]
Al₅Fe₂	D8 ₁₁	oC24	Cmcm (63)	Al_5Mn_2	[159]
Al₅Fe₂' , Al_8Fe_3	-	mC44	C2/c (15)	-	[155, 156]
Al₁₃Fe₄ , Al_3Fe	-	mC102	C2/m (12)	$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	[160, 161]
Al₈M₅ , Al_8Fe_5	D8 ₂	cI52	$\text{I}\bar{4}3\text{m}$ (217)	Zn_8Cu_5	[150, 151]

Da dieses System thermodynamisch modelliert und optimiert werden soll, wird die zur Verfügung stehende Literatur im Sinne der CALPHAD-Methode gesammelt und bewertet (Kapitel 2.5.1). Aufgrund der umfangreichen Literatur sind die verfügbaren Veröffentlichungen im Anhang (Anhang: A2) in Tabellenform zusammengefasst. Die Tabellen beinhalten bereits eine Kodierung für die in Kapitel 5.3 durchgeführte computergestützte thermodynamische Modellierung und Optimierung. Gründe, weshalb Daten nicht zur Modellierung herangezogen werden, können sein: geringe Wärmebehandlungszeit, chemische Verunreinigungen, unzureichende Abkühlraten, fehlende Beschreibung des experimentellen Vorgehens, Messunsicherheiten, indirekte Verfahren oder Inkonsistenz mit anderen Datensätzen. Daten von Veröffentlichungen, die für die Optimierung benutzt wurden, stellen einen stimmigen Satz aus verschiedensten Datentypen dar, die durch Gegenüberstellungen und Vergleiche aus unterschiedlichen Quellen ausgewählt wurden. Für den Fall, dass sowohl Ab-initio-Rechnungen als auch experimentelle Daten für physikalische Größen vorliegen, werden experimentelle Daten stets bevorzugt.

4.3 Ternäres System

Nahezu alle binären Phasen weisen im ternären Al–Fe–Cr System signifikante Löslichkeiten der dritten Komponente auf. Die Komponenten in der Phase Al_8M_5 sind zwischen dem Al–Cr und Al–Fe System sogar vollständig mischbar. Des Weiteren existieren mindestens vier ternäre Phasen. Aufgrund zahlreicher Publikationen sind die nachfolgenden Ausführungen übersichtshalber in verschiedene Kapitel untergliedert. Die aktuellste Literatur wurde fortlaufend von Raghavan zusammengefasst [162–164] sowie im Rahmen einer kritischen Analyse durch MSIT (engl. „Materials Science International Team“) evaluiert [165].

4.3.1 Isotherme und isoplethe Schnitte

Stabile Phasengleichgewichte wurden entweder bei einer konstanten Temperatur (isothermer Schnitt) oder entlang bestimmter Zusammensetzungen (isoplether Schnitt) untersucht. Kornilov et al. [166, 167] erstellten zwei isotherme Schnitte (bei RT und 1423 K). Darüber hinaus untersuchten sie das Verhalten des γ -loops im ternären System und veröffentlichten sieben vertikale Schnitte [167, 168], welche über Abkühlkurven und metallographische Untersuchungen ermittelt wurden. Pratt und Raynor [169] untersuchten die stabilen Phasen zwischen 95 und 100 Masseprozent Al in einem Temperaturbereich zwischen 698 und 873 K. Die Löslichkeit der σ -Phase wurde ausführlich von Chubb et al. [170] erforscht und mehrere isotherme Schnitte (873, 923, 973, 1023 und 1173 K) in Al-armen Bereichen erstellt. Nach Chubb et al. [170] sind diese vorläufig, da insgesamt zu wenig ausgewertete Legierungen existieren. Darüber hinaus stimmen die konstruierten isothermen Schnitte teilweise nicht mit thermodynamischen Regeln, wie der Schreinemarkers-Regel oder der Gibbs'schen Phasenregel überein. Beispielsweise befindet sich zwischen den Dreiphasengebieten $\alpha + FeAl + AlCr_2$ und $\alpha + Al_9Cr_4 + AlCr_2$ kein Zweiphasengebiet. Weiterhin stimmen die von Chubb et al. [170] detektierten Phasen im Al-armen Bereich nicht mit dem akzeptierten binären Fe–Cr System [121, 122] überein. Neben Chubb et al. [170] ermittelten Tagaya et al. [171, 172] die Löslichkeit der σ -Phase über Härtemessungen bei fünf verschiedenen Temperaturen (773, 873, 973, 1073 und 1173 K) nach einer Wärmebehandlung von 720 h. Nach diesen Untersuchungen ist die Löslichkeit von Al in σ bei 873 und 973 K mit 0,5 Masseprozent am größten, was im Vergleich zu Daten von Chubb et al. [170] einer deutlich geringeren Löslichkeit entspräche. Ein Temperatur-Zusammensetzungs-Schnitt zwischen $Fe_{50}Al_{50}$ und Cr wurde von Tretyachenko et al. [173] oberhalb von 1273 K konstruiert. Dieser beinhaltet auch die A2/B2-Umwandlung und basiert

auf röntgenographischen Untersuchungen in Kombination mit DTA-Messungen. In Studien von Kozheurov et al. [174, 175] wurden 22 ternäre Legierungen über Abkühlkurven untersucht und daraus vier isoplethe Schnitte abgeleitet, die Liquidustemperaturen beinhalten. Palm [176] erstellte einen partiellen isothermen Schnitt bei 1273 K im Al-reichen Teil des Gibbs'schen Phasendreiecks. Hierzu kombinierte er röntgenographische Messungen, metallographische Untersuchungen und EPMA-Studien. Dabei wurden teils erhebliche Löslichkeiten der dritten Komponente in binären Phasen festgestellt, insbesondere für $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ und Al_4Cr . Ternäre Phasen wurden jedoch von Palm [176] nicht identifiziert. Mehr als 10 Jahre später stellte sich heraus, dass zur Unterscheidung zwischen binären und ternären Phasen Einkristall-Röntgenbeugung oder TEM-Studien notwendig sind [112]. Insgesamt existieren vier ternäre Phasen, die von Pavlyuchkov et al. [112, 177–179], Khoruzha et al. [180, 181] sowie von Bauer und Gille [182] entdeckt und untersucht wurden. Diese befinden sich in dem von Palm [176] damals noch angenommenen Löslichkeitsbereich der binären Al_4Cr -Phase und sind im Folgenden als ϵ , O_1 , H und D_3 bezeichnet. Da sich deren Diffraktogramme enorm ähneln sind diese mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie nicht zu unterscheiden. Die von Khoruzha et al. [180] angegebenen Phasengleichgewichte aus EPMA-Untersuchungen stimmen weitgehend mit dem isothermen Schnitt von Palm [176] bei 1273 K überein. Weitere ausführliche Studien in der Al-reichen Ecke des Phasendiagramms stammen von Pavlyuchkov et al. [112]. Im Rahmen dieser Veröffentlichung [112] wurden Gleichgewichtsphasen mit EDS charakterisiert und daraus acht partielle isotherme Schnitte bei den folgenden Temperaturen erstellt: 973, 1073, 1173, 1273, 1315, 1348, 1373 und 1433 K. Zusätzlich bestimmten Zhou et al. [183] mit vier Legierungen in der Al-reichen Ecke die Gleichgewichtsphasen bei 973 K nach einer zweistufigen Wärmebehandlung (1373 K / > 50 h + 973 K / 720 h). Bis auf ein Dreiphasengleichgewicht zwischen H+ $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ + O_1 , sind diese in guter Übereinstimmung mit den Daten von Pavlyuchkov et al. [112]. Die vier von Kornilov et al. [167, 168] konstruierten isoplethen Schnitte sind teilweise nicht konsistent zu den elementaren Veröffentlichungen von Pavlyuchkov et al. [112] und Palm [176]. Alle Angaben der diskutierten Publikationen sind im Anhang (Anhang: A3) tabellarisch zusammengefasst. Weiterhin ist dort eine Übersicht zu den vermuteten invarianten Gleichgewichten zu finden.

Basierend auf Untersuchungen zu ternären Phasengleichgewichten können maximale Löslichkeiten in binären Randphasen abgeleitet werden. Die Löslichkeit von Cr in Al_2Fe , Al_5Fe_2 und $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ wird mit 5,5, 6,5 und 6,5 At.% angegeben [112]. Eine vollständige Mischbarkeit der Komponenten zwischen dem binären Al–Fe und Al–Cr System ist für die Al_8M_5 -Phase mit Zn_8Cu_5 -Strukturtyp festzustellen [112, 166, 167]. Die rhombohedrische

$\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ -Phase kann bis zu 32 At.% Fe lösen [112]. Löslichkeiten von Fe in $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ und Al_4Cr liegen bei etwa 5 und 1,5 At.% [112, 180, 184]. Ergebnisse zur Löslichkeit von Fe in $\text{Al}_{11}\text{Cr}_4$ sind nicht bekannt. Zhou et al. [183] und Pavlychkov et al. [112] fanden eine Löslichkeit von 2 At.% Fe in der Al_7Cr -Phase. Die Löslichkeit der Phase AlCr_2 für Fe wird mit 17 At.% angegeben [185]. Chubb et al. [170] identifizierten die AlCr_2 -Phase in einer einphasigen Legierung der Zusammensetzung $\text{Al}_{39}\text{Cr}_{50}\text{Fe}_{11}$. Nach Studien von Chubb et al. [170] kann σ bis zu 2,5 Masseprozent Al lösen, wohingegen Daten von Tagaya et al. [171, 172] auf lediglich 0,5 Masseprozent hindeuten.

Die erörterten Daten zu isothermen und isoplethen Schnitten beziehen sich überwiegend auf den Al-reichen Teil des ternären Phasendiagramms. Trotz zahlreicher Veröffentlichungen existiert vor allem für die Mitte des Gibbs'schen Phasendreiecks kein zweifelsfreies Bild der Phasenstabilitätsbereiche.

4.3.2 Ternäre Phasen

Insgesamt vier ternäre Phasen konnten bisher im Al–Cr–Fe System bestätigt werden. Diese liegen alle im Al-reichen Teil des Phasendiagramms (Abbildung 4.6) und zeichnen sich durch vergleichbare Schmelztemperaturen aus (Tabelle 4.4).

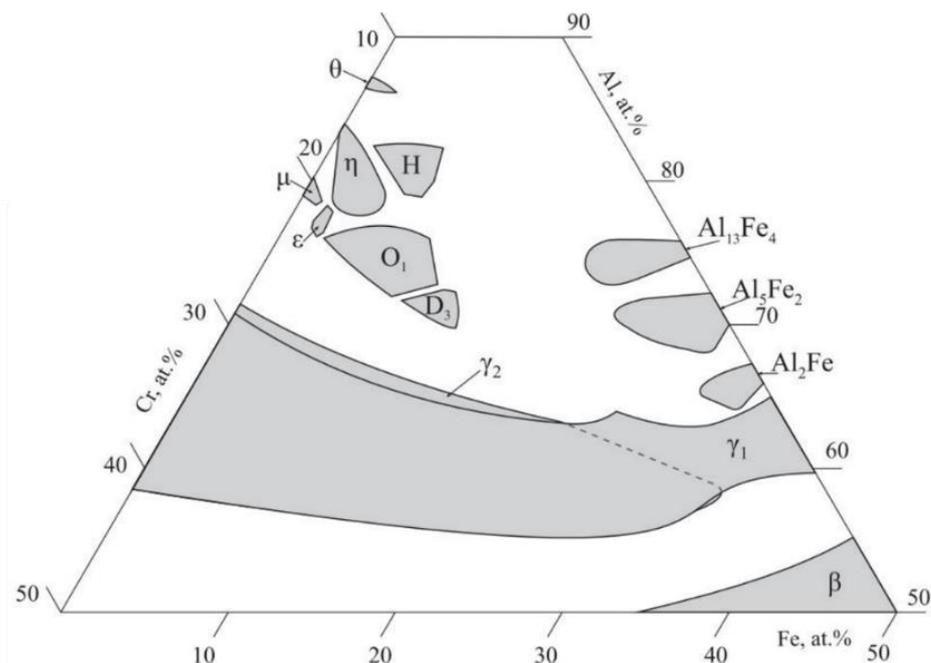


Abbildung 4.6: Projektion der maximalen Existenzbereiche von Phasen im Al-reichen Bereich des Al–Cr–Fe Systems, entnommen aus einer Veröffentlichung von Pavlyuchkov et al. [112].

Wie bereits angegeben, besitzt die Phase $\mu\text{-Al}_4\text{Cr}$ eine Löslichkeit von bis zu 1,5 At.% Fe [112, 180, 184]. Bei weiterer Zugabe von Fe wird die Löslichkeit der binären Phase überschritten und bei ca. 2 At.% Fe kristallisiert die ternäre ε -Phase [182, 184] bei ähnlichen Cr-Gehalten. Ab 4 At.% Fe stabilisiert sich die O_1 -Phase [179, 184]. Bei etwa 7 At.% Fe stellt sich die H-Phase ein, allerdings bei geringeren Cr-Gehalten [178, 182]. Nach den isothermen Schnitten [177, 179] zu urteilen, bildet sich ab 10 At.% Fe ein dekadonaler D_3 -Quasikristall aus. Von allen vier vorgestellten ternären Phasen besitzt die O_1 -Phase die größte Löslichkeit für die Komponenten Al, Cr und Fe [180].

Tabelle 4.4: Ternäre Phasen im Al–Cr–Fe System.

Phase	Pearson Symbol	Raumgruppe (Nr.)	Temperatur (K)	Zusammensetzung (At.%)	Quelle
O_1	oI366	Immm (71)	< 1360	$\sim\text{Al}_{76}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_8$	[179, 186, 187]
H	hR1512	$R\bar{3}$ (148)	< 1273	$\sim\text{Al}_{81}\text{Cr}_{12}\text{Fe}_7$	[178, 187]
ε	oC584	Cmcm (63)	< 1328	$\sim\text{Al}_{77}\text{Cr}_{21}\text{Fe}_2$	[188]
D_3	-	-	< 1369	$\sim\text{Al}_{71}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_{13}$	[177, 179]

Die Struktur der orthorhombischen O_1 -Phase wurde von Deng et al. [186] an einem Einkristall der Zusammensetzung $\text{Al}_{80,6}\text{Cr}_{10,7}\text{Fe}_{8,7}$ aufgeklärt. Mittels Einkristallröntgen- und Neutronenbeugungsmessungen an der Legierung $\text{Al}_{79,12}\text{Cr}_{17,76}\text{Fe}_{3,12}$ verfeinerte Bauer [187] das Strukturmodell von Deng et al. [186]. Im Vergleich zu Abbildung 4.6 sind die Zusammensetzungen der Einkristalle [186, 187] um ca. 2 At.% zu höheren Al-Gehalten verschoben. Weder Deng et al. [186] noch Bauer [187] berichten über Gleichgewichtsglühungen, weshalb metastabile Zustände als mögliche Erklärung für die Zusammensetzungsabweichung angeführt werden können. Bauer [187] erhielt sowohl mit Röntgen- als auch mit Neutronenmessungen nahezu identische Gitterparameter, was die Richtigkeit des Strukturmodells unterstreicht. Nach den Einkristallröntgenbeugungsmessungen weist die Strukturlösung [187] bei Raumtemperatur (RT) 299,15 Atome pro Elementarzelle (EZ) auf. Nach Bauer [187] setzt sich diese aus 28 Al und 12 Übergangsmetall-Positionen (Fe oder Cr) zusammen.

Pavlyuchkov et al. [178] identifizierte eine neue ternäre Phase der Zusammensetzung $\text{Al}_{82,5}\text{Cr}_{11,5}\text{Fe}_6$ und wies ein hexagonales Gitter mit den Parametern $a = 1,74$ nm und $c = 4,14$ nm nach. Bauer [187] erhielt mit einer Legierung von $\text{Al}_{80,6}\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{7,4}$ das gleiche Pulverdiffraktogramm wie Pavlyuchkov et al. [178]. Zusätzlich löste Bauer [187] die Kristallstruktur der bis zu diesem Zeitpunkt unbekanntes H-Phase in der Raumgruppe $R\bar{3}$ und verfeinerte die Gitterparameter zu $a = 1,77228(3)$ nm und $c = 8,0681(2)$ nm. Dabei wurde bei RT ein Kristall der Zusammensetzung $\text{Al}_{80,02}\text{Cr}_{13,35}\text{Fe}_{6,63}$ untersucht und

1388,84 Atome pro EZ detektiert. Diese verteilen sich auf 63 Al und 20 Übergangsmetall-Positionen [187].

Die ϵ -Phase liegt im binären Al–Cr System metastabil vor und kristallisiert im Ternären oberhalb von ca. 2 At.% Fe. Bauer [187] konnte die Phase für einen Kristall der Zusammensetzung $\text{Al}_{78,9}\text{Cr}_{19,3}\text{Fe}_{1,8}$ bestätigen und die Gitterparameter mit dem binären $\epsilon\text{-Al}_4\text{Cr}$ -Strukturmodell von Li et al. [188] verfeinern. Li et al. [188] verwendeten einen Einkristall der Zusammensetzung $\text{Al}_{79,83}\text{Cr}_{20,17}$ und führten Röntgenbeugungsmessungen bei RT durch. Die Atome verteilen sich auf 10 gemischt besetzte Al/Cr Positionen, 12 Cr und 33 Al Positionen, wovon einige teilbesetzt sind [188].

Die Stabilitätsbereiche und die Kristallstruktur des stabilen dekagonalen Quasikristalls wurde von Pavlyuchkov [177, 179] untersucht. Quasikristalle weisen Fernordnung auf und besitzen dadurch scharfe Beugungspunkte, deren Ordnung ist jedoch aperiodisch. Nach den Elektronenbeugungsversuchen sollte der Quasikristall eine zehnzählige Symmetrie in der quasiperiodischen Ebene mit der Periodizität von 1,2 nm aufweisen [179]. In den binären Al–Fe und Al–Cr Systemen können nur metastabile Quasikristalle durch schnelles Abkühlen gebildet werden [189]. Die D_3 -Phase wird somit durch das dritte Legierungselement stabilisiert. Da Quasikristalle keine kristallographische Symmetrie aufweisen, kann keine Kristallstruktur für D_3 angegeben werden

Gemäß der Ausführungen wandelt sich die binäre Al_4Cr -Phase in vier unterschiedliche Phasen um [112, 180, 182, 184, 187]. Die vier ternären intermetallischen Phasen offenbaren vergleichbare Röntgen-Pulverdiffraktogramme und existieren in einem kleinen Konzentrationsbereich (Abbildung 4.6). Dies erschwert die Herstellung im Lichtbogen-schmelzofen und macht eine röntgenographische Unterscheidung der Phasen mittels polykristalliner Pulverproben unmöglich.

4.3.3 Ordnungsumwandlung – A2/B2

Der ungeordnete α -Mischkristall (A2-Struktur) wandelt sich im Al–Fe System in die beiden geordneten Strukturen B2 und $D0_3$ um. Wie bereits in Kapitel 4.2.1 beschrieben, steht eine experimentelle Verifizierung der B2-Struktur im Al–Cr System nach wie vor aus. Auch zu Ordnungsumwandlungen im ternären System wurden Veröffentlichungen verfasst. Bei dem überwiegenden Anteil handelt es sich jedoch um Untersuchungen an einzelnen Legierungen. Da vor allem die A2/B2-Ordnungsumwandlung Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, werden die diesbezüglich vorhandenen Veröffentlichungen im nächsten Absatz zusammengefasst.

In der Literatur sind widersprüchliche Angaben über den Verlauf der A2/B2-Umwandlung, ausgehend vom Al–Fe System mit zunehmendem Cr-Gehalt, vorzufinden. Zwei umfangreiche Studien von Bulycheva et al. [190, 191] und von Selisky und Tolochko [192] weisen auf einen Anstieg der A2/B2-Umwandlung durch das Legieren mit Cr entlang des Schnittes $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75-y}\text{Cr}_y$ ($y = 0 - 25$) hin. Die Ergebnisse beruhen auf Dilatometerstudien [190, 191] sowie Untersuchungen mittels Hochtemperatur-Röntgenbeugung [192]. Umetsu et al. [193] führten DSC-, Röntgenbeugungs- und TEM-Analysen an einer einzelnen Legierung der Zusammensetzung $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{25}$ durch. Die gemessene Umwandlungstemperatur ist für diese Legierung im Einklang mit den Daten von Bulycheva et al. [190, 191]. Demgegenüber existiert ein Temperatur-Zusammensetzungs-Schnitt $\text{Al}_{50-y/2}\text{Fe}_{50-y/2}\text{Cr}_y$ ($y = 0 - 70$) von Tretyachenko et al. [173] basierend auf DTA und Röntgenbeugungsexperimenten, in dem eindeutig eine Abnahme der A2/B2-Umwandlung bei konstantem Al:Fe-Verhältnis und zunehmendem Cr-Gehalt festgestellt werden konnte. Diesen Trend unterstützen Dilatometer-Messungen von Jabłońska et al. [194] sowie Hochtemperatur-Neutronenbeugungsexperimente in Kombination mit thermischer Analyse von Lambri et al. [195]. Kim und Morris [196] untersuchten Ordnungsparameter und stellten fest, dass eine Legierung mit 5 At.% Cr eine geringere Umwandlungstemperatur aufweist als eine binäre Al–Fe Legierung mit gleicher Al-Konzentration. Die Interpretation von isothermen Schnitten aus dem MSIT-Bericht [165] lässt die gleichen Rückschlüsse zu. Dieser beruht auf der A2/B2-Umwandlung im binären Al–Fe System sowie den Arbeiten von Palm [176] und Tretyachenko et al. [173]. Aufgrund der widersprüchlichen Literaturangaben wäre eine systematische Aufklärung der A2/B2-Umwandlung, ausgehend vom binären Al–Fe System, angebracht.

4.3.4 Solidus- und Liquidustemperaturen

Die ersten experimentellen Untersuchungen zu Liquidustemperaturen im ternären Al–Fe–Cr System gehen auf das Jahr 1932 zurück und stammen von Taillandier [197]. Dabei wurden Abkühlkurven zur Definition von Liquidustemperaturen in der Al-reichen Ecke ($> 96,5$ At.% Al) verwendet. Aus den Gleichgewichtsmessungen von Khoruzha et al. [180] und Pavlyuchkov et al. [112] können ebenfalls Schmelztemperaturen bei gewissen Temperaturen abgeleitet werden, allerdings nur für die Al-reiche Ecke. Zusätzlich führten Khoruzha et al. [181] DTA-Messungen zur Bestimmung von Liquidustemperaturen durch und konstruierten daraufhin sowohl eine Solidus- als auch eine Liquidusprojektion [180, 181] für die Al-reiche Ecke (60 – 100 At.% Al).

In dem Al-armen Bereich (< 60 At.% Al) existiert hingegen keine Projektion. Eine Legierung ($\text{Al}_{10.1}\text{Cr}_{30}\text{Fe}_{59.9}$) wurde von Grunert et al. [198] untersucht. Auch entlang des Legierungsschnittes $\text{Al}_{50-y/2}\text{Fe}_{50-y/2}\text{Cr}_y$ ($y = 0 - 70$) existieren Solidus- und Liquidustemperaturen, gemessen mittels DTA [173]. Mithilfe mehrerer Legierungen auf vertikalen Konzentrationsschnitten untersuchte Kornilov [168] sogar den gesamten Al-armen Bereich des Phasendiagramms. Kozheurov et al. [174, 175] bestimmten an insgesamt 22 Proben Liquidustemperaturen. Mit Ausnahme der Daten von Tretyachenko et al. [173] sind die in diesem Abschnitt aufgeführten Messwerte auf Abkühlkurven zurückzuführen, die häufig Unterkühlungseffekte zeigen. Dadurch können die gemessenen Liquidustemperaturen zu niedrigeren Temperaturen verschoben sein. Auch für Solidus- und Liquidustemperaturen liefert der Anhang (Anhang: A3) eine Übersicht zu den diskutierten Messungen und zur angewendeten Methodik. Der Vergleich von genannten Veröffentlichungen offenbart einen Mangel an aussagekräftigen und miteinander konsistenten Messdaten in den Al-armen Hochtemperaturbereichen des Al–Cr–Fe Systems.

4.3.5 Thermodynamische Daten und CALPHAD-Rechnungen

Thermochemische Daten zu den vier ternären Phasen wie Bildungsenthalpien oder Wärmekapazitäten fehlen gänzlich. Gleiches gilt für den Verlauf von Mischungsenthalpien im ternären System. Eine Reihe von Aktivitätsdaten basierend auf KEMS-Messungen stehen zur Verfügung, durchgeführt von Markus et al. [199] sowie von Hilpert und Miller [200]. Insgesamt sieben Legierungen im A2 Zusammensetzungs- und Temperaturbereich (1234 – 1608 K) wurden von Markus et al. [199] untersucht. Hilpert und Miller [200] bestimmten die Aktivität der Komponenten Al, Cr und Fe zwischen 1313 und 1556 K an einer Legierung der Zusammensetzung $\text{Al}_{9.32}\text{Cr}_{19.96}\text{Fe}_{70.72}$, welche mit der Zusammensetzung der kommerziellen INCOLOY Legierung MA 956 zusammenfällt. Die Wärmekapazitäten einer AlFe_3 -Legierung mit 5 At.% Cr wurden von Rudajevová und Šíma [201] zwischen 573 und 923 K ermittelt.

Erste thermodynamische Berechnungen wurden von Kozheurov et al. [174, 175] durchgeführt. Diese basieren auf gemessenen Abkühlkurven und beinhalten isotherme Schnitte bei 1800, 1820, 1860, 1920, 2020, 2080 und 2120 K. Im selben Temperaturbereich existieren auch gerechnete isotherme Schnitte von Kaufman und Nesor [202]. Saunders und Rivlin [203] berechneten die Phasengleichgewichte in der Al-reichen Ecke (96 – 100 At.% Al). Eine thermodynamische Untersuchung basierend auf der CALPHAD-Methode wurde erstmals von Subasic und Sundman [204] durchgeführt, umfasst aber keine

ternären Phasen. Dafür beinhaltet die Beschreibung ein Vier-Untergittermodell für die Hochtemperaturphase Al_8M_5 . Die neueste thermodynamische Modellierung stammt von Wang et al. [205] und berücksichtigt ternäre Phasen und Löslichkeiten der dritten Komponente [112, 180]. Bei Temperaturen unterhalb 1500 K sind die Rechnungen mit dem Datensatz von Wang et al. [205] oftmals analog zu Experimenten von Pavlyuchkov et al. [112]. Bei hohen Temperaturen führt die thermodynamische Beschreibung allerdings zu einer übermäßigen Stabilisierung der γ -Messingphase Al_8M_5 . Verbesserungsbedarf besteht weiterhin bei der Modellierung ternärer Phasen. Mit Ausnahme der H-Phase werden diese, nach der Beschreibung von Wang et al. [205], bei tieferen Temperaturen instabil. Daneben werden keine Löslichkeiten von AlCr_2 und σ berücksichtigt, obwohl diese durchaus signifikant sind. Anzumerken ist an dieser Stelle, dass geringfügige Veränderungen an den Parametern von Wang et al. [205] nötig waren, um die in der Veröffentlichung [205] abgebildeten isothermen Schnitte reproduzieren zu können.

4.4 Forschungsschwerpunkte und Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die thermodynamische Beschreibung des ternären Al–Cr–Fe Systems. Aus der vorangegangenen kritischen Literaturanalyse konnten offene wissenschaftliche Fragen für das ternäre Al–Cr–Fe und das Al–Fe Subsystem identifiziert und herausgearbeitet werden. Diese teilweise aufeinander aufbauenden Problemstellungen werden nun zu Arbeitspaketen zusammengefasst. Nach der CALPHAD-Methode ist deren schrittweise Bearbeitung essenziell für eine konsistente Modellierung des Al–Cr–Fe Systems. Wie bereits in Kapitel 4.2 thematisiert, werden die Beschreibungen der binären Al–Cr [79] und Fe–Cr [121, 122] Systeme aus der Literatur übernommen, da diese alle wichtigen Merkmale wiedergeben und auf belastbaren experimentellen Daten beruhen. Nachfolgend sind die Schwerpunkte definiert, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht werden sollen:

1. Wärmekapazitätsmessungen an drei intermetallischen Phasen im Al–Fe System mit den stöchiometrischen Zusammensetzungen: Al_2Fe , Al_5Fe_2 und $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$
 - Herstellen der Legierungen im Lichtbogenschmelzofen
 - Wärmebehandlung zur Einstellung der stabilen Phase (Al_2Fe , Al_5Fe_2 und $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$)
 - Charakterisierung und Verifizierung der Einphasigkeit (Lichtmikroskopie, REM, XRD, ICP–OES)

- Messung der Wärmekapazität von phasenreinen Materialien mittels DSC (kontinuierlich und diskontinuierlich) über einen größtmöglichen Temperaturbereich
2. Modellierung des Al–Fe Systems
- Substitution der Neumann-Kopp-Approximation durch die in Arbeitspaket 1 gemessenen Wärmekapazitätsdaten
 - Modellierung der experimentell mehrfach nachgewiesenen Homogenitätsbereiche [144, 145] der Al_2Fe -, Al_5Fe_2 - und $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -Phasen
 - Die γ -Messingphase Al_8M_5 zeigt im ternären Al–Cr–Fe System eine vollständige Löslichkeit und muss daher konsistent mit der akzeptierten Al–Cr Beschreibung [79] modelliert werden
 - Anpassung der invarianten Temperaturen
3. Aufklärung des Stabilitätsbereichs der B2-Struktur im ternären Al–Cr–Fe System
- Herstellung mehrerer Legierungsserien mit 5, 15, 20 und 25 At.% Cr- und gleichbleibendem Al-Gehalt
 - Charakterisierung (REM, ICP–OES)
 - Thermische Analyse mittels DSC und Dilatometrie
4. Bestimmung von Solidus- und Liquidustemperaturen im Hochtemperaturbereich des ternären Al–Cr–Fe System
- Legierungsherstellung im Lichtbogenschmelzofen
 - Chemische Analyse (ICP–OES)
 - Thermische Analyse mit DSC und DTA
5. Charakterisierung von Phasen und deren Zusammensetzung im Gleichgewicht mittels gleichgewichtsgeglühter Proben
- Legierungsherstellung im Lichtbogenschmelzofen
 - Wärmebehandlung zur Einstellung der stabilen Phasen
 - Abschrecken der stabilen Phasen
 - Charakterisierung (REM, XRD)
 - Messung von Konoden und Dreiphasengleichgewichten (EPMA)

6. Charakterisierung von Phasen und deren Zusammensetzung im lokalen Gleichgewicht mittels Diffusionspaaren

- Legierungsherstellung im Lichtbogenschmelzofen
- Konstruktion von Diffusionspaaren
- Wärmebehandlung zur Aktivierung der Diffusion
- Abschrecken des Gefüges
- Identifikation von Phasen mittels EBSD
- Durchführung von Linienmessungen an Phasenübergängen (EPMA)

7. Modellierung des Al–Cr–Fe Systems

- Stöchiometrische Modellierung ternärer Phasen
- Modellierung von Löslichkeiten des dritten Elementes für binäre Randphasen
- Modellierung der vollständigen Löslichkeit der Hochtemperatur γ -Messingphase Al_8M_5
- Anpassung der A2/B2-Umwandlung an experimentelle Ergebnisse von Arbeitspaket 3
- Anpassung der Schmelze an experimentelle Ergebnisse von Arbeitspaket 4
- Berücksichtigung von Literaturwerten und eigenen experimentellen Daten (Arbeitspaket 5 und 6) im Hinblick auf Phasengleichgewichte

5 Untersuchungen im System Al – Fe

Die zur Verfügung stehende Literatur für das Al–Fe System wurde evaluiert (Kapitel 4.2.3) und Schlüsselexperimente festgelegt (Kapitel 4.4). Deren experimentelle Umsetzung sowie die thermodynamische Modellierung und Optimierung sind Inhalt dieses Kapitels. Zunächst wird das experimentelle Vorgehen über Probenherstellung und Charakterisierung hin zu den Wärmekapazitätsmessungen erläutert (Kapitel 5.1). Im Anschluss erfolgt die Diskussion der Ergebnisse bezüglich Phasenreinheiten und Wärmekapazitätsmessungen (Kapitel 5.2). Die Kapitel 5.1 und 5.2 sind hierbei in überarbeiteter Form aus Veröffentlichung I [2] des Autors entnommen, publiziert in *Intermetallics*. Die ermittelten Werte und weitere relevante Daten aus der Literatur werden benutzt, um die Phasen im binären Al–Fe System thermodynamisch für jede Temperatur und Zusammensetzung neu zu beschreiben. Zuletzt erfolgt in Kapitel 5.3 ein Abgleich zwischen den auf dem Modell basierenden Daten und experimentellen Daten. Die thermodynamische Modellierung in Kapitel 5.3 beruht dabei auf einer modifizierten Fassung der bei *Int. J. Mater. Res.* erschienenen Veröffentlichung II [3] des Autors.

5.1 Versuchsdurchführung

5.1.1 Probenherstellung und -präparation

Die hochreinen Elemente Fe, irregulär geformt, 3,2 – 6,4 mm und Al-Granulat, durchschnittlich 9,5 mm sphärisch geformt (beide 99,99 %, Alfa Aesar GmbH & Co KG) werden mithilfe einer Präzisionswaage (AE 163, Mettler Toledo, Inc.) mit einer Genauigkeit von ± 1 mg eingewogen (Messunsicherheit der Waage: $\pm 0,02$ mg). Legiert wird mit einem Lichtbogenschmelzofen (MAM–1 Glovebox Version, Edmund Bühler GmbH), der sich komplett in der hochreinen Ar-Atmosphäre ($O_2 < 0,1$ ppm, $H_2O < 0,1$ ppm) einer Handschuhbox befindet. Dabei wird das Material durch die Zündung eines ionischen Plasmas zwischen Kupferkokille (Anode) und beweglicher Wolframelektrode (Kathode) aufgeschmolzen. Beide Elektroden sind wassergekühlt, um ein Aufschmelzen zu verhindern. Die Zündung des Lichtbogens erfolgt unter einer Ar-Atmosphäre im Kessel von 600 mbar, wobei das Ar-Gas aus der Handschuhbox stammt und nicht direkt aus der Ar-Gasflasche zugeführt wird. Ein Hochleistungsgenerator sorgt für den zum Zünden des Plasmas benötigten Strom. Die dabei eingebrachte Energie wird über eine händisch

einstellbare Stromstärke reguliert. Bei geringer Leistung werden im ersten Schritt alle metallischen Partikel zu einem Stück vereint. Um das Abdampfen von Al zu verringern, werden die entsprechenden Einwaagen in der wassergekühlten Kupferkokille so platziert, dass sich das höherschmelzende Fe auf Al befindet. In den darauffolgenden Umschmelzzyklen wird die Probe mit einer höheren Leistung (höhere Stromstärke) komplett in den schmelzflüssigen Zustand überführt und die Konvektion über kreisende Bewegungen unterstützt. Damit ein homogenes Gefüge sichergestellt ist, werden die Proben mindestens zweimal umgeschmolzen. Davor wird die Kammer geöffnet und die Proben mit einer Pinzette um 180° gewendet. Ausgenommen davon ist die Phase Al_5Fe_2 , welche durch Temperatureigenspannungen beim Abkühlen zerbricht oder spätestens beim Umschmelzversuch zerspringt. Um etwaige Konzentrationsgradienten so klein wie möglich zu halten, beträgt die Einwaage je Probe in Summe lediglich etwa 2 g. Proben, die direkt nach dem Legieren im Lichtbogenschmelzofen untersucht werden, sind im Weiteren als „as-cast“ bezeichnet.

Bei der Materialsynthese im Lichtbogenschmelzofen erstarrt die Schmelze mit hohen Abkühlraten, da die Wärme zügig über die wassergekühlte Kupferkokille abgeführt wird. Anstelle der gewünschten Gleichgewichtsphase können sich dadurch metastabile Phasengleichgewichte ausbilden. Deshalb werden die Gleichgewichtsphasen bei einer definierten Glüh Temperatur mit einer nachgeschalteten Wärmebehandlung eingestellt. Da es sich bei den intermetallischen Phasen um sauerstoffsensitive Proben handelt, gilt es, Oxidationsreaktionen während der Wärmebehandlung zu verhindern. Hierzu werden die Proben in Quarzglas (SiO_2 -Glas) unter Vakuum eingekapselt (Vakuumlevel zwischen 10^{-3} – 10^{-4} mbar). Um Probenkontaminationen mit dem Quarzglaszylinder während der Wärmebehandlung zu vermeiden, wird die Probe in einen Al_2O_3 -Tiegel (FRIATEC AG) platziert. Der Boden der Ampulle wird mit Glaswolle ausgelegt, um Schäden an der Kapselung durch die Wärmeausdehnung des Tiegels zu verhindern. Nach der Wärmebehandlung von 168 h bei 1173 ± 10 K oder 1273 ± 10 K werden die Proben im Ofen (Heraeus M 110, Thermo Fischer Scientific Inc.) abgekühlt. Für die weiteren Untersuchungen werden die spröden Legierungsknöpfe mit einer Präzisions-Nassschleifmaschine (Brilliant 221, ATM GmbH) zu Scheiben zerkleinert. Um intakte Platten zu erhalten, erweist sich eine hohe Rotationsgeschwindigkeit (> 3200 1/min) und ein geringer Vorschub ($< 0,6$ mm/min) der Diamanttrennscheibe als geeignet.

Zur Schliffherstellung werden die Metallplatten in Epoxidharz und Härter (Verhältnis: 7:1) eingebettet. Die metallographische Präparation der Schliffe beinhaltet Schleifen sowie mehrere Polierstufen (Tabelle 5.1). Im letzten Schritt erfolgt eine mechanisch-chemische

Endbearbeitung mittels Oxid-Polier-Suspension (OPS). Um zu verhindern, dass sich Partikel auf den nächsten Präparationsschritt übertragen, werden die Schriffe nach jedem Bearbeitungsschritt mit Wasser unter Zuhilfenahme von Spülmittel gereinigt.

Tabelle 5.1: Bearbeitungsschritte und -parameter der entwickelten metallographischen Präparationsroute, welche für alle Schliffproben dieser Arbeit angewendet wird.

Bearbeitungsschritte	Schleifen	Polieren mit Schmiermittel: Lubricant Blau (75% H ₂ O, 25% Isopropanol, Farbstoff)			Endpolitur (OPS)
Bearbeitungsparameter	1200 Diamant	6 µm: 20 min, 2 bar	3 µm: 15 min, 2 bar	1 µm: 5 min, 2 bar	0,01 µm: 1 min, 2 bar

Für Wärmekapazitätsmessungen werden etwa 1 – 2 mm dünne, kreisförmige Scheiben durch händisches Schleifen hergestellt. Diese sollten etwa 5 mm Durchmesser besitzen (vergleichbar mit dem Referenzmaterial) und eine möglichst hohe Planparallelität aufweisen. Durch die so maximierte Kontaktfläche kann eine gute Wärmeleitfähigkeit zwischen Tiegel und Probe gewährleistet werden.

Daneben werden Platten für röntgenographische Untersuchungen präpariert sowie Pulverproben hergestellt. Hierzu werden die Metallplatten in einem B₄C-Mörser mehrere Minuten von Hand zu einem feinen Pulver gemahlen.

Abschließend werden alle Materialien, seien es Schriffe, Stücke oder Proben, für thermische, chemische und röntgenographische Messungen im Ultraschallbad für 10 min mit Isopropanol gereinigt. Mögliche Rückstände werden so entfernt.

5.1.2 Probencharakterisierung

Im ersten Schritt werden grobe Lichtmikroskopaufnahmen (MeF3, Leica Microsystems GmbH, früher Reichert-Jung, Inc.) angefertigt, um einen ersten Eindruck des Gefüges zu erhalten und um etwaige unaufgeschmolzene Partikel zu identifizieren. Daran schließen sich Untersuchungen im REM an. Hierzu wird die Probenoberfläche über ein Kupferklebeband mit dem Probenhalter elektrisch kontaktiert. Für die Untersuchungen wird ein REM (Philips XL30S-FEG, FEI Company) benutzt, ausgestattet mit EDS-Detektor.

Vor und nach dem Legierungsprozess werden die Proben gewogen. Zusätzlich wird die Zusammensetzung für jede Probe über eine chemische Analyse verifiziert. Hierzu findet ICP-OES (OPTIMA 4300DC, Perkin-Elmer, Inc. oder iCAP 7600, Thermo Fisher Scientific) Verwendung und THGE (TC 600, LECO, Inc.), um Verunreinigungen durch Sauerstoff oder Stickstoff quantitativ zu messen. Für ICP-OES werden die Proben zerkleinert und gebeizt. Anschließend werden 10 – 20 mg des Materials eingewogen (Genauigkeit: ± 0,01 mg) und

in eine verdünnte Königswasserlösung (3:1 – HCl:HNO₃) gegeben. Die Mischsäure wird dabei mit Reinstwasser verdünnt und die jeweiligen Mengen gravimetrisch gemessen. Aufgeschlossen werden die Proben in einer Mikrowelle (Speedwave XPERT, Berghof Products + Instruments GmbH) bei 473 K innerhalb von 30 min in einem Gefäß (DAP-60X) aus Polytetrafluorethylen (PTFE). Die Kalibration der Spektrometer erfolgt über vier verschiedene Kalibrierlösungen der nachzuweisenden Substanzen und mithilfe eines internen Standards (Scandium, Sc). Dabei wird darauf geachtet, dass die Probenkonzentration innerhalb des Kalibrationsintervalls liegt. Die erzeugte Lösung wird automatisch in das Gerät eingespritzt und die Intensitäten bei jeweils drei verschiedenen Wellenlängen des Emissionsspektrums (Al: 308,215; 394,401 und 396,153 nm; Cr: 205,560; 267,16 und 283,563 nm; Fe: 238,204; 239,562 und 259,939 nm) analysiert.

Gebeizte Stücke mit einem Gewicht zwischen 50 – 200 mg (Genauigkeit: ± 0,1 mg) werden direkt in einen Grafitiegel zur Analyse des O/N-Gehalts gegeben. Die Sauerstoffanalyse wird mit zwei Eisenlegierungen (ELTRA GmbH) und einem zusätzlichen Standard von Alpha Resources, Inc. kalibriert. Die Proben werden bei einer Leistung von 5800 W aufgeschmolzen.

Kristallographische Informationen sind aus Röntgenbeugungsuntersuchungen (Automatic Powder Diffraction PAD II, GE Inspection Technologies GmbH, früher Rich. Seifert & Co GmbH) ableitbar. Standardmäßig werden Diffraktogramme zunächst an Schlißproben bei Raumtemperatur aufgezeichnet. Eine konsistente Indizierung von Schlißproben ist anhand der durchgeführten Messungen (> 20 Stück) nicht möglich. Manche Reflexlagen weisen überproportional hohe Intensitäten auf, wohingegen andere gar nicht in Erscheinung treten. Eine Rietveld-Analyse ist infolgedessen ebenfalls nicht durchführbar, da diese mangels konsistenter Reflexe nicht konvergiert. Vermutlich ist dies auf vergleichsweise große Körner zurückzuführen, wodurch nur wenige Netzebenen konstruktive Interferenz erfahren. Daher wurden im nächsten Schritt Pulverproben verwendet, um eine statistische Orientungsverteilung der Kristalle zu gewährleisten. Das Pulver wird mithilfe von Schmierfett gleichmäßig auf einem vertikalen Plexiglas-Halter befestigt. Zur Bestrahlung des polykristallinen Pulvers wird Cu-K_α Strahlung verwendet und die Intensitäten in der konventionellen Bragg-Brentano-Geometrie aufgenommen. Als Beschleunigungsspannung wird 40 kV bei einer Stromstärke von 40 mA gewählt und ein Winkelbereich zwischen 10° < 2θ < 90° abgefahren. Die Schrittweite beträgt dabei 0,01° bei einer Aufnahmezeit von 3,6 s pro Schritt. Zunächst werden die aufgenommenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme über „Search & match“ mit den gespeicherten Reflexlagen in der anorganische Kristallstrukturdatenbank (engl. „Inorganic crystal structure database“, ICSD) [206]

abgeglichen. Anschließend werden die experimentellen Datenpunkte mit der Rietveld-Methode (Kapitel 3.3) nachgerechnet und die Gitterparameter bestimmt. Hierzu findet die Software MAUD [51] Verwendung.

5.1.3 Wärmekapazitätsmessung

Für hochgenaue Wärmekapazitätsmessungen müssen Störungen des Messsignals durch mögliche Reaktionen $\Delta U_{\text{Reaktion}}$ vorab ausgeschlossen werden (Kapitel 3.4.3). Daher werden zahlreiche Ofenversuche (horizontaler Hochtemperatur-Rohofen, Gero Hochtemperaturöfen GmbH & Co. KG) durchgeführt, um Oxidationseffekte und Reaktionen zwischen dem gewählten Tiegelmateriale und der Probe auszuschließen. Der Ofen wird hierzu evakuiert und unter Ar-Gas (Reinheit: 99,9999 Vol.%) schrittweise bis auf 1073 K aufgeheizt, wodurch die Bedingungen in dem Kalorimeter vorab simuliert werden sollen. Oberhalb von 973 K werden Oxidationseffekte festgestellt, unterhalb sind keine nennenswerten Effekte zu beobachten. Reaktionen zwischen Tiegel und Probe können mit den Ofenversuchen gänzlich ausgeschlossen werden.

Wärmekapazitätsmessungen werden sowohl mit der kontinuierlichen als auch mit der diskontinuierlichen Methode durchgeführt. Bei beiden Verfahren wird die Wärmekapazität über die in Kapitel 3.4.3 erläuterte Drei-Schritt-Methode abgeleitet. Die in den Kalorimetern eingebauten Thermoelemente sind nur für bestimmte Temperaturbereiche ausgelegt, in denen die gemessene Spannung linear zur Temperatur verläuft. Weiterhin sind die Öfen nur für festgeschriebene Temperaturen zugelassen. Deshalb kann der Temperaturbereich von 223 bis 1370 K nur durch die Kombination von drei verschiedene DSCs (alle von NETZSCH GmbH) komplett abgedeckt werden. Alle drei Geräte vereint das scheibenförmige Messsystem (1D-Sensor nach Kapitel 3.4.1) und die kontinuierliche Messmethode. Der Temperaturbereich zwischen 223 und 470 K wird mit einer Phoenix 204 F1 mit Typ E-Thermoelement (NiCr–CuNi) vermessen. Dieses zeichnet sich durch die Blockbauweise und das aktive Kühlsystem mit Flüssigstickstoff aus. Eine Evakuierung des Gerätes ist nicht vorgesehen. Zur Erfassung des Temperaturbereichs zwischen 423 und 770 K dient die 404 F1 Pegasus, ebenfalls mit Typ E-Thermoelement. Sie ist mit einer Vorpumpe und einer Turbomolekularpumpe zum Evakuieren ausgestattet. Eine Pegasus 404 C mit Typ S-Thermoelement (Pt10Rh–Pt) wird für den Temperaturbereich zwischen 450 und 1370 K verwendet. Diese wird durch dreimaliges Evakuieren (Vorpumpe) und Zwischenspülen mit Ar-Gas (Reinheit: 99,9999 Vol.%) gereinigt. Die beiden Pegasus DSCs sind mit einem freistehenden Messkopf und Strahlungsschilden ausgestattet, die die

Temperatur am Messkopf konstant halten und für eine gleichmäßige Umströmung der Probe mit Ar-Gas sorgen.

Die bisher besprochenen Kalorimeter werden unter dynamischem Ar-Fluss (Reinheit: 99,9999 Vol.%) im kontinuierlichen Modus betrieben. Pt₈₀Rh₂₀-Tiegel und -Deckel finden Verwendung sowie ein zusätzlicher Al₂O₃-Einlegetiegel zur Vermeidung von Reaktionen zwischen dem Pt₈₀Rh₂₀-Tiegel und metallischer Probe. Als Referenzmaterial dient zertifizierter Saphir (NIST–SRM: α -Al₂O₃), dessen temperaturabhängige Wärmekapazität in der Literatur [58, 207] genau beschrieben ist. Die verwendeten Saphire haben ein Gewicht zwischen 21 und 42 mg und eine zylinderförmige Geometrie bei einem Durchmesser von 5,2 mm. Aus Gründen der Vergleichspräzision wird der Tiegeldeckel der Probenseite eingeritzt und beim Wechsel der Materialien immer gleich ausgerichtet. Die Materialien befinden sich stets mittig im Tiegel.

Der Sauerstoffgehalt in den beiden Pegasus Geräten (DSC 404 F1 und 404 C) wird über einen Analysator (Oxygen Analyzer SGM5, ZIROX – Sensoren und Elektronik GmbH) am Gasauslass aufgezeichnet. Zusätzlich zu Messungen bis 973 K, bei denen in Ofenversuchen keine Oxidation festzustellen war, werden ergänzende Hochtemperatur-experimente bis 1370 K durchgeführt. Um den verbleibenden Restsauerstoff im Kalorimeter zu absorbieren und dadurch Oxidationsreaktionen bei Temperaturen oberhalb von 973 K zu unterbinden, wird eine Sauerstofffalle (engl. „Oxygen trap system“, OTS) von NETZSCH GmbH herangezogen. Der Restsauerstoff geht höchstwahrscheinlich auf Rückstände im Ar-Gas zurück, kann aber auch mit Durchlässigkeiten des Gerätes in Verbindung gebracht werden. Zur Erzielung eines größtmöglichen Wirkungsgrades wird die Sauerstofffalle über eine Stütze unweit der Probe positioniert.

Mit Ausnahme der Hochtemperaturmessungen (> 973 K) werden alle kontinuierlichen Messungen mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Bei den Hochtemperaturmessungen zwischen 973 und 1370 K wird hingegen eine Heizrate von 20 K/min gewählt. Daneben kommen kürzere isotherme Segmente mit einer Dauer von 15 min zum Einsatz. Hiermit soll die Zeitspanne im Hochtemperaturbereich reduziert und die Wahrscheinlichkeit des „Verbackens“ von Pt₈₀Rh₂₀-Tiegel und Messkopf verringert werden.

Die diskontinuierlichen Messungen werden mit der SENSYS evo (SETARAM Instrumentation) durchgeführt. Hierbei handelt es sich um eine DSC mit 3D-Sensor, der die horizontale Proben- und Referenzkammer mit jeweils 120 in Reihe geschalteten Thermoelementen umhüllt. Die beiden Kammern sind thermisch voneinander durch wassergekühlte kalorimetrische Blöcke getrennt. Das Temperaturprogramm besteht aus

einer Abfolge von dynamischen Aufheizsegmenten um 20 K bei einer Heizrate von 0,5 K/min und isothermen Segmenten mit einer Dauer von 30 min. Diese Sequenz wird von 333 K bis 673 K wiederholt, was zu sehr langen Messzeiten führt. Wie bei den kontinuierlichen Messungen dient Ar als Schutzgas (Reinheit: 99,9999 Vol.%). Für die Messung sind spezielle, für die Messkammern geometrisch kompatible, Al_2O_3 -Tiegel erforderlich. Aufgrund des fehlenden Tiegeldeckels und der Gefahr des möglichen Abdampfens von verflüssigten Kalibriermaterialien, wird die SENSYS evo nicht temperaturkalibriert. Die mit den verschiedenen Geräten abgedeckten Temperaturbereiche sind in Abbildung 5.1 veranschaulicht.

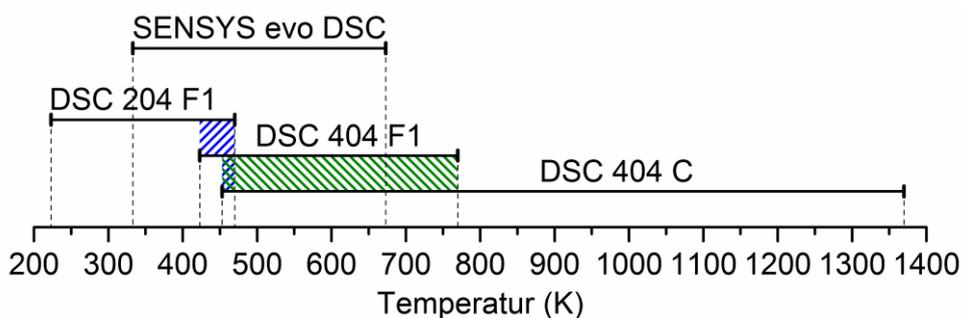


Abbildung 5.1: Messbereich der verschiedenen Kalorimeter. Die schraffierten Flächen kennzeichnen überlappende Bereiche der kontinuierlichen Messmethode.

Im Gegensatz zur SENSYS evo werden die im kontinuierlichen Modus betriebenen Kalorimeter temperaturkalibriert. Hierbei ist darauf zu achten, den Aufbau (Tiegel, Deckel, Einlegetiegel) und die Messparameter (Heizrate, Schutzgas), gleich der nachfolgenden Wärmekapazitätsmessungen zu wählen. Eine Extrapolation zur Heizrate bei 0 K/min wird nicht durchgeführt, da die herangezogene Methode der „ersten Abweichung von der Basislinie“ heizratenunabhängiger ist, als der „extrapolierte Schmelzpunkt“ (Kapitel 3.4.1). Für die Kalibrierung der DSC 204 F1 werden die Schmelzpunkte der hochreinen Elemente In (99,999 %), Sn (99,99 %) und Bi (99,999 %) verwendet (Kalibrationsset DTA/DSC, NETZSCH GmbH). Darüber hinaus werden zusätzlich Phasenumwandlungstemperaturen von KNO_3 und $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (Adamantan) sowie der Schmelzpunkt von Ga (99,99999 %) und Pb (99,96 %) bei der Berechnung der Kalibrierfunktion berücksichtigt. Die Elemente In, Sn, Bi und Al (99,999 %) finden bei der Kalibrierung der DSC 404 F1 Verwendung. Neben den Elementen, die zur Kalibrierung der DSC 404 F1 benötigt werden, wird bei der DSC 404 C zusätzlich Ag (99,99 %) benutzt, was ebenfalls aus dem Kalibrationsset entnommen wird. Bei allen Messungen im kontinuierlichen Modus wird der jeweils erste Zyklus einer Messung verworfen, da es durch das Absenken des Tiegels auf den Messkopf zu Veränderungen der Wärmeübertragung kommen kann. Deshalb werden im kontinuierlichen Modus immer

zwei bis vier eigenständige Zyklen pro Messung gefahren. Bei Messungen mit drei oder vier Zyklen werden die berechneten Wärmekapazitäten über die jeweils letzten zwei bzw. drei Zyklen gemittelt. Die nach Gleichung (3.17) abgeleiteten Wärmekapazitäten werden üblicherweise an die klassische Maier-Kelley-Gleichung [208] über eine Minimierung der Fehlerquadrate angenähert (Gleichung (5.1)).

$$C_p = c + d \cdot T + e \cdot T^{-2} \quad [208] \quad (5.1)$$

Zur Anpassung der Messwerte an die semi-empirische Funktion kommt die Software OriginPro [209] zum Einsatz. Die diskontinuierlichen Messungen dienen in dieser Arbeit nur als Vergleich und zur Verifizierung der kontinuierlichen Methode und werden deshalb bei der Anpassung nicht miteinkalkuliert. Prinzipiell können die ermittelten Anpassungsparameter c , d , und e aus Gleichung (5.1) direkt als Startwerte für die Modellierung der freien Enthalpie dienen (Gleichung (2.12)). Zur Abbildung von komplexeren Temperaturabhängigkeiten kann alternativ auf die erweiterte Maier-Kelley-Funktion nach Gleichung (5.2) zurückgegriffen werden.

$$C_p = c + d \cdot T + e \cdot T^{-2} + f \cdot T^2 + g \cdot T^3 \quad (5.2)$$

5.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Insgesamt werden sechs Legierungen #1 – 6 mittels Lichtbogenschmelzofen hergestellt und wärmebehandelt. Die Zusammensetzungen werden so gewählt, dass jeweils zwei Legierungen innerhalb des Homogenitätsbereichs der Al_2Fe - (#1 und #2), der Al_5Fe_2 - (#3 und #4) und der $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -Phase (#5 und #6) liegen. Da die Al_2Fe - und $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -Phasen nach dem Phasendiagramm nicht direkt schmelzmetallurgisch herstellbar sind, wird die Einphasigkeit durch gezielte Wärmebehandlung eingestellt. Die Verifizierung erfolgt anschließend über Röntgenographie und metallographische Schliffe. Dem schließen sich die Wärmekapazitätsmessungen im kontinuierlichen und diskontinuierlichen Modus an. Zuletzt werden die verschiedenen Modi sowie die Ergebnisse untereinander verglichen und der relevanten Literatur gegenübergestellt.

5.2.1 Metallographische Untersuchung von Schlifften

Da die drei intermetallischen Phasen eine nicht-kubische Struktur aufweisen, kann der Polarisationskontrast im Lichtmikroskop zur farblichen Abgrenzung von Kornorientierungen benutzt werden (Abbildung 5.2). Hierbei wird die Erstarrungstextur ersichtlich.

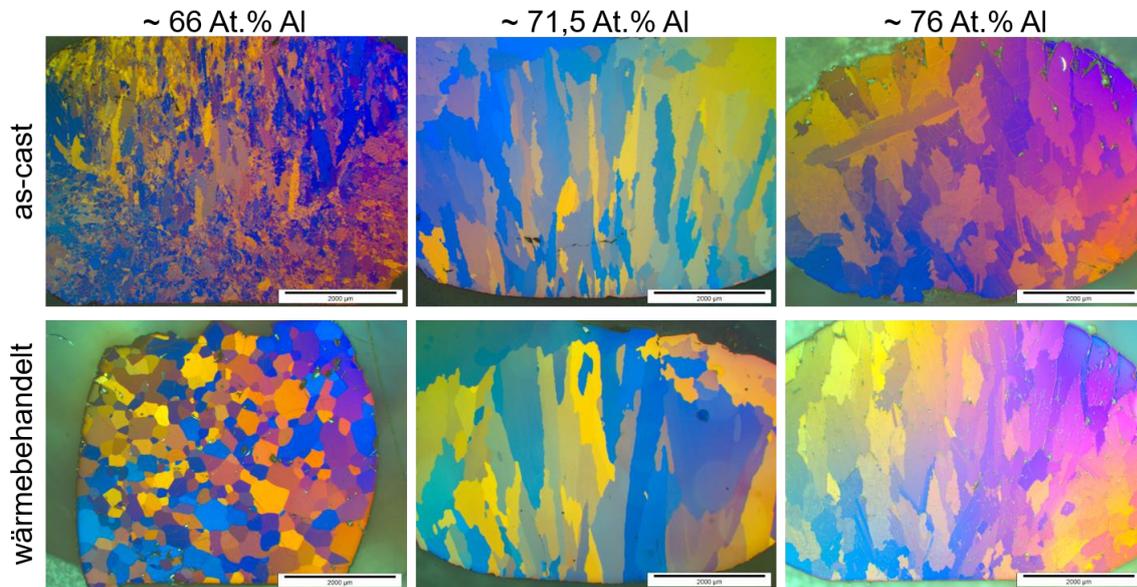


Abbildung 5.2: Beispielhafte Übersichtsbilder von Proben im as-cast und wärmebehandeltem Zustand. Die Legierung #2 ~ 66 At.% Al (Zielphase: Al_2Fe), Legierung #4 ~ 71,5 At.% Al (Zielphase: Al_5Fe_2) und Legierung #5 ~ 76 At.% Al (Zielphase: $Al_{13}Fe_4$) sind mit dem Polarisationskontrast des Lichtmikroskops aufgenommen.

Bei den Legierungen mit 71,5 und 76 At.% Al sind keine wesentlichen Änderungen vor und nach der Wärmebehandlung auszumachen (Abbildung 5.2). Bei der Legierung mit 66 At.% ist ein Unterschied ersichtlich, wobei dieser von einer veränderten Schliffebene herrührt. Aussagen über die vorhandenen Phasen bzw. die Einphasigkeit können nicht getroffen werden. Daher wird im nächsten Schritt ein REM zur Abbildung des Gefüges verwendet. Die Schlifffbilder aus Abbildung 5.3 (a) – (c) zeigen das as-cast Gefüge von Legierungen mit ~ 66, 71,5 und 76 At.% Al und Abbildung 5.3 (d) – (e) die dazu korrespondierenden Gefügaufnahmen nach der Wärmebehandlung.

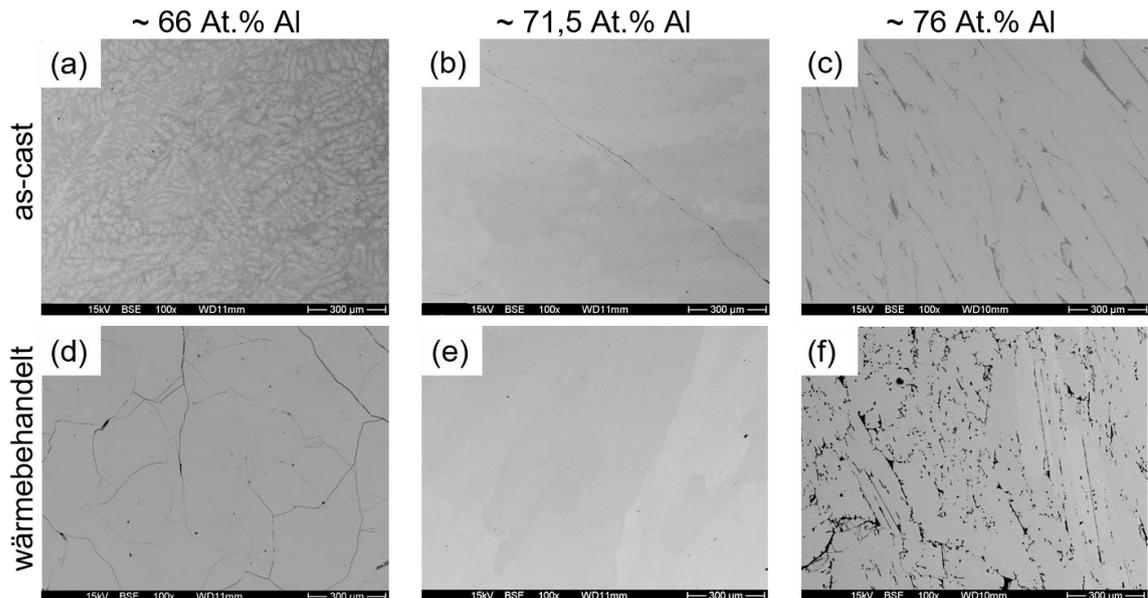


Abbildung 5.3: REM-Aufnahmen von Proben im as-cast und wärmebehandeltem Zustand, reproduziert von [2]. Die Legierung #2 ~ 66 At.% Al (Zielphase: Al_2Fe), Legierung #4 ~ 71,5 At.% Al (Zielphase: Al_5Fe_2) und Legierung #5 ~ 76 At.% Al (Zielphase: $Al_{13}Fe_4$) sind im RE-Kontrast aufgenommen.

Da sich die Al_2Fe -Phase über eine peritektische Reaktion [210, 211] bildet, sollten Al_5Fe_2 , Al_2Fe und ein eutektoides Gefüge bestehend aus Al_2Fe+B2 nach einer gleichgewichtsfernen Abkühlung vorhanden sein (Abbildung 5.3 (a)). Die von der Literatur prognostizierten Phasen [210, 211] können durch EDS-Linienmessung bestätigt werden (Abbildung 5.4). Die gemessenen Konzentrationen erlauben Rückschlüsse auf die vorliegenden Phasen, obwohl es sich um ein unkalibriertes Messgerät handelt.

Gemäß des Phasendiagramms [140] und im Gegensatz zur Al_2Fe -Phase, bildet sich die Al_5Fe_2 -Phase direkt (kongruent) aus der Schmelze (Abbildung 5.3 (b)). Daher weisen die Gefügebildungen vor und nach der Wärmebehandlung eine große Ähnlichkeit zueinander auf (Abbildung 5.3 (b) und (e)).

Wie bereits diskutiert (Kapitel 4.2.3), ist die Entstehung der $Al_{13}Fe_4$ -Phase peritektischer Natur. Aufgrund des gleichgewichtsfernen Abkühlens im Lichtbogenschmelzofen muss von einem Scheil-Verhalten bei der Erstarrung ausgegangen werden. In Abbildung 5.3 (c) liegen demnach Mehrphasengleichgewicht vor, bestehend aus einer $Al_{13}Fe_4$ -Matrix mit einer Al-angereicherten erstarrten Schmelze oder mit einem eutektisch erstarrtem $Al_{13}Fe_4+A1$ Gefüge.

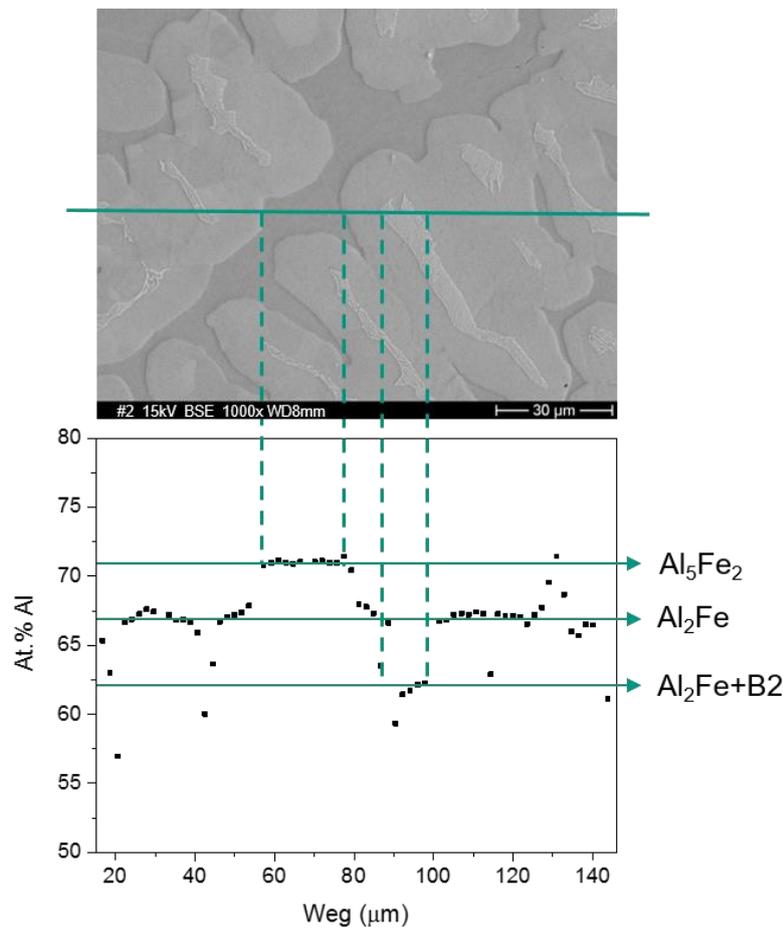


Abbildung 5.4: Vergrößertes Schlifffbild der Legierung #2 ~ 66 At.% Al (Zielphase: Al_2Fe) im as-cast Zustand. Anhand der EDS-Linienmessung können die Grauwerte verschiedenen metastabilen Phasen zugeordnet werden, welche durch eine Abfolge von Festphasenreaktionen beim gleichgewichtsfernen Abkühlen entstehen.

Gemäß den bisherigen Ausführungen weisen alle Phasen, mit Ausnahme von Al_5Fe_2 , im as-cast Zustand (Abbildung 5.3 (a) und (c)) metastabile Mehrphasengleichgewichte und dementsprechend nicht die gewünschte reine Zielphase auf. Alle Proben werden daher in dem experimentell bestimmten Homogenitätsbereich [144, 145] der jeweiligen Zielphase wärmebehandelt und darüber so die Gleichgewichtsphasen phasenrein eingestellt. Geringfügige Unterschiede in den Grauwertbildern sind selbst nach der Wärmebehandlung erkennbar (Abbildung 5.3 (d) – (f)). In Abhängigkeit von der Position werden jedoch lediglich Unterschiede von maximal $\pm 0,2$ At.% detektiert. Dies spricht dafür, dass die Wärmbehandlung erfolgreich war und einphasige Materialien hergestellt wurden, was im Kapitel 5.2.3 durch röntgenographische Untersuchungen verifiziert wird.

5.2.2 Chemische Zusammensetzung des Probenmaterials

Die chemische Zusammensetzung aller wärmebehandelter Proben sowie jeweils eine Legierung pro Phase im as-cast Zustand werden mittels ICP–OES nachgemessen. Die

Abweichungen zwischen den gemessenen und den eingewogenen Zusammensetzungen belaufen sich auf weniger als $\pm 0,2$ At.% (Tabelle 5.2). Somit befinden sich alle nominellen Zusammensetzungen innerhalb der experimentellen Messunsicherheit der ICP–OES Methode. Die in Tabelle 5.2 angegebenen Messunsicherheiten beruhen nicht wie in Kapitel 3.5 beschrieben auf einer Fehlerfortpflanzung, sondern werden durch eine statistische Analyse verschiedener Eingangsdaten, wie Kalibriermessungen, Mehrfachbestimmungen, Ringversuchen etc. nach DIN 38402-60:2013-12 [212] und DIN ISO 11352:2013-03 [213] berechnet. Daraus ergibt sich eine erweiterte kombinierte Messunsicherheit von 3,9 % für Al, 2,6 % für Fe, 22,6 % für O und 17,7 % für N. Da eine Dreifachbestimmung durchgeführt wird, kann zusätzlich eine Standardmessunsicherheit $u(x)$ gemäß einer Typ A–Auswertung angegeben werden, die für ICP–OES Messungen maximal 0,4 % beträgt. Messungen mit der THGE finden nur einmal statt, weshalb keine Messunsicherheit basierend auf Wiederholungsmessungen berechnet werden kann.

Tabelle 5.2: Chemische Analyseergebnisse der Legierungen #1 – 6 im as-cast und wärmebehandeltem Zustand, reproduziert von [2]. Die molare Masse wurde basierend auf den ICP–OES Messungen berechnet.

Nr. #	Phase	Nominelle Zusammensetzung (At.%)		ICP–OES (At.%)		THGE (ppm)		Molare Masse (g/mol)
		Al	Fe	Al	Fe	O	N	
1	Al ₂ Fe ^a	65,50	34,50	65,7±2,6	34,3±0,9	100±23	<5	-
	Al ₂ Fe ^b			65,5±2,6	34,5±0,9	154±34	<10	36,94
2	Al ₂ Fe ^b	66,00	34,00	66,0±2,6	34,0±0,9	<60	<10	36,80
3	Al ₅ Fe ₂ ^a	71,50	28,50	71,7±2,8	28,3±0,7	101±23	11±2	-
	Al ₅ Fe ₂ ^b			71,5±2,6	28,5±0,7	46±10	<5	35,21
4	Al ₅ Fe ₂ ^b	71,75	28,25	71,7±2,8	28,3±0,7	<100	<10	35,15
5	Al ₁₃ Fe ₄ ^a	76,00	24,00	76,2±3,0	23,8±0,6	100±23	10±2	-
	Al ₁₃ Fe ₄ ^b			75,9±3,0	24,1±0,6	732±165	43±8	33,94
6	Al ₁₃ Fe ₄ ^b	75,50	24,50	75,6±3,0	24,4±0,6	190±43	<10	34,02

Messwerte, für die keine erweiterte kombinierte Messunsicherheit angegeben ist, befinden sich unterhalb des jeweils ausgewiesenen Detektionslimit.

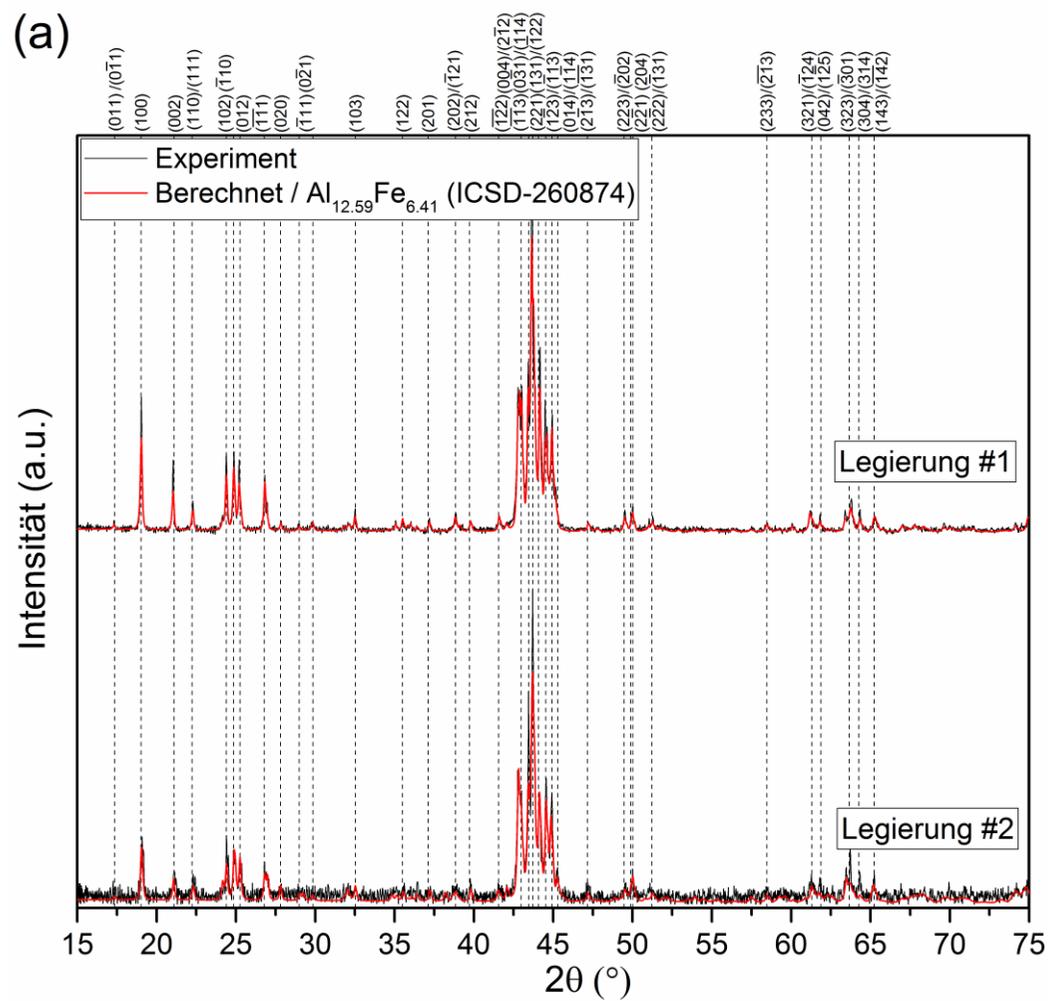
^a Proben im as-cast Zustand

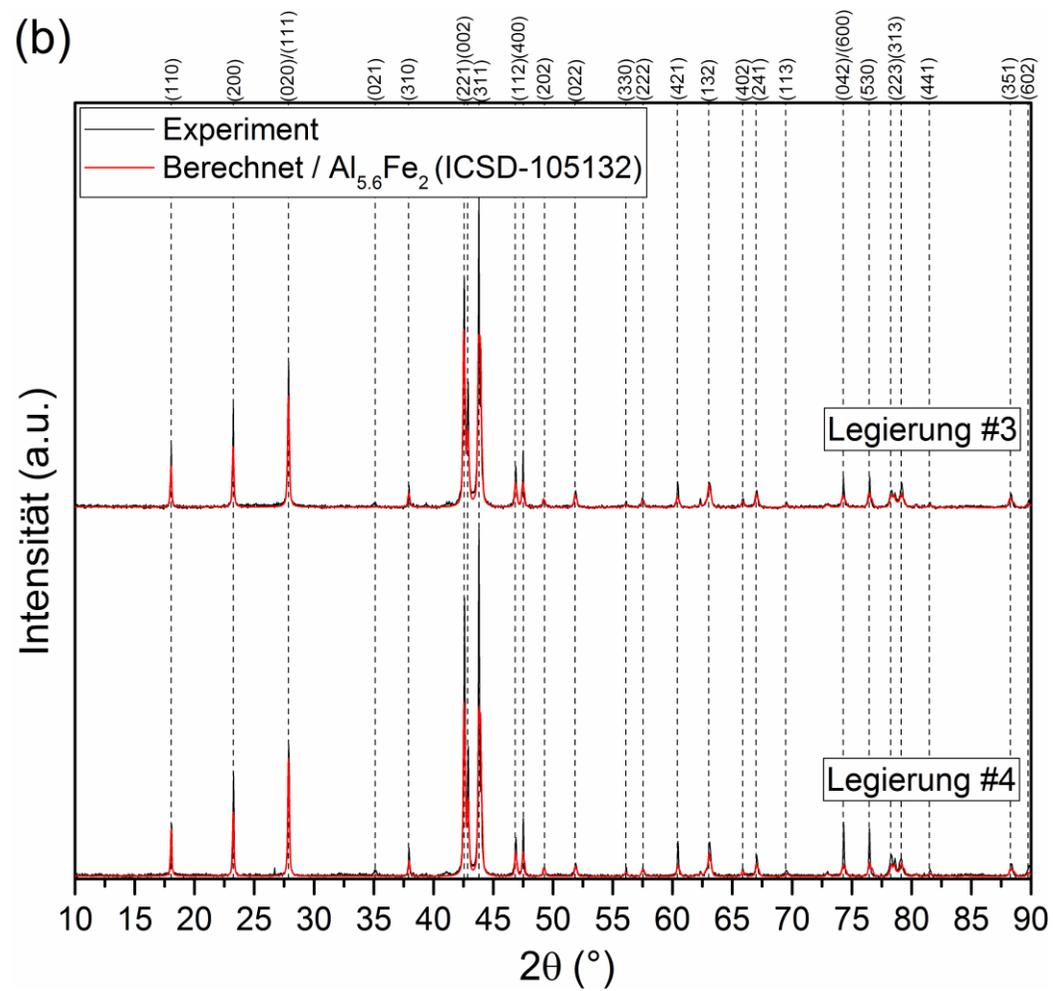
^b Wärmebehandelte Proben

Jede einzelne Legierung sollten während der Wärmebehandlung in dem vom Phasendiagramm [144, 145] vorgegebenen Homogenitätsbereich liegen, da die nominellen Zusammensetzungen beinahe identisch zu den gemessenen Konzentrationen sind (Tabelle 5.2). Weiterhin kann eine hohe Probenreinheit der untersuchten Legierungen festgestellt werden. Eine Ausnahme stellt Legierung #5 dar, die nach der Wärmebehandlung einen leicht erhöhten Sauerstoff- und Stickstoffgehalt aufweist. Eine mögliche Ursache hierfür könnte beispielsweise ein luftdurchlässiger Quarzglaszylinder sein. Bei allen anderen Proben ist die Verunreinigung durch Sauerstoff und Stickstoff vernachlässigbar.

5.2.3 Röntgenographische Analyse und Rietveld-Verfeinerung

In Abbildung 5.5 (a) – (c) sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der wärmebehandelten Proben #1 – 6 dargestellt. Zum Vergleich werden berechnete MAUD-Diffraktogramme mit gemessenen Diffraktogrammen überlagert. Weiterhin werden die identifizierten Reflexlagen in Abbildung 5.5 (a) – (c) mit den entsprechenden hkl Indizes angegeben.





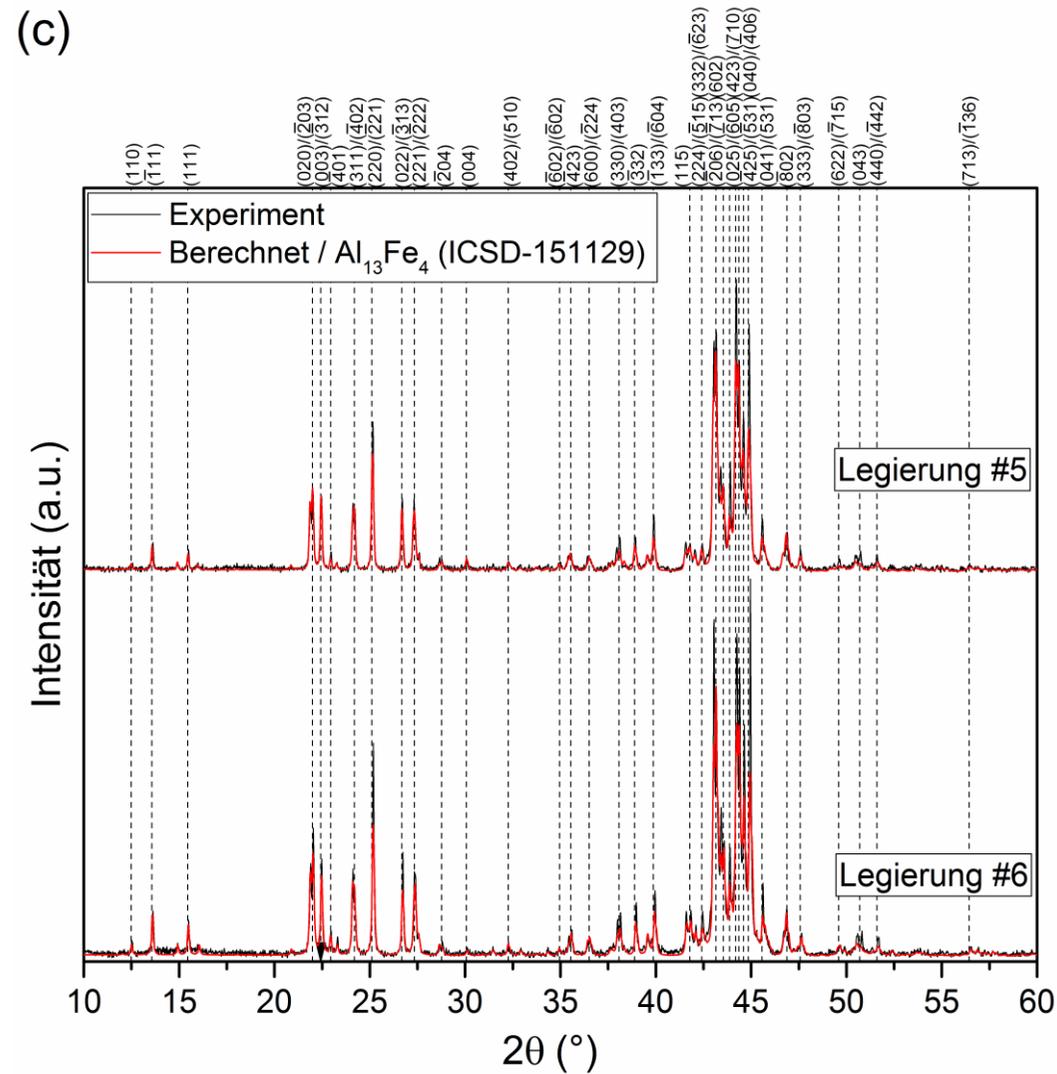


Abbildung 5.5: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) Al_2Fe , (b) Al_5Fe_2 und (c) $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ nach der Wärmebehandlung [2]. Legierung #1 und #2 konnten eindeutig als Al_2Fe -Phase [158] identifiziert werden, die Legierungen #3 und #4 als Al_5Fe_2 -Phase [159] und Legierung #5 und #6 als $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -Phase [214].

Die gemessenen Diffraktogramme konnten eindeutig einer einzigen Phase zugeordnet werden. Die mit MAUD abgeleiteten Gitterparameter sind im Anhang (Anhang: A4) aufgelistet. Der dort geführte Abgleich von ermittelten Gitterparametern mit verschiedenen Literaturquellen liefert durchweg eine gute Übereinstimmung. Die zur Berechnung mit MAUD benötigten Strukturinformationen sind aus der Literatur übernommen [158, 159, 214] und im Anhang (Anhang: A5) einzusehen.

Die Röntgenstrukturuntersuchung verifiziert die Phasenreinheit der Legierungen und bestätigt somit die Erkenntnisse, die bereits aus den metallographischen Analysen gewonnen wurden. Es wurde gezeigt, dass die beobachteten metastabilen Mehrphasengleichgewichte im as-cast Zustand erfolgreich in phasenreine Materialien umgewandelt werden können. Nachdem die Phasenreinheit der Legierungen bestätigt sowie bedeutsame Verunreinigungen durch THGE ausgeschlossen wurden, kann nun die Wärmekapazität gemessen werden.

5.2.4 Wärmekapazitätsmessungen

Ziel ist die exakte Bestimmung von Wärmekapazitäten dreier intermetallischer Phasen über einen größtmöglichen Temperaturbereich. Da dafür Kenntnisse über die Ofenatmosphäre und eine exakte Temperaturführung essenziell sind, werden zunächst Ergebnisse von Sauerstoffmessungen diskutiert und auf die Temperaturkalibrierung eingegangen. Als Kalibriermessung dient die Untersuchung an Saphir und Molybdän, deren gemessene Wärmekapazitäten mit Literaturwerten abgeglichen werden. Anschließend erfolgt die Präsentation und Bewertung der Ergebnisse für die drei intermetallischen Phasen.

5.2.4.1 Sauerstoffmessungen

Die Vermessung des Sauerstoffgehaltes in der DSC 404 F1 und 404 C erfolgt am Gasauslass mithilfe des Sauerstoffanalysators. Aufgrund von Oxidationsreaktionen bei den bereits diskutierten Ofenexperimenten (Kapitel 5.1.3) wird die Wärmekapazität in der ersten Messreihe nur bis zu einer Temperatur von 973 K gemessen. Der detektierte Sauerstoffpartialdruck in der DSC 404 F1 beläuft sich dabei auf weniger als $40 \cdot 10^{-6}$ bar und in der DSC 404 C auf maximal $14 \cdot 10^{-6}$ bar. Im Rahmen einer zweiten Messreihe werden mithilfe eines OTS-Systems Experimente bis zu einer Temperatur von 1370 K durchgeführt. Oberhalb von 973 K ergeben diese Messungen einen Sauerstoffgehalt von weniger als 10^{-13} bar (Abbildung 5.6). Weder bei den Messungen bis 973 K, noch bei der zweiten Messreihe, sind nennenswerte Oxidationsschichten im Anschluss an die Messung zu

beobachten. Dünne Oxidationsschichten treten vereinzelt nach Messungen an der DSC 204 F1 auf. Diese sind auf die Bauweise des Gerätes zurückzuführen, da es sich um ein nicht abgeschlossenes Gerät handelt und demnach weder der Sauerstoffpartialdruck vermessen wird noch eine vorab durchgeführte Evakuierung des Gerätes zur Reduktion des Sauerstoffgehaltes möglich ist. Auch an der SENSYS evo findet keine Messung des Sauerstoffpartialdrucks statt, da das Gerät lediglich eine Ergänzung darstellt. Vor und nach den Wärmekapazitätsmessungen werden die Proben gewogen. Selbst Proben, die nach Messungen mit der DSC 204 F1 leichte Oxidationsschichten aufweisen, zeigen keinen nennenswerten Massenunterschied.

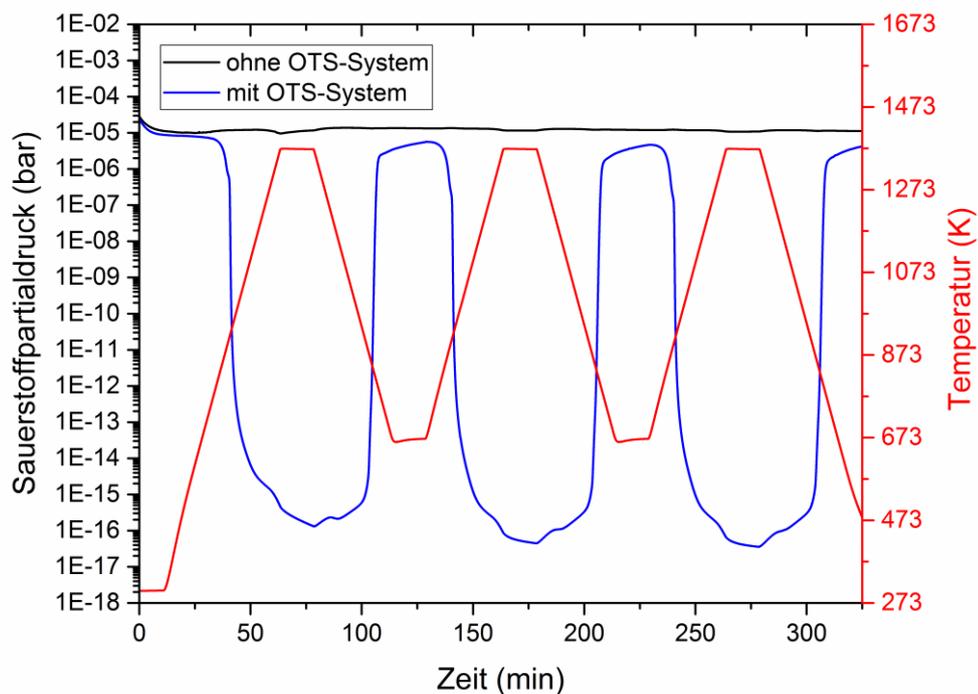
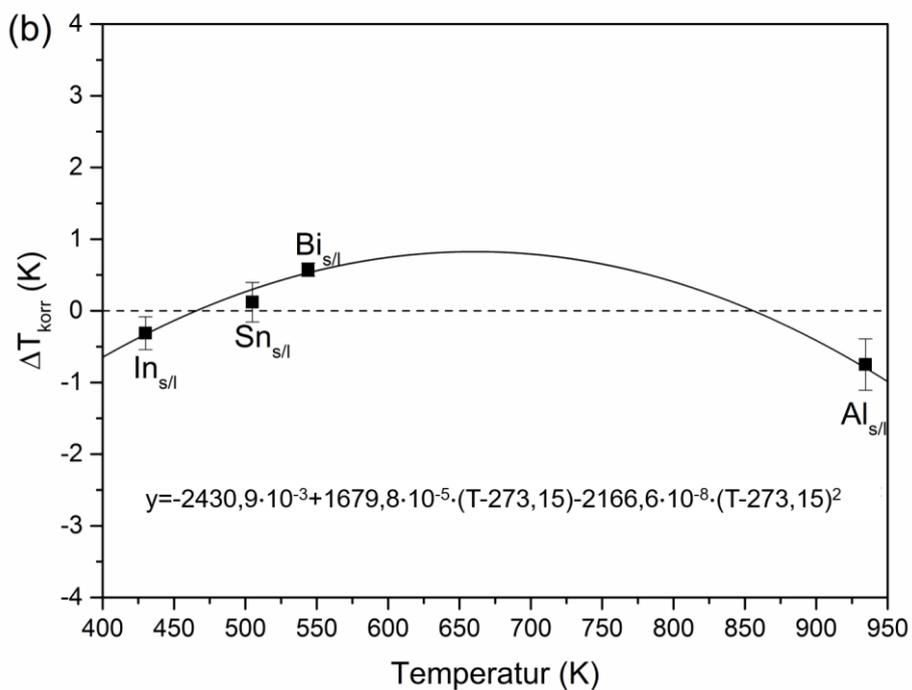
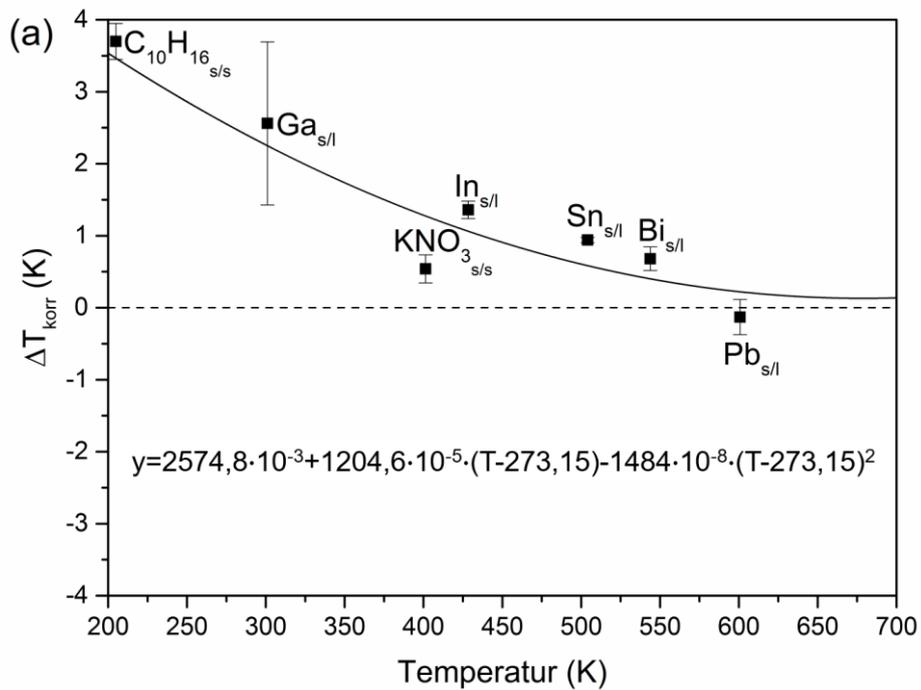


Abbildung 5.6: Vergleich des Sauerstoffpartialdrucks während einer Messung in der DSC 404 C mit und ohne OTS-System. Die rote Kurve stellt den Temperaturverlauf in der DSC dar (drei Messzyklen). Die Messungen werden mit leeren Tiegel durchgeföhrt, um einer möglichen Sauerstoffabsorption durch die Probe vorzubeugen.

5.2.4.2 Temperaturkalibrierung

Abbildung 5.7 (a) – (c) zeigt die ermittelten Temperaturkalibrationskurven für die drei DSC-Geräte, betrieben im kontinuierlichen Modus. Bei den eingezeichneten Unsicherheiten handelt es sich um erweiterte Standardmessunsicherheiten einer Typ A–Auswertung. Die festgestellte Abweichung zwischen den gemessenen Werten und der daraus berechneten Kalibrationskurve beläuft sich auf unter $\pm 1,5$ K (Abbildung 5.7).



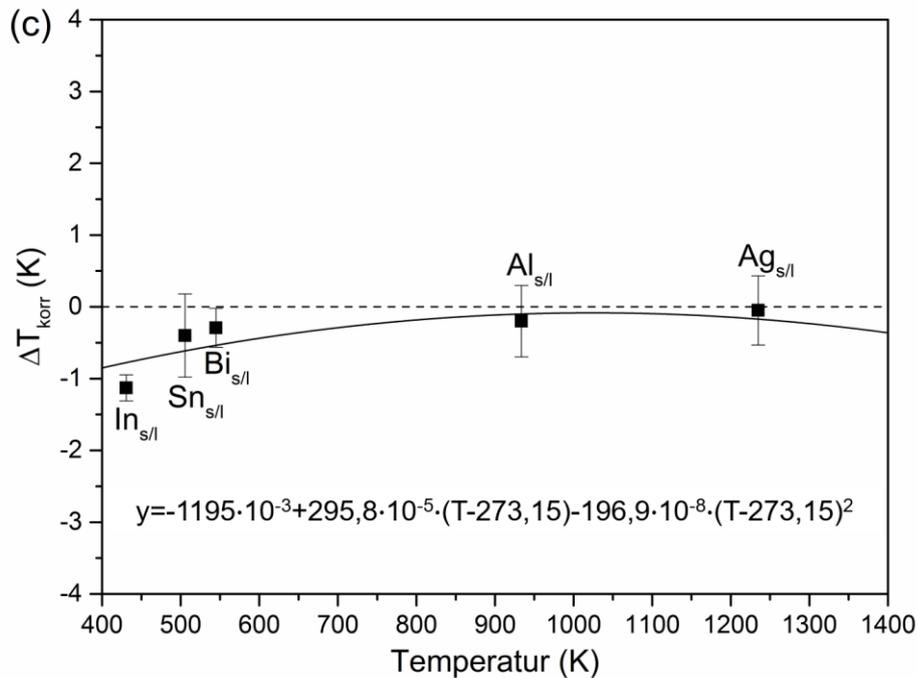


Abbildung 5.7: Temperaturkalibrationskurven für die DSC Geräte (a) 204 F1, (b) 404 F1 und (c) 404 C. Neben dem Material ist die Art der Umwandlung angegeben (s/s: fest/fest, s/l: fest/flüssig) sowie die berechnete Kalibrierfunktion, die zur Anpassung der Temperaturskala verwendet wird.

5.2.4.3 Referenzmessungen

Vor den Wärmekapazitätsmessungen an den drei unbekanntenen Phasen wird die Wärmekapazität zweier exakt beschriebener Materialien bestimmt. Hierzu wird Saphir und zertifiziertes Molybdän benutzt. Für die Referenzmessungen werden ausschließlich Geräte verwendet, die im kontinuierlichen Modus arbeiten (DSC 204 F1, 404 F1 und 404 C). Beispielhaft sind in Abbildung 5.8 die beiden Referenzmessungen für die DSC 404 C veranschaulicht.

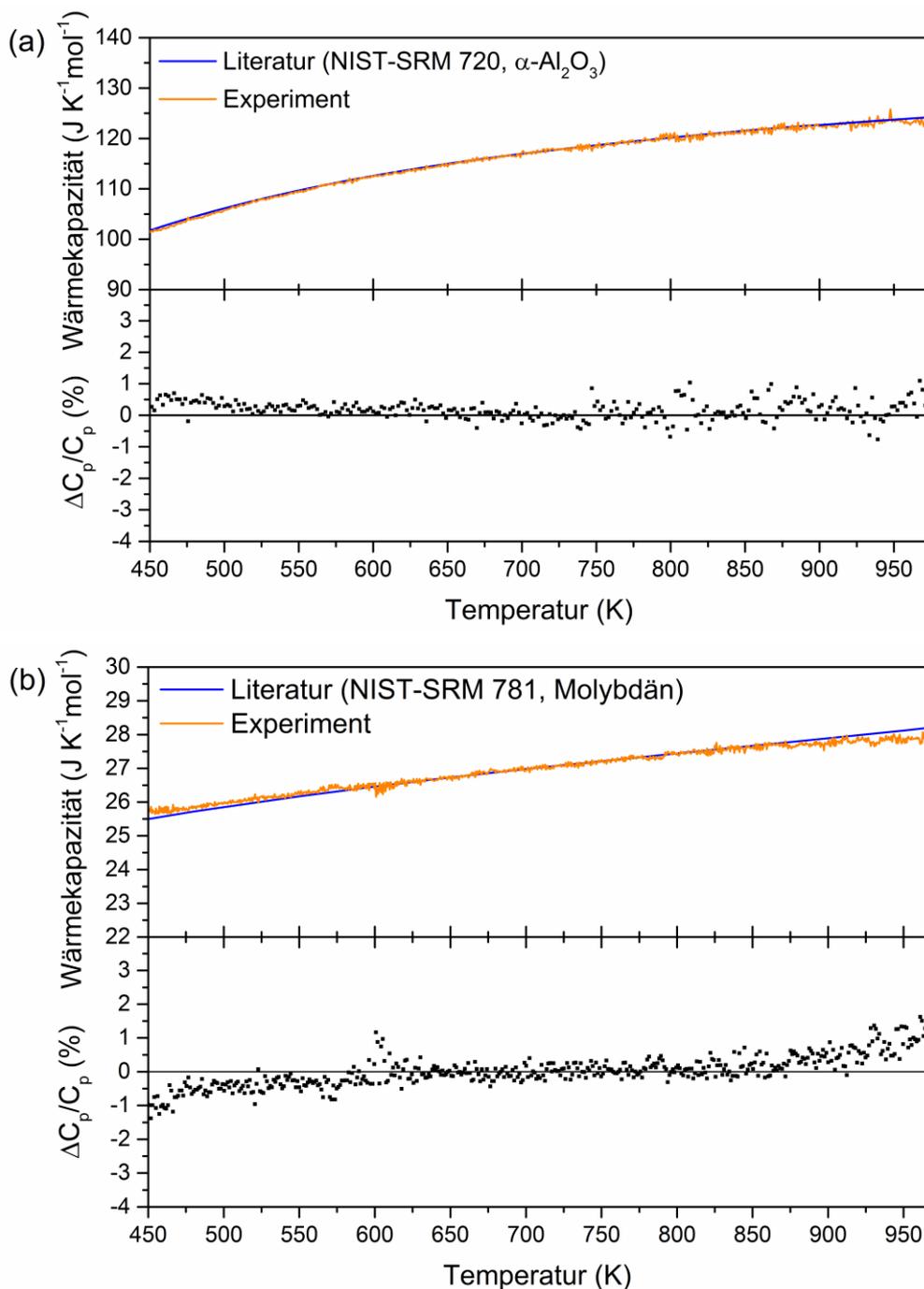


Abbildung 5.8: Vergleich zwischen gemessener und theoretischer Wärmekapazität sowie deren relative Abweichung für (a) Saphir (NIST-SRM 720, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [207] und (b) Molybdän (NIST-SRM 781, Mo) [215]. Beispielhaft sind hier die Ergebnisse der DSC 404 C, betrieben im kontinuierlichen Modus zwischen 450 und 973 K, präsentiert.

Die Literatur-Wärmekapazitäten von Saphir und Molybdän können mit allen drei Geräten reproduziert werden (für die DSC 404 C siehe Abbildung 5.8). In dem durch die Referenzmessungen insgesamt abgedeckten Temperaturbereich zwischen 223 und 973 K beträgt die relative Abweichung maximale $\pm 1,5\%$. Dies verifiziert die Richtigkeit der durchgeführten Messung und Auswertungsmethodik.

5.2.4.4 Phase Al₂Fe

Abbildung 5.9 stellt die Ergebnisse diverser Wärmekapazitätsmessungen für die Al₂Fe Phase dar. Die Legierungen #1 und #2 werden bei der diskontinuierlichen Methode gemeinsam gemessen, um eine größere thermische Masse zu erzielen. Die damit erhobenen Messdaten im Temperaturbereich zwischen 333 und 673 K stimmen mit den Daten des kontinuierlichen Modus sehr gut überein. Offenkundig ist anhand Abbildung 5.9 die stärkere Streuung der diskontinuierlichen Methode. Einen Ausreißer im Zusammenhang mit der kontinuierlichen Methode stellt die Messung M4 mit der DSC 204 F1 an Legierung #1 dar. Die Messung offenbart deutlich geringere Werte als die Vergleichspräzisionsmessungen mit demselben Gerät, weshalb die Legierungen #1 und #2 öfter als üblich mit der DSC 204 F1 gemessen werden. Die zusätzlich durchgeführten Vergleichspräzisionsmessungen (#1: M1, M2 und M3 sowie #2: M1, M2, M3 und M4) stimmen gut miteinander überein. Die Ausgleichskurve (orange Linie in Abbildung 5.9) wird ohne die Daten der diskontinuierlichen Methode berechnet. Als Vertrauensintervall für die Ausgleichskurve wird $\pm 3,5\%$ veranschlagt, welches mit Ausnahme von Messung 204 F1 #1 M4 alle experimentellen Datenpunkte einschließt.

Während die Experimente durchgeführt wurden, veröffentlichten Zienert et al. [216] Wärmekapazitätsmessungen, die über den gesamten Temperaturbereich eine außerordentlich gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit [2] offenbaren (Abbildung 5.9). Bei etwa 710 K ist sowohl in den vorliegenden Daten als auch in den Studien von Zienert et al. [216] eine kleine Stufe erkennbar. Dies könnte als möglicher Hinweis für eine unbekannte Tieftemperaturmodifikation gedeutet werden.

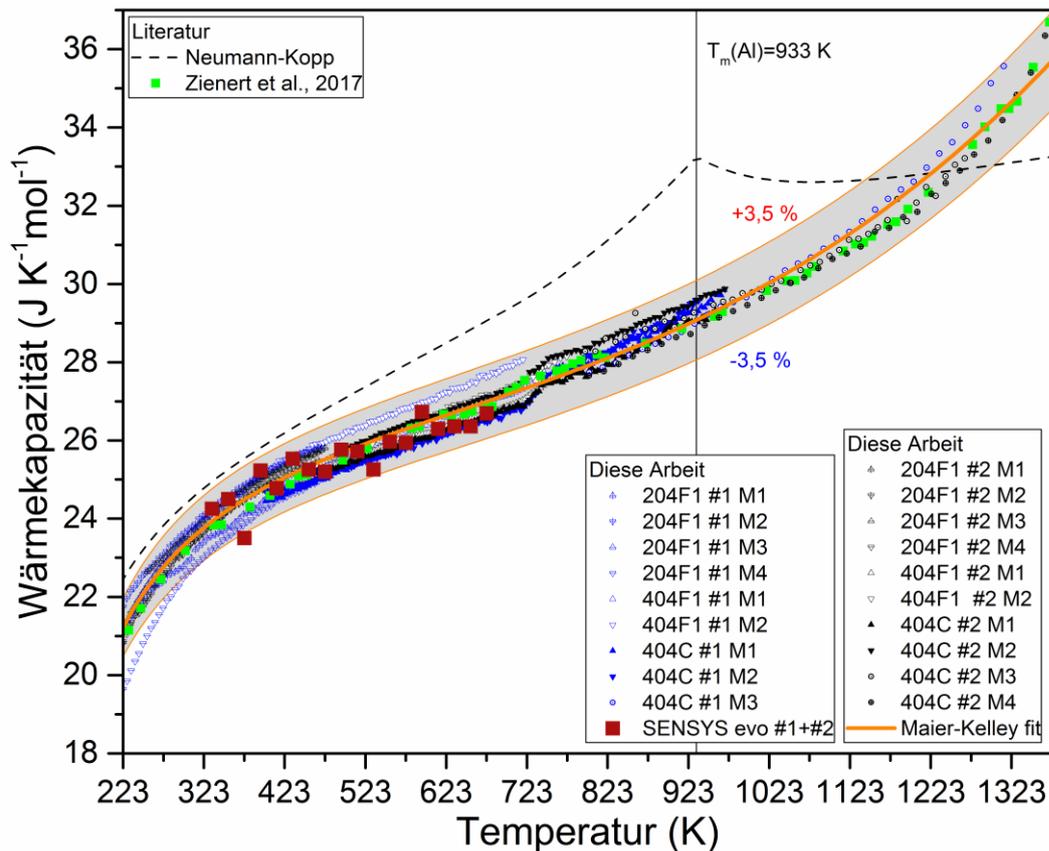
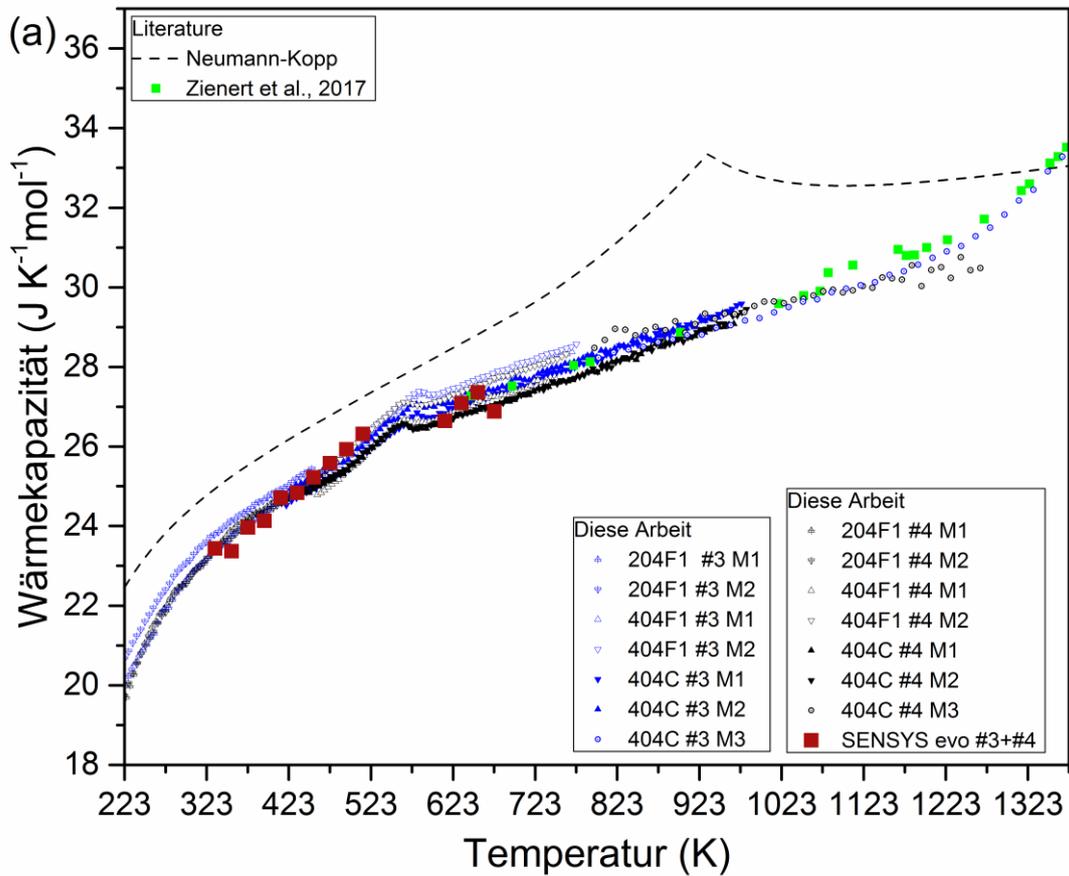


Abbildung 5.9: Wärmekapazitäten für die Phase Al_2Fe . Die Datenpunkte beruhen auf den Ergebnissen dieser Arbeit [2] und Literaturwerten [216]. Die gestrichelte Linie ist berechnet mit der Neumann-Kopp-Abschätzung unter Inanspruchnahme von SGTE-Daten [25]. Ausschließlich Daten der kontinuierlichen Methode werden durch die orange eingefärbte Regressionskurve berücksichtigt.

5.2.4.5 Phase Al_5Fe_2

Abbildung 5.10 (a) zeigt die ermittelte Wärmekapazität sowie Literaturdaten von Zienert et al. [216] für die Phase Al_5Fe_2 . Wie bereits für die Al_2Fe -Phase zu beobachten war, sind die Ergebnisse von kontinuierlicher und diskontinuierlicher Methode nahezu deckungsgleich. Die berechnete Ausgleichsgerade, basierend auf Daten der kontinuierlichen Methode (Gleichung (5.2)) und alle weiteren zur Verfügung stehenden Literaturdaten, sind in Abbildung 5.10 (b) wiedergegeben. Tobita et al. [217] leiteten die Wärmekapazität aus Messgrößen wie Schallgeschwindigkeit, Seebeck-Koeffizient und elektrischer Leitfähigkeit ab. Bei den Daten von Tobita et al. [217] handelt es sich demnach nicht um primäre Größen, weshalb diese keine weitere Berücksichtigung finden. Die von Zienert et al. [153, 216] im Temperaturbereich von 223 K bis 1370 K mit einer DSC 8000 und einer DSC 404 C ermittelten Wärmekapazitätsdaten zeigen auch für die Al_5Fe_2 -Phase eine hohe Übereinstimmung zu den Messwerte der vorliegenden Arbeit [2]. Gleiches gilt in einem kleinen Überschneidungsbereich zwischen 223 und 300 K für die Ergebnisse von Chi et al. [154], erhoben mit einem physikalischen Objektmesssystem (PPMS). Widersprüchlich

hingegen sind Werte von Zienert et al. [153], aufgezeichnet im diskontinuierlichen Modus mit einer Micro-DSC II. Da diese Werte darüber hinaus den im kontinuierlichen Modus aufgenommenen Werten aus der gleichen Veröffentlichung [153] widersprechen, sollten diese bei einer thermodynamischen Optimierung verworfen werden.



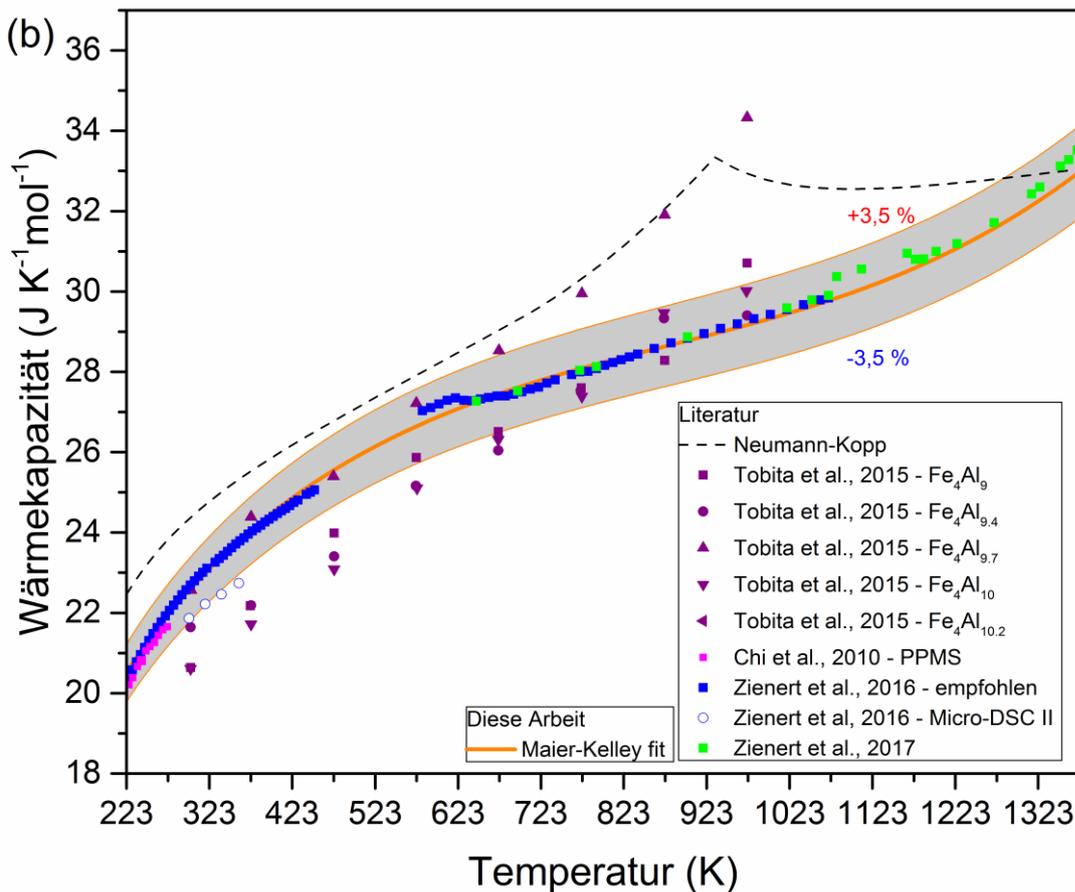
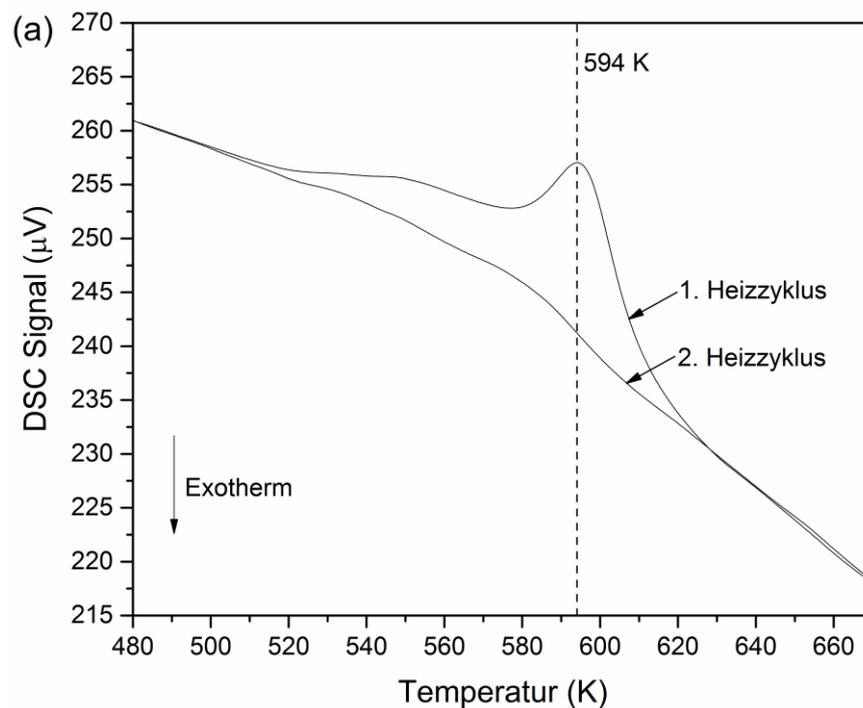


Abbildung 5.10: Wärmekapazität der Phase Al_5Fe_2 im Temperaturbereich von 223 K bis 1370 K. (a) Gemessene Wärmekapazität [2] und vergleichend dazu die berechnete Wärmekapazität basierend auf der Neumann-Kopp-Abschätzung mit SGTE-Daten [25] sowie Literaturdaten von Zienert et al. [216]. (b) Erweiterte Maier-Kelley Ausgleichskurve sowie Literaturwerte von Zienert et al. [153, 216], Chi et al. [154] und Tobita et al. [217].

Wie bereits von Zienert et al. [153] geschildert, kann eine Phasenumwandlung mittels thermischer Analyse im Homogenitätsbereich der Al_5Fe_2 -Phase beobachtet werden. Für die gemessenen Legierungen #3 und #4 befindet sich diese im Temperaturbereich zwischen 520 und 595 K und tritt lediglich im ersten Aufheizsegment in Form eines endothermen Wärmeeffektes (Abbildung 5.11) in Erscheinung. Da es hier zu einer Überlagerung der Messsignale $\Delta U_{\text{Reaktion}}$ und ΔU_{C_p} kommt (Kapitel 3.4.3), können die erhobenen Wärmekapazitätsdaten in dem angegebenen Temperaturbereich nicht für die nachfolgende thermodynamische Optimierung benutzt werden. Handelt es sich um eine Umwandlung zweiter Ordnung, muss das Maximum des Wärmeeffektes als Umwandelungspunkt definiert werden (Kapitel 3.4.1). Für diesen Fall fügen sich die charakteristischen Temperaturen (Legierungen #3: 594 K und Legierungen #4: 582 K, Abbildung 5.11 (a) und (b)) tadellos in das veröffentlichte Phasendiagramm von Okamoto et al. [155] ein, das eine Tieftemperaturmodifikation der Al_5Fe_2 -Phase beinhaltet. Schwach ausgeprägte Überstruktureffekte sind in röntgenographischen Messungen von wärmebehandelten und anschließend im Ofen

abgekühlten Pulverproben ersichtlich. Infolge der langsamen Ofenabkühlung ist eine partielle Ausbildung der Tieftemperaturmodifikation in den Legierungen #3 und #4 nicht auszuschließen. Im ersten Heizzyklus führt dies zu einer Umwandlung von der Tief- zur Hochtemperaturmodifikation, einhergehend mit einem ausgeprägtem endothermen Wärmeeffekt. Wahrscheinlich wird die reversible Rückreaktion durch die Abkühlrate von 10 K/min in der DSC 404 F1 unterdrückt. Dies könnte das beobachtete Ausbleiben des Wärmeeffektes in den nachfolgenden Aufheizzyklen erklären (Abbildung 5.11 (a) und (b)).



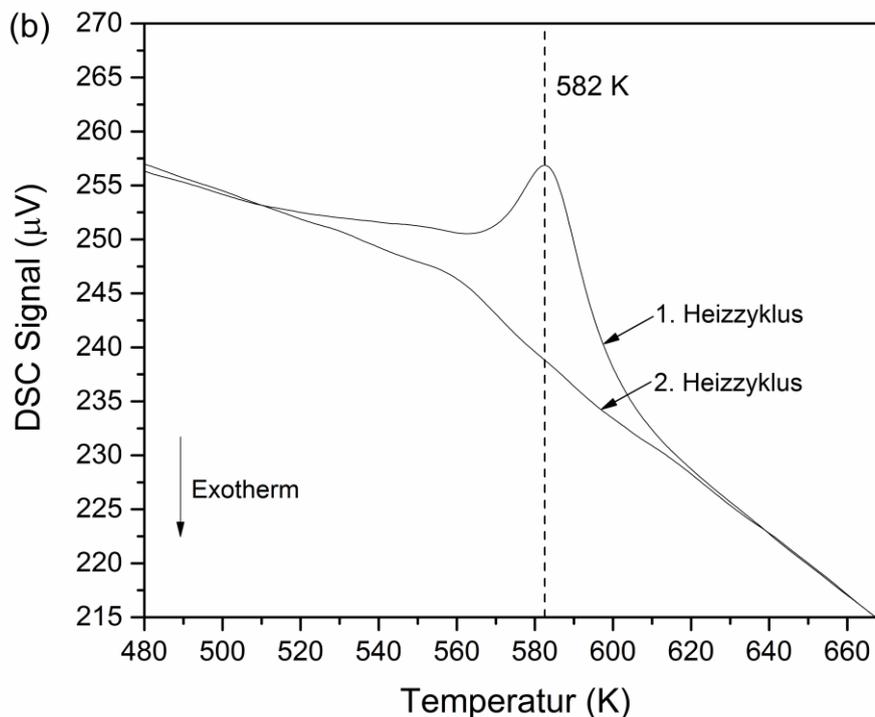


Abbildung 5.11: Wärmefluss-Signal einer ersten Messung M1 an (a) Legierung #3 und (b) Legierung #4, reproduziert von [2]. Die Kurven wurden nach der Ofenabkühlung mit der DSC 404 F1 aufgezeichnet. Zwischen 520 und 590 K ist bei beiden Legierungen eine endotherme Reaktion im ersten Heizzyklus ersichtlich.

5.2.4.6 Phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$

Wie bereits bei den zuvor diskutierten Phasen zeigt sich auch bei $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ insgesamt eine gute Übereinstimmung zwischen der kontinuierlichen und der diskontinuierlichen Methode (Abbildung 5.12). Illeková et al. [218] verwendeten eine Setaram DSC–111 im diskontinuierlichen Modus zur Wärmekapazitätsbestimmung. Deren Ergebnisse liegen im Vergleich zu den Messwerten dieser Arbeit [2] um $1 - 2 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ niedriger. Neben den direkt gemessenen Wärmekapazitäten existieren Einwurfskalorimetriedaten zur $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -Phase. Saâdi et al. [219, 220] geben eine Enthalpieänderung von $\Delta H = 18,7 \pm 0,2 \text{ kJ/mol}$ für ein Temperaturintervall zwischen 298 und 976 K an. Aus der Integration der ermittelten Ausgleichsgeraden (orange Linie in Abbildung 5.12) folgt ein Wert von $\Delta H = 17,7 \text{ kJ/mol}$ [2]. Trotz dieser Abweichung von 1 kJ/mol ist von der Richtigkeit der hier vorgestellten Wärmekapazitätsdaten auszugehen, da mehrere unabhängige Messungen durchgeführt wurden und die Messwerte von Zienert et al. [216] über den gesamten Temperaturbereich nahezu identisch sind. Werden die Ergebnisse von Illeková [218] bis zu einer Temperatur von 298 K extrapoliert und ebenfalls von 298 K bis 976 K integriert, ergibt sich ein Wert von lediglich 17,1 kJ/mol. Dies ist auf die bereits festgestellte geringere Wärmekapazität [218] (Abbildung 5.12) zurückzuführen.

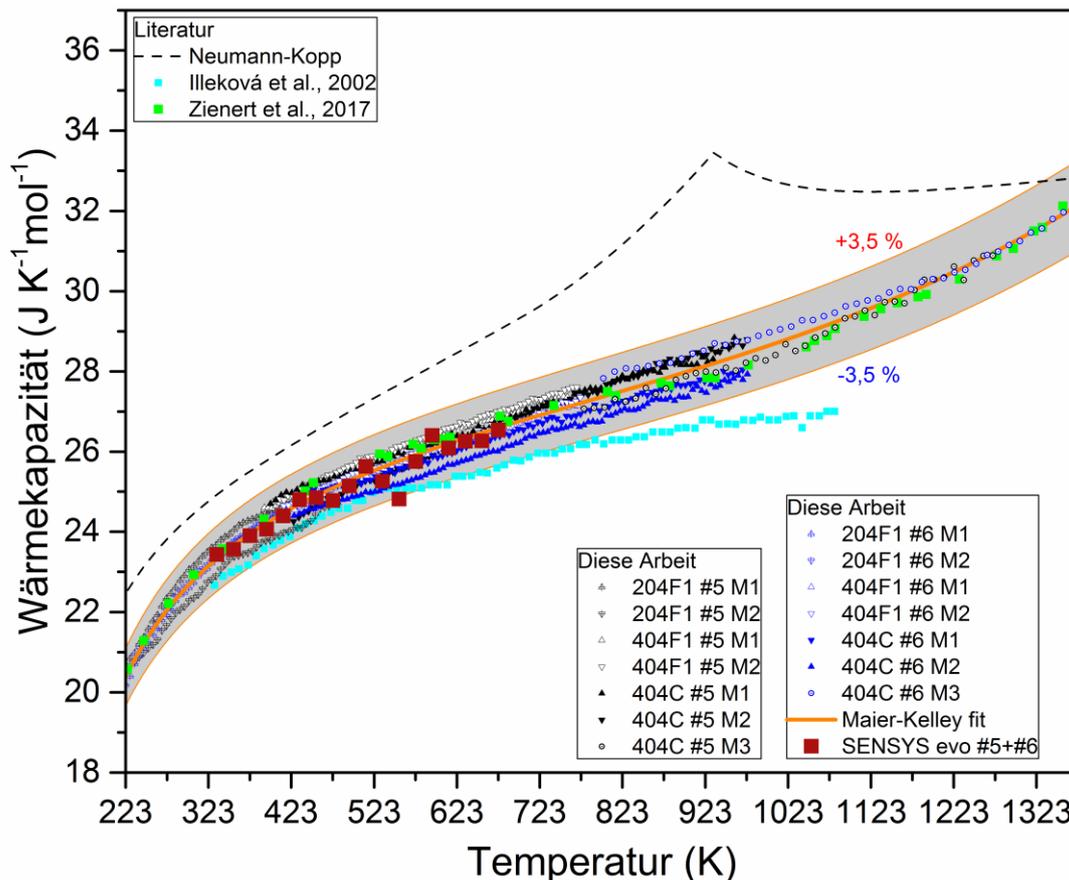


Abbildung 5.12: Ergebnis der Wärmekapazitätsmessung für die $Al_{13}Fe_4$ -Phase im Temperaturbereich von 223 K bis 1370 K, reproduziert von [2]. Als Vergleich fungiert die Wärmekapazität basierend auf der Neumann-Kopp-Abschätzung mit SGTE-Daten [25] sowie Literaturdaten von Zienert et al. [216] und Illeková et al. [218].

5.2.4.7 Messwertvergleich

Diese Arbeit stellt einen Vergleich zwischen der kontinuierlichen und der diskontinuierlichen Methode an. Nach Páramo et al. [221] sollte die diskontinuierliche Methode eine höhere Genauigkeit liefern. Die vorliegenden Messungen deuten dagegen auf eine starke Störanfälligkeit der diskontinuierlichen Methode hin. Deshalb wird nach ersten Testmessungen entschieden, die kontinuierliche Methode für diese Arbeit zu verwenden. Die diskontinuierliche Methode dient nur als Vergleich und zur Verifizierung der Messdaten des kontinuierlichen Modus. Dennoch konnte gezeigt werden, dass prinzipiell beide Methoden zur Bestimmung von Wärmekapazitäten geeignet sind und bei sorgfältiger Durchführung gute Übereinstimmungen erzielbar sind. Die kontinuierliche Methode überzeugt durch deutlich kürzere Messzeiten und geringere Messwertstreuungen.

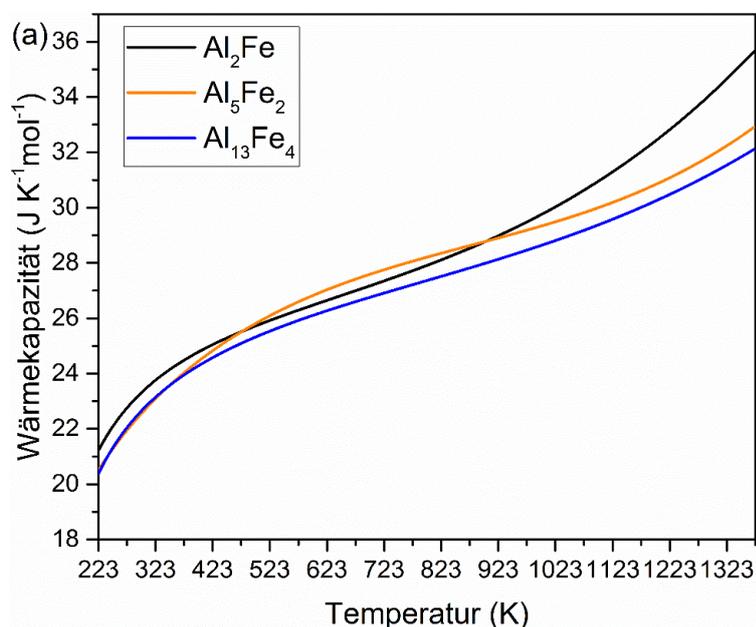
Die angepassten Parameter der erweiterten Maier-Kelley-Gleichung sind in Tabelle 5.3 für die drei untersuchten Phasen aufgelistet, wobei die Daten der diskontinuierlichen Methode nicht miteinbezogen werden. Da es sich hier um Parameter der erweiterten Maier-Kelley-

Gleichung (5.2) handelt, können diese nicht direkt als Startwerte für die thermodynamische Optimierung verwendet werden. Im Anhang (Anhang: A6) werden die Ergebnisse der Wärmekapazitätsmessungen in Form von Einzelwerten zusammengefasst. Für die beiden Methoden und für jede Phase wird eine in 20 K Schritten interpolierte Wärmekapazität angegeben.

Tabelle 5.3: Von der Ausgleichskurve nach Gleichung (5.2) abgeleitete Koeffizienten, basierend auf Daten der kontinuierlichen Methode. Der Gültigkeitsbereich der Koeffizienten beginnt bei 223 K und endet bei 1370 K, reproduziert von [2].

Koeffizienten	Al ₂ Fe	Al ₅ Fe ₂	Al ₁₃ Fe ₄
c (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	22,93±0,66	15,67±0,60	21,76±0,68
d (J K ⁻² mol ⁻¹)	0,01076±0,00220	0,03431±0,00201	0,01288±0,00226
e (J K ⁺¹ mol ⁻¹)	-181278±16870	-64888±15836	-187073±17553
f (J K ⁻³ mol ⁻¹)	-1,11·10 ⁻⁵ ±2,6·10 ⁻⁶	-3,34·10 ⁻⁵ ±2,3·10 ⁻⁶	-1,11·10 ⁻⁵ ±2,6·10 ⁻⁶
g (J K ⁻⁴ mol ⁻¹)	7,32·10 ⁻⁹ ±9,68·10 ⁻¹⁰	1,28·10 ⁻⁸ ±8,3·10 ⁻¹⁰	5,32·10 ⁻⁹ ±9,69·10 ⁻¹⁰
Korrelationskoeffizient	0,99	0,99	0,98

Abbildung 5.13 (a) und (b) zeigt die molaren und spezifischen Wärmekapazitätskurven, berechnet mit den Parametern aus Tabelle 5.3. Insgesamt offenbaren die Wärmekapazitäten der gemessenen Phasen vergleichbare Temperaturabhängigkeiten, selbst für die Steigungsänderung, die zwischen 1000 und 1200 K zu beobachten ist (Abbildung 5.13 (a)). Dieser Anstieg wird auf thermisch induzierte Punktdefekte zurückgeführt, wobei daraus keine Aussagen über den Defekttyp abgeleitet werden können. Bevor die Wärmekapazität bei etwa 1100 K stärker ansteigt, ist die gemessene Wärmekapazität deutlich niedriger als von der Neumann-Kopp-Regel approximiert.



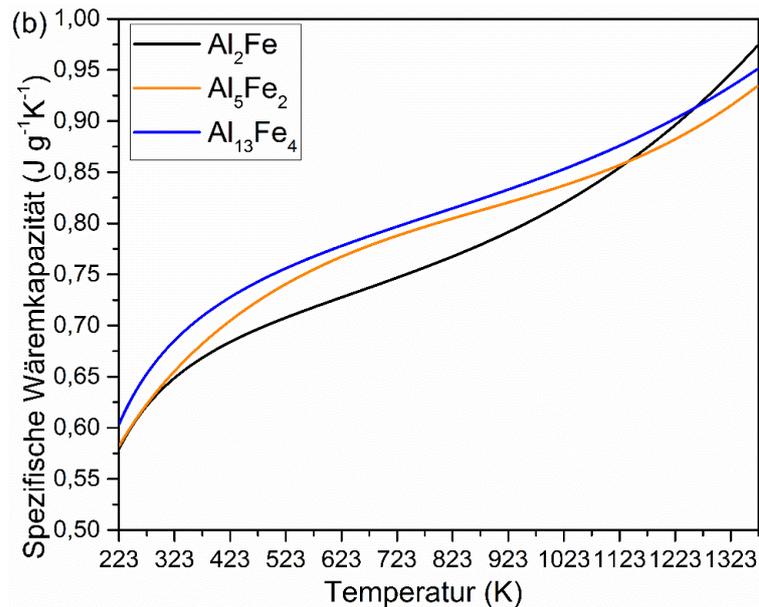


Abbildung 5.13: Zum Vergleich der drei intermetallischen Phasen Al_2Fe , Al_5Fe_2 und $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ist die angepasste erweiterte Maier-Kelley-Funktion nach Gleichung (5.2) als (a) molare und (b) spezifische Wärmekapazität dargestellt. Bei der Berechnung fließen nur Daten aus dem kontinuierlichen Modus ein, reproduziert von [2].

5.2.4.8 Messunsicherheit

Die temperatur- und geräteabhängige Unsicherheit wird für die im kontinuierlichen Modus betriebenen Geräte einzeln als maximale erweiterte Messunsicherheit berechnet. Wie in der Literatur [222] beschrieben, geht auch in den vorliegenden Messungen der größte Unsicherheitsbeitrag $u_i(y)$ auf die Wiederholpräzision der Referenz- und Probenmessung zurück. Für die DSC 204 F1 ergibt sich $U_k(C_p) = \pm 4 \%$ und für die DSC 404 F1 $U_k(C_p) = \pm 3,5 \%$. Die Messunsicherheit für die DSC 404 C wird in die Temperaturbereiche von 450 – 973 K und von 973 – 1370 K unterteilt. Für den ersten Temperaturbereich berechnet sich ein Wert von $U_k(C_p) = \pm 4 \%$. Die Messunsicherheit für den zweiten Temperaturbereich ist mit $U_k(C_p) = \pm 6 \%$ deutlich größer, was auf Wärmestrahlungsverluste zurückführbar ist.

Um Beschädigungen am Messgerät vorzubeugen, muss auf Wiederholungsmessung oberhalb von 973 K überwiegend verzichtet werden. Die Vergleichspräzision ist dennoch durch die Verwendung von jeweils zwei Legierungen pro Phase sichergestellt. Im Niedertemperaturbereich ($< 973 \text{ K}$) wird die Wiederhol- und Vergleichspräzision zusätzlich zu den zwei Legierungen pro Phase, durch mehrere Zyklen pro Messung und mehrere eigenständige Messungen $M\#$ gewährleistet. Daneben werden die Messintervalle für verschiedene Geräte mit entsprechender Überlappung gewählt (Abbildung 5.1). Für die SENSYS Evo wird keine Messunsicherheit berechnet, da es sich bei den durchgeführten Untersuchungen lediglich um Einzelmessungen handelt. Abschließend ist festzustellen,

dass die berechnete Messunsicherheit stets größer ist, als die Abweichungen zwischen den verschiedenen Einzelmessungen.

5.3 Thermodynamische Modellierung und Optimierung

In diesem Kapitel werden die Modellierungsergebnisse im Al–Fe System vorgestellt. Hierzu wird zunächst die Modellauswahl für verschiedene Phasen begründet und die Anpassung von Modellparametern ausführlich erläutert. Bei der Anpassung nach dem „Gauß-Verfahren“ finden unter anderem die ermittelte Wärmekapazität (Kapitel 5.2.4) Berücksichtigung. Eine Gegenüberstellung von berechneten und experimentellen Daten sowie eine abschließende Beurteilung der Anpassungsgüte runden das Kapitel ab.

5.3.1 Thermodynamische Modelle

In Tabelle 5.4 sind verschiedene Modelle für die stabilen Phasen im Al–Fe System zusammengefasst. Aus dem Anhang (Anhang: A5) sind Besetzungen und Atompositionen der Phasen Al_2Fe , Al_5Fe_2 , $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ und Al_8Fe_5 zu entnehmen. Da die genannten Phasen jeweils mindestens vier kristallographisch unterschiedliche Wyckoff-Positionen besitzen, werden Positionen mit gleicher Komponentenbesetzung zusammengefasst. Daraus lässt sich ein vereinfachtes, kristallographisches Modell nach Tabelle 5.4 (Spalte: Kristallographie) ableiten.

Tabelle 5.4: Mögliche thermodynamische Modelle für die Phasen im Al–Fe System.

Phase	Kristallographie	Diese Arbeit	Zienert und Fabrichnaya, 2018 [223]	Sundman et al., 2009 [140]
L	-	(Al,Fe)	(Al,Fe)	(Al,Fe)
A1	(Al,Fe)	(Al,Fe)	(Al,Fe)	(Al,Fe)
A2	(Al,Fe)	(Al,Fe)	(Al,Fe)	(Al,Fe)
B2	$(\text{Fe,Al})_{0.5}(\text{Fe,Al})_{0.5}$	$(\text{Fe,Al})_{0.5}$ $(\text{Fe,Al})_{0.5}$	$(\text{Fe,Al})_{0.5}$ $(\text{Fe,Al})_{0.5}$	$(\text{Fe,Al})_{0.5}$ $(\text{Fe,Al})_{0.5}$
Al_2Fe	$(\text{Al})_{12}(\text{Fe})_5(\text{Al,Fe})_2$ [158]	$(\text{Al,Fe})_2(\text{Al,Fe})$	$(\text{Al})_{12}(\text{Fe})_5(\text{Al,Fe})_2$	$(\text{Al})_2(\text{Fe})$
Al_5Fe_2	$(\text{Al})_8(\text{Fe})_4(\text{Al, Va})_{12}$ [159]	$(\text{Al,Fe})_5(\text{Al,Fe})_2$	$(\text{Al})_8(\text{Fe})_4$ $(\text{Al, Va})_4$	$(\text{Al})_5(\text{Fe})_2$
$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	$(\text{Al})_{74}(\text{Fe})_{24}$ $(\text{Al, Va})_4$ [214]	$(\text{Al,Fe})_{13}(\text{Al,Fe})_4$	$(\text{Al})_{0.6275}(\text{Fe})_{0.235}$ $(\text{Al, Va})_{0.1375}$	$(\text{Al})_{0.6275}(\text{Fe})_{0.235}$ $(\text{Al, Va})_{0.1375}$
Al_8Fe_5	$(\text{Al})_2(\text{Fe})_5(\text{Al,Fe})_6$ [150]	$(\text{Al,Fe})_2(\text{Fe})_2$ $(\text{Al,Fe})_3(\text{Al})_6$ [89]	$(\text{Al})_2(\text{Fe})_2(\text{Al,Fe})_9$	$(\text{Al,Fe})_8(\text{Al,Fe})_5$

Der theoretisch realisierbare Homogenitätsbereich für die drei Al-reichen Phasen Al_2Fe , Al_5Fe_2 und $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ kann aus dem Strukturmodell berechnet werden (Tabelle 5.4, Spalte: Kristallographie). Hierbei wird angenommen, dass gemischt besetzte Plätze vollständig mit nur einer Spezies besetzt sind. Dieser kristallographisch mögliche Homogenitätsbereich ist in Tabelle 5.5 der experimentell gefundenen Stöchiometriebreite gegenübergestellt.

Tabelle 5.5: Kristallographisch mögliche und experimentell beobachtete Stöchiometriebreiten von ausgewählten intermetallischen Phasen im Al-Fe System.

Phase	At.% Aluminium				Modellierung des Homogenitätsbereichs mit Strukturmodell möglich
	Kristallographisch (XRD) [158, 159, 214]		Experiment (EDS/WDS) [144, 145]		
	Von	Bis	Von	Bis	
Al_2Fe	63,2	73,3	64,8	66,6	✓
Al_5Fe_2	66,6	83,3	68,5	73,1	✓
$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	75,5	76,5	73,9	76,9	✗

Für die Phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ist der kristallographisch mögliche Homogenitätsbereich kleiner als der von der Literatur vorgegebene (Tabelle 5.5). Die Strukturlösung [214] kann demnach nicht korrekt sein. Mindestens eine zusätzliche gemischte Position wird benötigt, um den Homogenitätsbereich zwischen 73,9 und 76,9 At.% Al mit einem Modell realisieren zu können. Bei den Phasen Al_2Fe und Al_5Fe_2 reicht der kristallographisch mögliche Homogenitätsbereich theoretisch aus, um die experimentell beobachtete Stöchiometriebreite wiederzugeben (Tabelle 5.5).

Eine Modellierung der Phasen Al_2Fe und Al_5Fe_2 basierend auf den vereinfachten, kristallographischen Modellen (Tabelle 5.4, Spalte: Kristallographie) führt nicht zum gewünschten Erfolg. Experimentell beobachtete Homogenitätsbereiche und Wärmekapazitäten erscheinen mit einem rein kristallographischen Modell nicht kompatibel. Die kürzlich veröffentlichten Modelle von Zienert und Fabrichnaya [223] sind näher als zuvorige Modellierungen [134–140] an die Kristallstruktur angelehnt (Tabelle 5.4) und beschreiben darüberhinaus experimentelle Wärmekapazitäten. Gleichwohl konnten Zienert und Fabrichnaya [223] keine zufriedenstellende Modellierung der Homogenitätsbereiche, insbesondere für die $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -Phase, erzielen. Daher wird für die geplante Modellierung ein empirischer Zwei-Untergitter-Ansatz gemäß Tabelle 5.4 (Spalte: Diese Arbeit) für Al_2Fe , Al_5Fe_2 und $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ gewählt. Die Priorität liegt dabei auf der simultanen Beschreibung von Homogenitätsbereichen und Wärmekapazitäten. Besetzungen von Wyckoff-Positionen finden in dem gewählten Ansatz keine Berücksichtigung. Im folgenden Abschnitt wird die

Modellierung der drei Al-reichen Phasen sowie das Modell der Hochtemperaturphase Al_8M_5 eingehend diskutiert.

Alle vier Phasen sind intrinsisch ungeordnet und weisen gemischte oder teilbesetzte Positionen auf (Anhang: A5). Im Gegensatz zur Beschreibung von Sundman et al. [140] (Tabelle 5.4) werden die beiden Phasen Al_2Fe und Al_5Fe_2 nicht nur temperaturabhängig sondern zusätzlich konzentrationsabhängig modelliert. Zur Modellierung der Stöchiometriebreite von Al_2Fe , Al_5Fe_2 und $Al_{13}Fe_4$ wird ein Zwei-Untergitteransatz gewählt, bei dem sich die entsprechenden Elemente mischbar auf beiden Untergittern befinden. Das zweite Element dient dabei als Defekt, womit eine Über- als auch Unterstöchiometrie für die drei Phasen realisiert werden kann. Die Modelle von Zienert und Fabrichnaya [223] basieren auf experimentellen Wärmekapazitäten. In allen anderen Modellierungen [134–140] beruht die Wärmekapazität auf dem Neumann-Kopp-Ansatz, welcher die bereits beschriebenen Nachteile für Aluminide aufweist (Kapitel 4.1). Daher wird diese Approximation durch die gemessenen Wärmekapazitäten (Kapitel 5.2.4) ersetzt. Durch den bereits erwähnten Einsatz von Antistrukturdefekten zur Modellierung des Homogenitätsbereiches ergeben sich nach dem „Compound-Energy“-Formalismus die drei zusätzliche Endglieder ${}^0G_{Al:Al}^\varphi$, ${}^0G_{Fe:Fe}^\varphi$ und ${}^0G_{Fe:Al}^\varphi$ (Tabelle 5.6). Deren freie Enthalpie muss über die Mischungsregel sowie einem zusätzlichen Koeffizienten festgelegt werden, da keine Ab-initio-Rechnungen oder experimentelle Daten zu den genannten fiktiven Endgliedern vorliegen. Die Abschätzung der zusätzlichen Koeffizienten $A_{Al:Al}^\varphi$, $A_{Fe:Fe}^\varphi$ und $A_{Fe:Al}^\varphi$ geschieht unter den beiden folgenden Bedingungen: erstens so klein wie möglich und zweitens so groß wie nötig, um eine Stabilisierung der fiktiven Grenzverbindung auszuschließen. In seiner allgemeinen Form wird das entwickelte Modell in Tabelle 5.6 dargestellt, wobei es sich um eine Kombination von CEF und semi-empirischer Beschreibung der Wärmekapazität handelt. Somit können zum einen experimentell ermittelte Wärmekapazitäten zur Anpassung herangezogen werden und zum anderen ist der Homogenitätsbereich abbildbar.

Tabelle 5.6: Untergitterformalismus für die Phasen Al_2Fe , Al_5Fe_2 und $Al_{13}Fe_4$, reproduziert von [3].

Bezeichnung	Parameter	CALPHAD-Beschreibung für $(Al, Fe)_p:(Al, Fe)_q$
Hauptverbindung	${}^0G_{Al:Fe}^\varphi$	$A_{Al:Fe}^\varphi + B_{Al:Fe}^\varphi \cdot T + C_{Al:Fe}^\varphi \cdot T \ln(T) + D_{Al:Fe}^\varphi \cdot T^2 + E_{Al:Fe}^\varphi \cdot T^{-1}$
Fiktive Verbindungen	${}^0G_{Al:Al}^\varphi$	$p \cdot GHSE_{Al} + A_{Al:Al}^\varphi$
	${}^0G_{Fe:Fe}^\varphi$	$q \cdot GHSE_{Fe} + A_{Fe:Fe}^\varphi$
	${}^0G_{Fe:Al}^\varphi$	$p \cdot GHSE_{Al} + q \cdot GHSE_{Fe} + A_{Fe:Al}^\varphi$
Interaktionsparameter	${}^0L_{Al,Fe:Fe}^\varphi$	$A_{Al,Fe:Fe}^\varphi + B_{Al,Fe:Fe}^\varphi \cdot T$
	${}^0L_{Al:Al,Fe}^\varphi$	$A_{Al:Al,Fe}^\varphi + B_{Al:Al,Fe}^\varphi \cdot T$

Sowohl im Al–Fe als auch in dem Al–Cr System kristallisiert die Al_8M_5 -Phase mit γ -Messing-Struktur unterhalb von etwa 1500 K bzw. 1600 K und bildet eine kontinuierliche Lösungsphase im ternären Al–Cr–Fe System aus [112, 167, 180, 181]. Daher muss das gleiche Modell in den beiden Randsystemen implementiert werden, um eine konsistente Beschreibung der Phase im Ternären zu ermöglichen. Die Struktur der binären Hochtemperaturphase Al_8M_5 wurde kürzlich von Stein et al. [150] und Vogel et al. [151] mit Hochtemperatur-Neutronenbeugung für das Al–Fe System gelöst (Anhang: A5). Demnach existieren vier Wyckoff-Positionen mit einer gemischten Position, welches zu folgendem Modell führt: $(\text{Al})_2(\text{Fe})_2(\text{Fe})_3(\text{Al,Fe})_6$. In Anlehnung an die Strukturuntersuchung von Braun et al. [89] (Anhang: A5) wird die kristallographisch äquivalente Hochtemperaturphase im Al–Cr ebenfalls mit einem Vier-Untergitter-Ansatz modelliert [79]. Diese Strukturlösung beinhaltet zwei teilbesetzte Positionen, wovon allerdings keine der gemischten 24g Wyckoff-Position nach Stein et al. [150] und Vogel et al. [151] entspricht. Da die Beschreibung des Al–Cr Systems von Witusiewicz et al. [79] übernommen werden soll, wird ein Modell für Al_8M_5 gewählt, das mit dem Strukturmodell von Braun et al. [89] kompatibel ist. Der daraus resultierende Vier-Untergitter-Ansatz für die Al_8M_5 -Phase lautet: $(\text{Al,Fe})_2(\text{Fe})_2(\text{Al,Fe})_3(\text{Al})_6$. Hierbei ist anzumerken, dass dieses Modell nicht auf der Untersuchung von Stein et al. [150] und Vogel et al. [151] beruht, da deren Strukturlösung ein Modell ergibt, welches inkompatibel ist mit der Beschreibung von Braun et al. [89] und somit mit dem Datensatz von Witusiewicz et al. [79].

5.3.2 Vorgehensweise bei der Modellierung und Optimierung

Die Parameter der analytischen freien Enthalpiefunktion werden unter Berücksichtigung von Daten aus relevanten Publikationen (Kapitel 4.2.3 und Anhang: A2) optimiert. Der Parametersatz von Sundman et al. [140] fungiert als Startwert für die thermodynamische Optimierung in dieser Arbeit.

Zunächst wird die Beschreibung der Schmelze verbessert. Hierzu werden Interaktionsparametern der Schmelze an experimentelle Liquidustemperaturen sowie Mischungsenthalpiendaten von Woolley und Elliott [146] und Petrushevskiy et al. [147] angepasst. Darüber hinaus finden auch zahlreiche Aktivitätsdaten [224–227] Berücksichtigung. Anschließend werden die Wärmekapazitäten der Al-reichen intermetallischen Phasen Al_2Fe , Al_5Fe_2 und $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ modelliert. Hierbei fließen die in Kapitel 5.2.4 erhobenen Werte [2] sowie relevante Messdaten aus der Literatur [153, 154, 216] mit ein. Darauf folgt die Anpassung der Bildungsenthalpie über temperaturunabhängige Parameter. Hierzu werden

Standardbildungsenthalpiendaten von Gašior et al. [152] für Al_2Fe ($-27,8 \pm 1,9$ kJ/mol) und für Al_5Fe_2 ($-30,5 \pm 1,7$ kJ/mol) verwendet und von Oelsen und Middel [228] für $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ($-28,7$ kJ/mol). Der temperaturabhängige Parameter der drei Phasen wird im Anschluss über die Schmelzpunkte festgelegt. Zur Anpassung von Homogenitätsbereichen [144, 145, 223] und zum Nachoptimieren von Wärmekapazitäten dienen daraufhin Interaktionsparameter.

Da wie für die drei Al-reichen Phasen ein neues Modell für die Al_8M_5 -Phase implementiert werden soll, wird diese zunächst als stöchiometrische Phase eingefügt. Anschließend werden die drei möglichen Grenzverbindungen der Al_8M_5 -Phase nacheinander ergänzt, wodurch sich ein schmaler Homogenitätsbereich ausbildet. Unter Berücksichtigung von experimentell gefundenen Phasengrenzen [144, 145, 149, 223, 229] werden im letzten Schritt die Parameter der Grenzverbindung optimiert, wodurch der Homogenitätsbereich aufgeweitet wird. Da der krz Mischkristall mit A1-Struktur sowohl auf der Al-reichen Seite als auch auf der Fe-reichen Seite des Phasendiagramms stabil vorliegt, erfolgt dessen Modellierung über die gleiche Funktion. Die Nachjustierung der Interaktionsparameter beruht deshalb zum einen auf Daten zum γ -loop [230] und zur anderen auf der gemessenen Löslichkeit von Fe in Al [231–233].

Im letzten Anpassungsschritt erfolgt eine simultane Optimierung mehrerer Parameter. Hierzu wird eine Vielzahl unterschiedlicher Datentypen herangezogen. Abschließend werden die Parameter gemäß einer festgelegten Reihenfolge systematisch gerundet, was in Quelle [8] beschrieben ist. Die Modellierung für die krz Phase mit A2-Struktur sowie für die beiden geordneten B2- und D0_3 -Überstrukturen werden aus den Arbeiten von Sundman et al. [140] und Zheng et al. [137] ohne Änderung übernommen.

5.3.3 Optimierungsergebnisse und Diskussion

Über die optimierten Parameter [3] sind neben dem Al–Fe Phasendiagramm verschiedene thermodynamische Größen wie Wärmekapazitäten, Aktivitäten, Mischungsenthalpien und Standardbildungsenthalpien zugänglich, die im weiteren Verlauf des Kapitels berechnet und mit experimentellen Daten verifiziert werden.

Das berechnete Phasendiagramm ist in Abbildung 5.14 gezeigt. Übersichtshalber wird in dieser Darstellung auf eine Überlagerung mit experimentellen Datenpunkten verzichtet und hierzu auf Abbildung 5.15 (a) – (c) verwiesen.

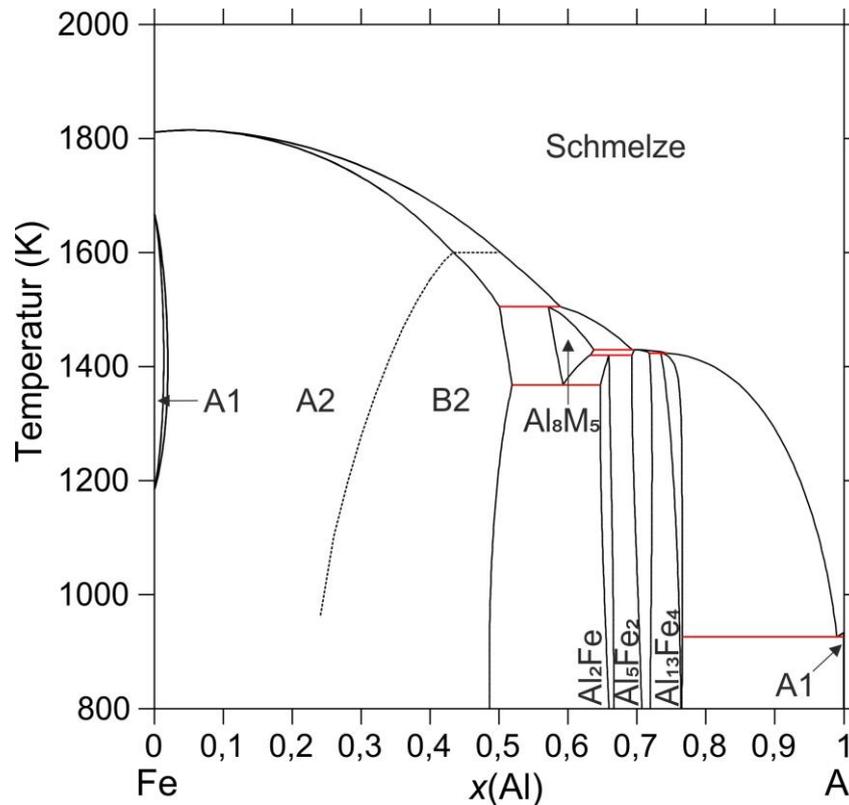
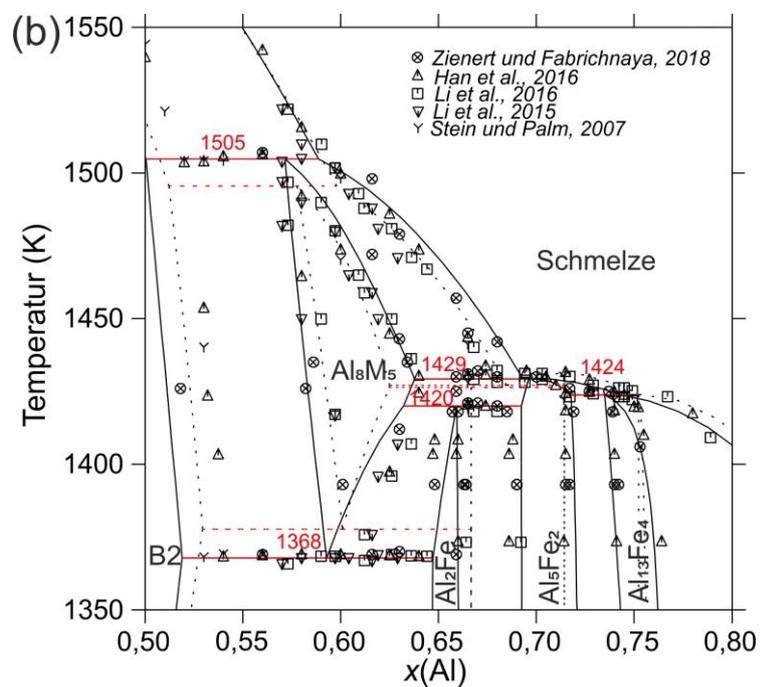
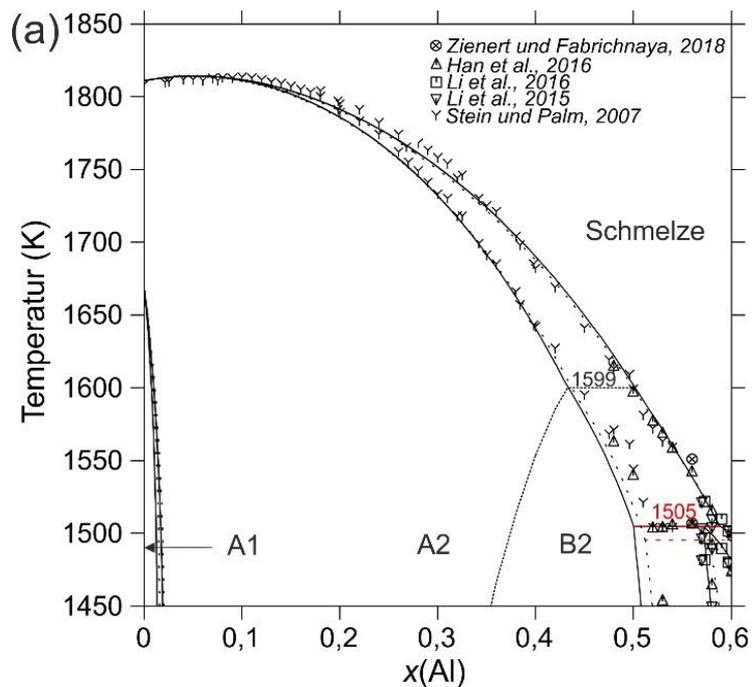


Abbildung 5.14: Thermodynamisch modelliertes und optimiertes Al–Fe Phasendiagramm, berechnet mit der Zwei-Untergitterbeschreibung für die B2-Struktur. Die hierzu benötigten Parameter sind aus der Veröffentlichung II [3] entnommen.

Eine detaillierte Darstellung einzelner Ausschnitte des Phasendiagramms ist in Abbildung 5.15 (a) – (c) zu finden. Die bei der Optimierung verwendeten konstitutionellen Daten (Anhang: A2, Tabelle A.3, Index A) sind aufgelistet und mit dem Phasendiagramm überlagert. Das unter Verwendung der Ausgangsbeschreibung von Sundman et al. [140] berechnete Phasendiagramm wird in Abbildung 5.15 sowie in den nachfolgenden Abbildungen dieses Kapitels durch gepunktete Linien repräsentiert. Zusätzlich dienen weitere konstitutionelle Daten (Anhang: A2, Tabelle A.3, Index B) der Verifizierung der Optimierung, welche allerdings in Abbildung 5.15 (a) – (c) der Übersicht halber nicht dargestellt sind.



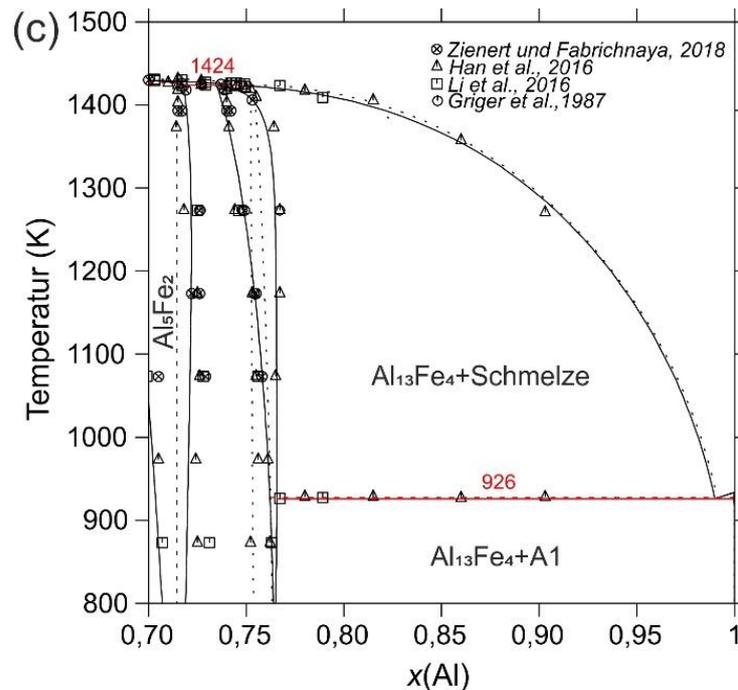


Abbildung 5.15: Ausschnitte des Al–Fe Phasendiagramms für den (a) Fe-reichen Teil [144, 145, 149, 223, 229], (b) mittleren Teil [144, 145, 149, 223, 229] und (c) Al-reichen Teil [144, 145, 223, 234], berechnet mit den angepassten Parametern (durchgezogene Linien) [3]. Die Ergebnisse dieser Arbeit [3] sind überlagert mit der Beschreibung von Sundman et al. [140] (gepunktete Linien).

Wie anhand Abbildung 5.15 (a) – (c) zu erkennen ist, konnte eine überwiegend gute Übereinstimmung zwischen den berechneten heterogenen Phasengleichgewichten und den für die Anpassung benutzten konstitutionellen Datenpunkten erzielt werden. Eine Ausnahme bildet die Phasengrenze zwischen B2 – B2+Al₈M₅ (Abbildung 5.15 (b)). Diese Abweichung resultiert aus der neuen Beschreibung der Al₂Fe- und Al₈M₅-Phase ohne die gleichzeitige Anpassung von Parametern der B2-Struktur. Die B2-Struktur wird nicht nachoptimiert, da die Modellierung der A2/B2-Umwandlung sowie deren Interaktion mit dem Magnetismus bei Temperaturen unterhalb von 1000 K unverändert von Zheng et al. [137] und Sundman et al. [140] übernommen werden soll.

In Tabelle 5.7 sind evaluierte [132], berechnete [139, 140] als auch experimentelle [144, 145, 223, 229] Temperaturen invarianter Phasenumwandlungen den berechneten Temperaturen mit optimierten Parametern [3] gegenübergestellt. Mit den angepassten Parametern [3] können die experimentell beobachteten Temperaturen von Stein und Palm [229], Han et al. [144], Li et al. [145] sowie von Zienert und Fabrichnaya [223] mit einer Genauigkeit von ± 3 K reproduziert werden.

Tabelle 5.7: Temperaturen von berechneten und experimentell ermittelten invarianten Phasengleichgewichten, reproduziert von [3].

Umwandlung	Temperatur (K)								
	Kattner und Burton, 1993 [132] - Evaluiert	Stein und Palm, 2007 [229] - Experiment	Sundman et al., 2009 [140] - Berechnet	Phan et al. 2014 [139] - Berechnet	Han et al., 2016 [144] - Experiment	Li et al., 2016 [145] - Experiment	Zheng et al., 2017 [137] - Berechnet	Zienert und Fabrichnaya, 2018 [223] - Experiment	Diese Arbeit [3] Berechnet
$L+B2 \leftrightarrow Al_8Fe_5$	1505	1504	1499 ^a	1501	1506	1504	1506	1507	1505
$L \leftrightarrow Al_8M_5 + Al_5Fe_2$	1438	1428	1427	1426	1430	1428	1429	1430	1429
$Al_8M_5 + Al_5Fe_2 \leftrightarrow Al_2Fe$	1429	1419	1426	1417	1420	1418	1417	1422	1420
$L + Al_5Fe_2 \leftrightarrow Al_{13}Fe_4$	~ 1433	1422	1424	1420	1424	1423	1423	1425	1424
$Al_8M_5 \leftrightarrow B2 + Al_2Fe$	1375	1368	1362 ^a	1366	1368	1368	1370	1369	1368
$L \leftrightarrow A1 + Al_{13}Fe_4$	928	-	927	926	928	927	926	-	926

^a Widerspruch zwischen berechneter Temperatur unter Verwendung der veröffentlichten Datenbank [140] und derjenigen Temperatur, die im Manuskript angegeben ist [140].

Mit den angepassten Parametern [3] können sowohl die primären partiellen Mischungsenthalpien [146, 147] (Abbildung 5.16 (a)) als auch die daraus berechneten integralen Mischungsenthalpien zufriedenstellend wiedergegeben werden (Abbildung 5.16 (b)). Zur Diskussion der verwendeten Mischungsenthalpiendaten wird auf Kapitel 4.2.3 verwiesen. Integrale Mischungsenthalpien von Schürmann et al. [235] wurden bei der Optimierung nicht berücksichtigt, da die berechneten Originaldaten nicht zur Verfügung stehen.

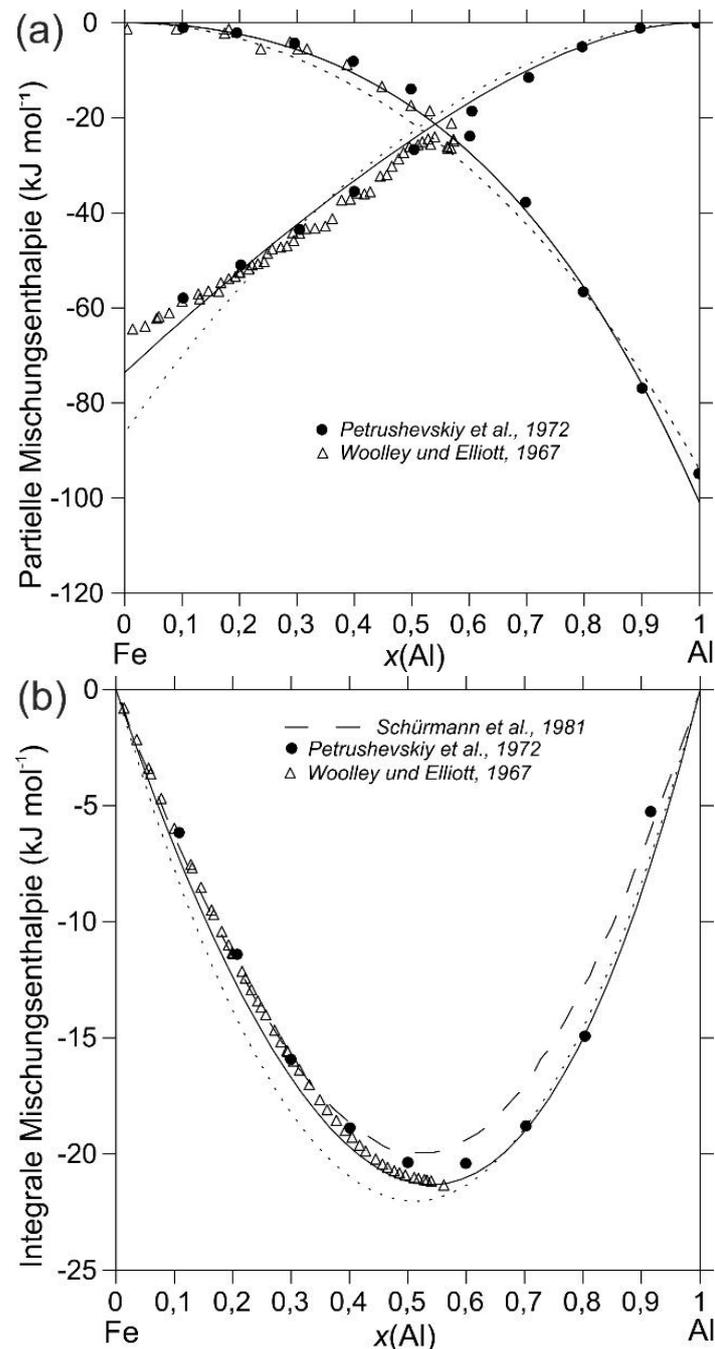


Abbildung 5.16: Berechnete (a) partielle und (b) integrale Mischungsenthalpie der Schmelze bei 1873 K [3] (durchgezogene Linie), reproduziert von [3]. Vergleichend sind berechnete Mischungsenthalpien mit dem Datensatz von Sundman et al. [140] (gepunktete Linie), experimentellen Daten [146, 147] und evaluierte Werte von Schürmann et al. [235] (gestrichelte Linie) gezeigt.

Mischungsenthalpien sind thermodynamisch eng mit der Aktivität verknüpft, weshalb es nicht verwunderlich ist, dass die angepassten Parameter [3] gleichzeitig auch evaluierte Aktivitätsdaten bei 1573 K [225] und 1873 K [224, 226, 227] beschreiben (Abbildung 5.17). In Abbildung 5.17 (a) ist ein Plateau erkennbar, welches mit dem Zweiphasengemisch B2+Schmelze bei 1573 K korreliert. Die Aktivität ändert sich dort nicht, da die Differenz der chemischen Potentiale Null ist.

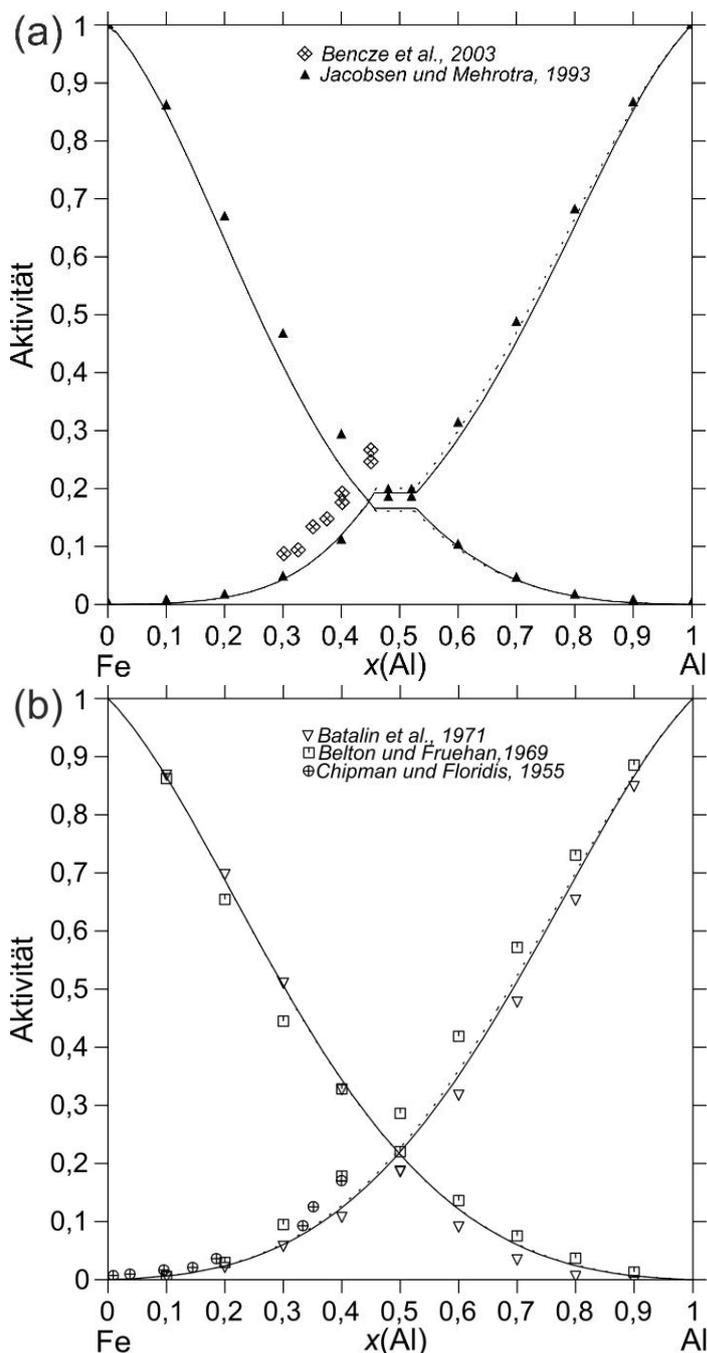
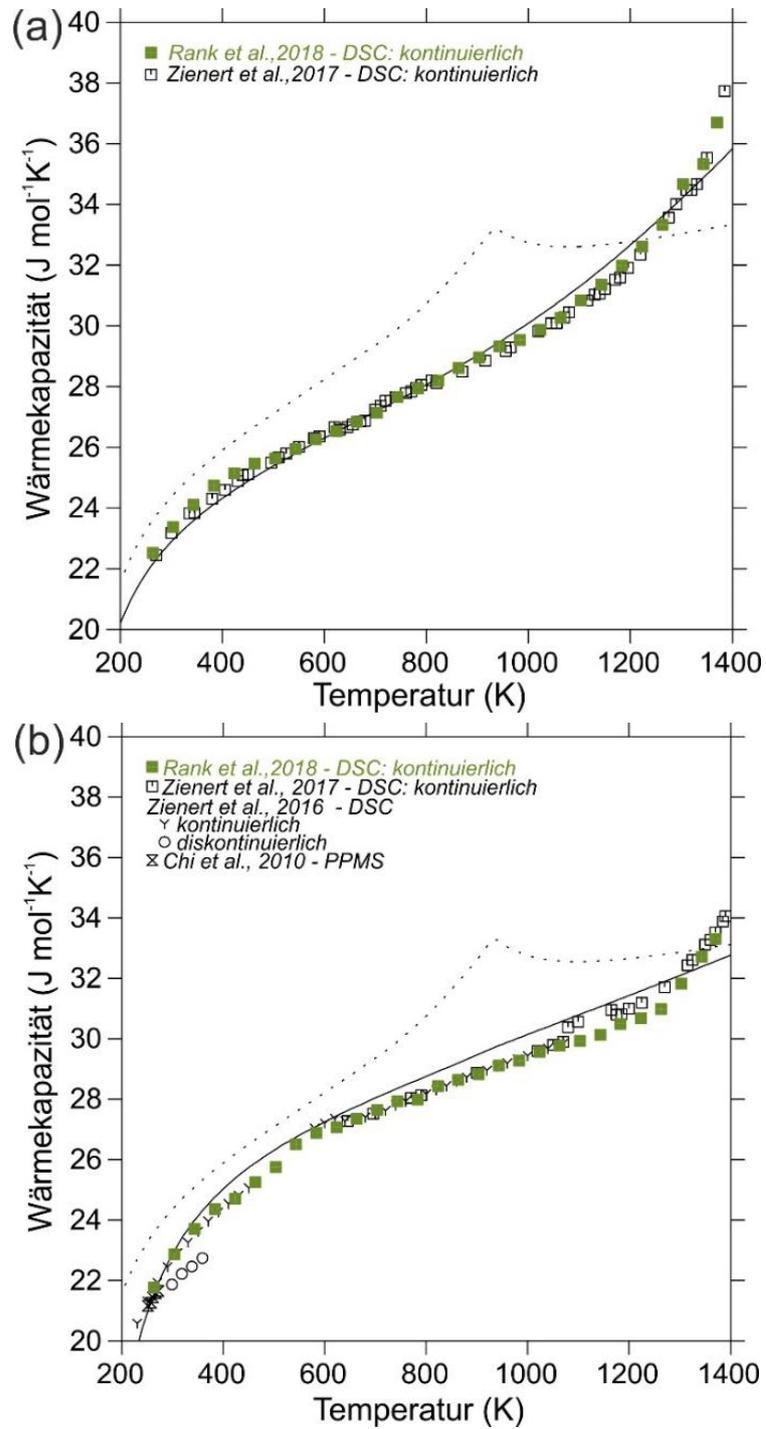


Abbildung 5.17: Berechnete Aktivität von Fe und Al (durchgezogene Linie) [3] bei (a) 1573 K (Referenzzustand: Al (Schmelze) und Fe (A1)) [225, 236] und (b) 1873 K (Referenzzustand: Al (Schmelze) und Fe (Schmelze)) [224, 226, 227]. Die aufgelisteten experimentellen Datenpunkte sowie Aktivitätsverläufe, berechnet mit der Beschreibung von Sundman et al. [140] (gepunktete Linie), dienen als Vergleich.

Auch Wärmekapazitäten können mit den optimierten Parametern berechnet werden. Dies ist für die Phasen Al_2Fe , Al_5Fe_2 und $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ in Abbildung 5.18 (a) – (c) gezeigt. Hierbei wird die berechnete Wärmekapazität bei der jeweiligen Stöchiometrie angegeben. Der Vergleich zwischen Rechnung und Experiment in Abbildung 5.18 (a) – (c) zeigt, dass sich die berechneten Wärmekapazitäten innerhalb der in Kapitel 5.2.4 angegebenen maximalen erweiterten Messunsicherheit [2] befinden. Gleichzeitig kann die Stöchiometriebreite mit

einer hohen Übereinstimmung zu experimentellen Daten [144, 145, 223] wiedergegeben werden (Abbildung 5.15 (b) und (c)).



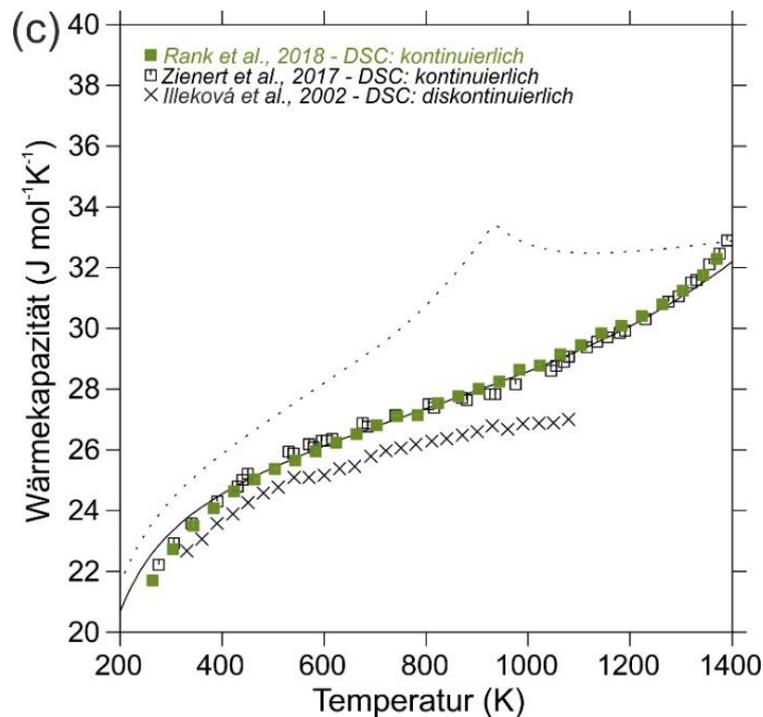


Abbildung 5.18: Berechnete Wärmekapazitäten der Phasen (a) Al_2Fe (b) Al_5Fe_2 und (c) $Al_{13}Fe_4$ mit den entwickelten Parametern aus dieser Arbeit (durchgezogene Linie) [3] und über Neumann-Kopp (gepunktete Linie). Als Vergleich dienen ausgewählte experimentelle Daten [2, 153, 154, 216, 218].

In Abbildung 5.19 ist die berechnete Standardbildungsenthalpie veranschaulicht. Der Berechnung werden Literaturdaten basierend auf Experimenten und Ab-initio-Simulationen gegenübergestellt. Die experimentellen Bildungsenthalpien beruhen dabei zum einen auf direkten Kalorimetriedaten und zum anderen auf Aktivitätsmessungen (EMF oder Dampfdruckmessungen), aus denen die Bildungsenthalpien indirekt abgeleitet wurden. Die für die Optimierung verwendeten primären Kalorimetriedaten [152, 228] können ausreichend gut durch den entwickelten Datensatz [3] reproduziert werden.

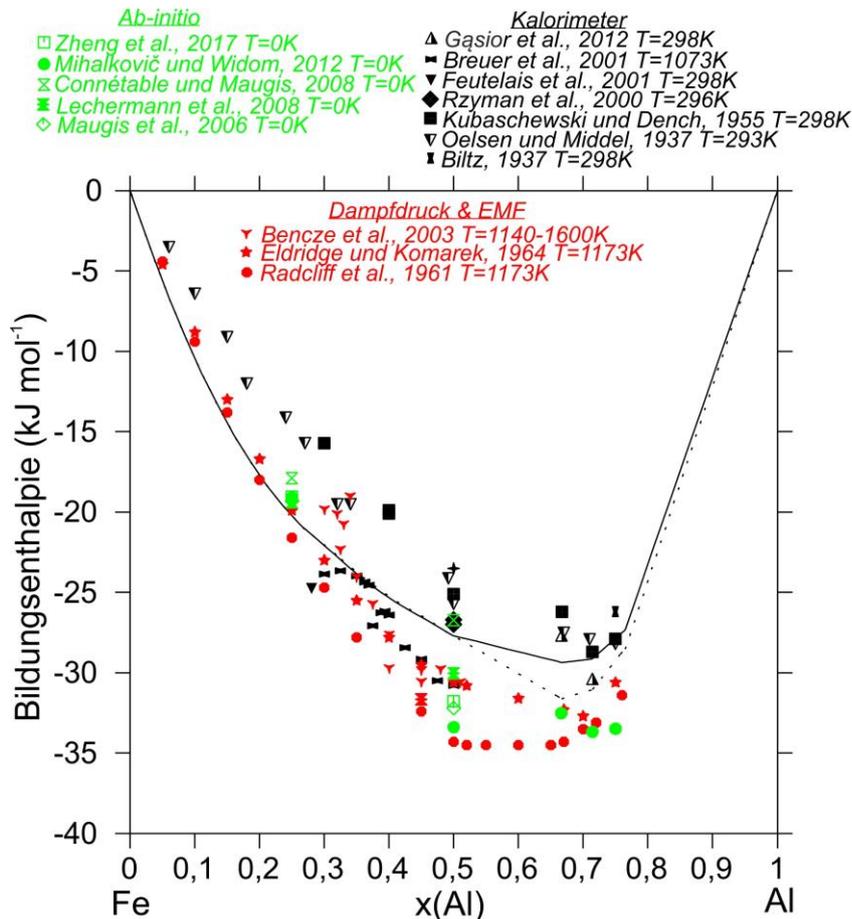


Abbildung 5.19: Berechnete Bildungsenthalpie bei 298 K (durchgezogene Linie) [3]. Die Datenpunkte basierend auf Ab-initio-Simulationen [137, 237–240], Kalorimetrie [152, 228, 241–245] sowie EMF und Dampfdruck [236, 246, 247] werden mit der Rechnung überlagert (Referenzzustände: Al (A1) und Fe (A2)). Zusätzlich ist die Standardbildungsenthalpie berechnet mit der Datenbank von Sundman et al. [140] dargestellt (gepunktete Linie).

Bedingt durch die Neumodellierung der Al₁₃Fe₄-Phase müssen die Interaktionsparameter der daran angrenzenden A1-Struktur nachjustiert werden. Dabei wird neben der Löslichkeit von Fe in Al zwangsläufig auch der γ -loop leicht verändert. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Abbildung 5.20 und 5.21 gezeigt. Im Gegensatz zu allen vorherigen Abbildungen wird aus Darstellungsgründen nun der Molenbruch von Fe als Abszisse in Abbildung 5.21 aufgetragen.

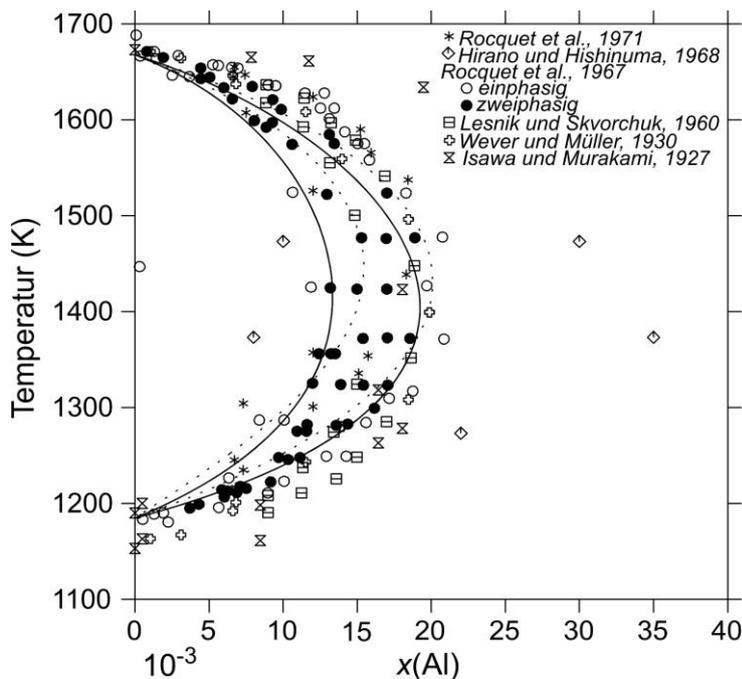


Abbildung 5.20: Vergrößerter Bereich des γ -loops im Al-Fe System, berechnet mit den entwickelten Parametern (durchgezogene Linien) [3] und überlagert mit experimentellen Daten [230, 248–252]. Die berechneten Phasengrenzen unter Verwendung der Datenbank von Sundman et al. [140] sind gepunktet.

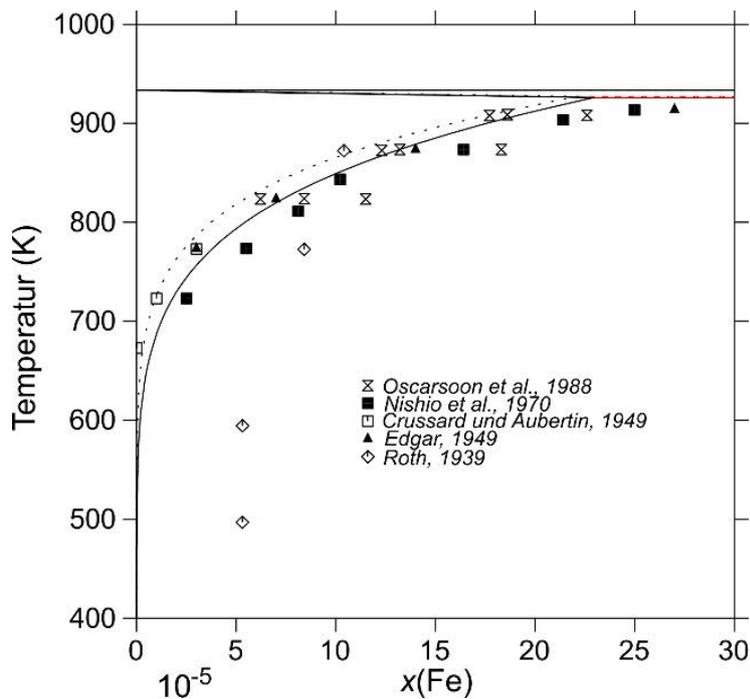


Abbildung 5.21: Vergrößerter Ausschnitt des Al-Fe Phasendiagramms, berechnet mit den entwickelten Parametern (durchgezogene Linien) [3]. Dargestellt ist die Löslichkeit von Fe in Al, überlagert mit experimentellen Daten [231–233, 253, 254] und dem gerechneten Diagramm unter Verwendung der Datenbank von Sundman et al. [140] (gepunktete Linien).

5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse im Al – Fe System

Bevor Wärmekapazitäten an den Phasen Al_2Fe , Al_5Fe_2 und $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ gemessen werden, wird die Phasenreinheit der Verbindungen über Röntgenographie und metallographische Studien verifiziert. Es konnte gezeigt werden, dass aus metastabilen Mehrphasenverbindungen über eine gezielte Wärmebehandlung phasenreine Verbindungen zuverlässig hergestellt werden können. Für jede der drei intermetallischen Phasen wurde die Wärmekapazität über einen Temperaturbereich von 223 K bis 1370 K ermittelt. Vier unterschiedliche Kalorimeter kamen hierfür zum Einsatz. Aus der Gegenüberstellung von kontinuierlicher und diskontinuierlicher Messmethode konnte eine gute Übereinstimmung abgeleitet werden. Da sich die kontinuierliche Methode durch geringe Messzeiten und stabilere Messsignale auszeichnet, kommt diese Methode bevorzugt zum Einsatz. Selbst bei hohen Temperaturen konnte eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen verschiedenen Proben derselben Phase erzielt werden. Dies spricht für die hohe Genauigkeit der gemessenen Werte. Bedingt durch thermisch induzierte Punktdefekte ist nahe dem Schmelzpunkt ein starker Anstieg der Wärmekapazitätsmesswerte festzustellen. Dies ist konsistent mit kürzlich veröffentlichten Daten von Zienert et al. [216], welche durch die vorliegenden Studien verifiziert werden konnten.

Im Rahmen der durchgeführten thermodynamischen Modellierung und Optimierung erlauben die gemessenen Wärmekapazitäten, die Substitution der Neumann-Kopp-Approximation. Zur konsistenten Modellierung des ternären Al–Cr–Fe Systems ist die Adaption des Modells der γ -Messingphase (Al_8M_5) an die akzeptierte Al–Cr Beschreibung notwendig. Neben Al_8M_5 wurden neue Untergitterbeschreibungen für Al_2Fe , Al_5Fe_2 und $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ implementiert. Homogenitätsbereiche wurden mittels Grenzverbindungen und Interaktionsparametern angepasst sowie invariante Temperaturen basierend auf evaluierten Literaturdaten nachoptimiert. Die optimierten Parameter gehen demnach aus ausgewählten thermochemischen und konstitutionellen Daten hervor. Ohne Änderung wurden die Modelle für die A2- und B2-Struktur aus den Beschreibungen von Zheng et al. [137] und Sundman et al. [140] übernommen. Die durchgeführten Abgleiche zwischen den Experimenten und Rechnungen liefern durchweg gute Übereinstimmungen. Sowohl Homogenitätsbereiche als auch Wärmekapazitäten können hinreichend genau beschrieben werden, was eine klare Verbesserung zur Arbeit von Zienert und Fabrichnaya [223] darstellt. Gleichwohl sind die verwendeten Modelle empirischer Natur, da die Besetzung der Wyckoff-Positionen nicht berücksichtigt wurde. Eine Beschreibung basierend auf der

Kristallographie, die sowohl Wärmekapazitätsdaten als auch Homogenitätsbereiche wiedergibt, konnte nicht erarbeitet werden. Sowohl Wärmekapazitätsmessungen als auch die angestellte Modellierung des binären Al–Fe Systems war notwendig, da nach der CALPHAD-Methode konsistente binäre Parameter obligatorisch für die Beschreibung des ternären Systems sind (Kapitel 6.3). Hierfür werden die in diesem Kapitel entwickelten Parameter weiterverwendet.

6 Untersuchungen im System Al – Cr – Fe

Die Literaturevaluierung (Kapitel 4) gibt Aufschluss über die notwendigen Schlüssel-Experimente im ternären Al–Cr–Fe System. In diesem Kapitel erfolgt zunächst eine Erörterung der experimentellen Herangehensweise (Kapitel 6.1). Anschließend werden die Experimente präsentiert und interpretiert (Kapitel 6.2). Dabei beruhen die Kapitel 6.1 und 6.2 weitgehend auf der in *CALPHAD* erschienenen Veröffentlichung III [4] des Autors dieser Arbeit. Zusammen mit weiteren Informationen aus der Literatur dienen die erhobenen Daten als Eingangsgrößen für die Neumodellierung des Al–Cr–Fe Systems (Kapitel 6.3). Mit den entwickelten Parametern werden verschiedene isotherme und isoplethe Schnitte sowie eine Liquidusprojektion berechnet. Abschließend erfolgt der Abgleich zwischen den berechneten Ergebnissen und den experimentellen heterogenen Phasengleichgewichten (Kapitel 6.3.4).

6.1 Versuchsdurchführung

Da die experimentelle Herangehensweise und zahlreiche Geräte bereits ausführlich in Kapitel 5.1 beschrieben sind, wird in den nachfolgenden Unterkapiteln nur auf grundlegende Unterschiede hingewiesen und auf neue Versuche eingegangen. Ausführlicher beleuchtet wird beispielsweise das Vorgehen bei der Herstellung von gleichgewichtsgeglühten Proben und Diffusionspaaren.

6.1.1 Probenherstellung

Die Handschuhbox-Version des Lichtbogenschmelzofens NAM–1 eignet sich nicht zur Herstellung großvolumiger Proben. Anders als bei der Herstellung von binären Al–Fe Proben (Kapitel 5.1.1) wird daher zum Legieren ein größerer Lichtbogenschmelzofen vom Typ AM0.5 (Edmund Bühler GmbH) benutzt. Neben den bereits beschriebenen Al/Fe-Ausgangsmaterialien kommen zusätzlich 3 – 8 mm große, zerbrochene Cr-Stücke (Alfa Aesar GmbH & Co KG) mit einer Reinheit von 99,99 % als Legierungselement hinzu. Der Sauerstoffpartialdruck im Kessel des Lichtbogenschmelzofens wird durch dreimaliges Spülen mit Ar-Gas (Reinheit: 99,9999 Vol.%) und Evakuieren mit einer Vorpumpe abgesenkt. Anschließend wird mit einer Diffusionspumpe auf unter $5 \cdot 10^{-8}$ bar evakuiert. Gezündet wird der Lichtbogen zwischen der Elektrode und einer massiven Kupferplatte mit mehreren Schmelzmulden bei einer Arbeitsatmosphäre von 0,8 bar Ar-Gas. Die nicht-

abschmelzende W-Elektroden wird regelmäßig längs geschliffen, was ein stabiles Plasma gewährleistet. Zunächst wird reines Zr aufgeschmolzen, welches als Absorber die restlichen Verunreinigungen aus der Ar-Atmosphäre absorbieren soll. Anschließend wird der Lichtbogen auf die Schmelzmulden mit dem Metallgranulat geführt. Zunächst werden die Stücke vereint und beim erneuten Aufschmelzen mit einem höheren Strom (zwischen 200 und 300 A) wird das schmelzflüssige Metall kreisförmig in der Cu-Mulde bewegt. Da größere Proben mit einem Gewicht zwischen 2 und 20 g hergestellt werden, wird jede Probe insgesamt mindestens fünfmal mithilfe eines Manipulators um 180° gewendet und umgeschmolzen. Die nachfolgende Probenpräparation ist aus Kapitel 5.1.1 zu entnehmen.

6.1.2 Chemische Analysen, Struktur- und Gefügeuntersuchungen

Die Abläufe bei der Charakterisierung mittels ICP–OES, THGE und REM gestalten sich gleich zu denen von binären Al–Fe Legierungen (Kapitel 5.1.2). Lediglich Röntgenstrukturuntersuchungen finden an einem anderen Gerät statt. Für ternäre Legierungen kommt das D8 Advance¹ von BRUKER mit Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ -Geometrie zum Einsatz. Im Gegensatz zum binären System, bei dem Pulver auf einem feststehenden Halter aufgebracht wurde, wird hier das von Hand pulverisierte Material mit Vaseline auf einen rotierbaren Siliziumeinkristall befestigt. Abgefahrener Winkelbereich, Beschleunigungsspannung, Stromstärke und Röntgenquelle sind identisch zu Messungen von Proben des binären Systems (Kapitel 5.1.2). Die Schrittweite hingegen beträgt lediglich 0,02° und die Bestrahlungsdauer 4 s pro Schritt. Teilautomatisiert erfolgt die Phasenidentifikation unter Zuhilfenahme der X'Pert HighScore Software [255] und den ICSD-Datensätzen [206].

6.1.3 Thermische Analyse

Thermische Analysen von ternären Legierungen werden in dieser Arbeit mittels DSC 404 C, DTA–24 und dem Dilatometer DIL 402 durchgeführt.

Die DSC 404 C war bereits Gegenstand vorangegangener Arbeiten (Kapitel 5.1.3), weshalb die Vorgehensweise nur kurz erläutert wird. Die DSC 404 C wird bis zu 1773 K unter einem konstanten Ar-Fluss (Reinheit: 99,9999 Vol.%) und einer Heizrate von 10 K/min betrieben. Da die Temperaturkalibrierung stets an die verwendeten Tiegel gekoppelt ist und anders als bei den vorangegangenen Wärmekapazitätsmessungen (Kapitel 5.2.4) nun als Tiegel- und Deckelmaterial reines Al₂O₃ (Reinheit: 99,7 %, NETZSCH GmbH) zum Einsatz kommt,

¹ Institut für Nanotechnologie (INT)

ist eine erneute Temperaturkalibrierung erforderlich. Hierzu dienen folgende Elemente aus dem Kalibrationsset (DTA/DSC, NETZSCH GmbH): In (99,999 %), Sn (99,99 %), Bi (99,999 %), Zn (99,999 %), Al (99,999 %), Ag (99,99 %), Au (99,999 %) und Ni (99,99 %). Zur Bestimmung der Solidus- und Liquidustemperaturen werden kleine Proben (< 20 mg) verwendet, da diese sonst beim Abkühlen trotz Deckel aus den Al₂O₃-Tiegeln springen. Für die Untersuchung von reinen Feststoffumwandlungen kommen Proben mit einer Masse zwischen 20 und 100 mg zum Einsatz.

Oberhalb von 1700 K erfolgt die Vermessung von Solidus- und Liquidustemperaturen mit einem Gerät des Typs SETSYS Evolution DTA–24 von SETARAM Instrumentation. Ein W5-Thermoelement (W5Re–W26Re) dient dabei als Temperatursensor. Mit diesem speziellen Messkopf sind Untersuchungen bis zu einer Temperatur von 2673 K möglich. Da es bei derart hohen Temperaturen leicht zu Reaktionen kommen kann, werden die Kompatibilitäten zwischen schmelzflüssiger Al–Cr–Fe Legierung und Tiegel vorab in einem horizontalen Hochtemperatur-Rohröfen (Gero Hochtemperaturöfen GmbH & Co. KG) bei Temperaturen von bis zu 1673 K getestet. Grafit-, Bornitrid- und Wolframtiegel zeigen Reaktionen mit schmelzflüssigen Al–Cr–Fe Legierungen und kommen daher als Tiegelmateriale nicht in Frage. Mit Al₂O₃-Tiegeln konnte augenscheinlich keine Reaktion festgestellt werden, jedoch führen Temperaturen über 1500 K zu messbaren Wärmeeffekten in der DTA. Bei den Effekten handelt es sich vermutlich um Reduktionsreaktionen zwischen der Grafit-Ofenwand und Al₂O₃-Tiegeln. Nach dem Ellingham-Diagramm ist eine Reduktion von Al₂O₃ zu metallischem Al erst bei sehr hohen Temperaturen möglich. Bereits bei geringeren Temperaturen könnte jedoch die Reaktion von Al₂O₃-Tiegeln und Kohlenstoff zu Al₄C₃ und CO stattfinden. Als einziger geeigneter Aufbau stellt sich daher letztendlich die Kombination aus Wolframtiegel und Deckel heraus, wobei die Probe zusätzlich in Al₂O₃-Pulver eingebettet wird. Durch die inerte Al₂O₃-Pulverschüttung liegt kein direkter Kontakt zwischen metallischer Probe und Wolframtiegel vor. Die Messungen werden unter He-Schutzgas (Reinheit: 99,999 Vol.%) und bei einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Kalibriert wird die DTA–24 auf die Schmelzpunkte von Au (99,999 %, NETZSCH GmbH), Ni (99,99 %, NETZSCH GmbH), Pd (99,95 % Goodfellow GmbH) und Pt (99,95 %, Goodfellow GmbH) sowie auf zusätzliche Referenzpunkte von Fe (99,99 %, Alfa Aesar GmbH & Co KG) und α-Al₂O₃ (NIST – SRM 720). Die verwendeten Proben weisen ein Gewicht zwischen 50 und 150 mg auf. Die höhere Probenmasse ist durch den Thermoelementtyp und den Betrieb mit He-Schutzgas zu erklären, das eine höhere Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu Ar-Gas aufweist.

Dilatometrie wird nur ergänzend zur Bestimmung von Ordnungsumwandlungen herangezogen. Eine Temperaturkalibrierung erfolgt daher nicht. Zur Messung werden zylinderförmige Proben verwendet, die entweder über Funkenerosion (engl. „Electric discharge machining“, EDM) oder über händisches Schleifen aus Legierungsknöpfen hergestellt werden. Das Dilatometer (DIL 402, NETZSCH GmbH) wird evakuiert und die Messung bei einer Heizrate von 2,5 K/min unter einer stehenden He-Atmosphäre (Reinheit: 99,999 Vol.%) durchgeführt.

6.1.4 Gleichgewichtsglühungen und Diffusionspaare

Gleichgewichtsglühungen dienen der Überführung des metastabilen as-cast Phasen-zustandes in den stabilen thermodynamischen Zustand. Wie bereits in Kapitel 5.1.1 beschrieben, werden sauerstoffsensitive metallische Proben zur Wärmebehandlung vakuumdicht in Ampullen eingekapselt. Zusätzlich wird bei ternären Legierungen ein Stück Ti-Folie (Reinheit: 99,94 %, Alfa Aesar) hinzugegeben, das den verbleibenden Rest-sauerstoff in dem Quarzglaszylinder absorbiert. Für die Gleichgewichtsglühungen und die Diffusionspaarexperimente werden die Öfen (Heraeus M 110, Thermo Fisher Scientific Inc.) mit einem externen Thermoelement auf eine Genauigkeit von ± 10 K kalibriert. Im Anschluss an die Wärmebehandlung werden die Ampullen nicht wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben im Ofen abgekühlt, sondern in einem Eimer mit Eiswasser innerhalb von 15 s zerschlagen. Die gewählten Wärmebehandlungszeiten werden im Vergleich zur vorhandenen Literatur konservativ abgeschätzt. Dennoch kann nicht mit absoluter Sicherheit davon ausgegangen werden, dass der Gleichgewichtszustand abgeschreckt werden konnte. Ergänzend dazu dient daher die Diffusionspaarmethode der Verifizierung von Gleichgewichtsglühungen.

Bei einem Diffusionspaar (engl. „Diffusion couple“, DC) handelt es sich um eine intermetallische Verbindung deren Diffusion durch Glühen thermisch aktiviert und anschließend durch Abschrecken schlagartig verringert wird. Dabei wird ausgenutzt, dass sich das Diffusionspaar global betrachtet stets in einem metastabilen Zustand befindet, es an Phasengrenzen aber dennoch zur Ausbildung von lokalen Gleichgewichten kommt. Dieses lokale Gleichgewicht sowie alle anderen Zustände in dem Diffusionspaar, die sich nicht an einer Phasengrenze befinden, werden durch das Abschrecken eingefroren. Insgesamt werden drei fest-flüssig Diffusionspaare hergestellt, wobei jedes eine Kombination von Al und einer im Lichtbogenschmelzofen hergestellten FeCr-Legierung mit äquimolaren

Anteilen ist. Zwei unterschiedliche Bauformen von Diffusionspaaren werden für diese Arbeit realisiert (Abbildung 6.1).

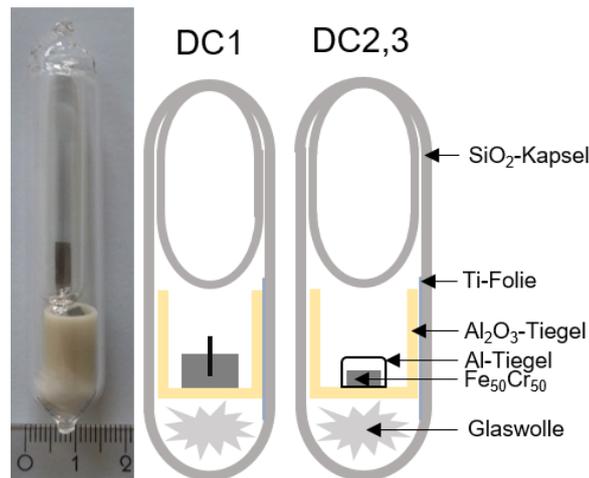


Abbildung 6.1: Repräsentatives Beispiel und schematischer Aufbau der beiden realisierten Typen von Diffusionspaaren, reproduziert von [4].

DC1 besteht aus einem FeCr-Stück mit einem Loch, welches sich auf 1,5 mm Durchmesser beläuft. In das mittels Funkenerosion (EDM) eingesenkte Loch wird ein passgenauer Al-Draht eingelassen. DC2 und DC3 basieren auf einem FeCr-Stück, das mechanisch in einen Al-Tiegel eingekapselt ist (Tabelle 6.1). Die präparierten Diffusionspaare werden geglüht und abgeschreckt. Im Anschluss werden daraus Schliffr für REM/EBSD- und EPMA/WDS-Messungen präpariert.

Tabelle 6.1: Hergestellte Diffusionspaare sowie deren Wärmebehandlungstemperatur und -zeit, reproduziert von [4].

Nr.	DC	Temperatur (K)	Zeit(h)	Bauweise
1	Al/Fe ₅₀ Cr ₅₀	973	72	Fe ₅₀ Cr ₅₀ Legierungsknopf mit Ø = 1,5 mm Loch + Al-Draht ^a
2	Al/Fe ₅₀ Cr ₅₀	973	6	Al-Tiegel ^b + Fe ₅₀ Cr ₅₀ -Stück
3	Al/Fe ₅₀ Cr ₅₀	1173	1,5	Al-Tiegel ^b + Fe ₅₀ Cr ₅₀ -Stück

^a 99,99% Reinheit

^b 99,5 % Reinheit

6.1.5 Ortsaufgelöste chemische und kristallographische Untersuchung

Phasenzusammensetzungen im Gleichgewicht werden an metallographisch präparierten Schliffrn mittels EPMA (Camebax-Microbeam) von Cameca bestimmt. Die Mikrosonde ist mit einem Vier-Wellenlängen-Spektrometer (WDS) ausgestattet und wird mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einem Strahlstrom von 10 nA betrieben. Zur Kalibration dienen zunächst die reinen Elemente Al, Fe und Cr. Erste Messungen an einer

Probe mit 5 At.% Fe deuten auf eine deutliche Unterbewertung des Al-Gehaltes hin. Diese Schlussfolgerung kann aus der Gegenüberstellung des Al–Cr Phasendiagramms [79] mit den gemessenen Konoden gezogen werden. Im Anschluss wird, anstatt der reinen Elemente Al und Fe, eine phasenreine Al–Fe Probe bekannter Zusammensetzung als Kalibrierstandard verwendet. Damit konnte eine deutliche Angleichung an die, gemäß des Al–Cr Phasendiagramms, zu erwartenden Werte festgestellt werden. Dies unterstreicht, weshalb ähnlich Bindungsverhältnisse in Kalibrierstandard und Probe ratsam sind.

Unabhängig von den Cameca-Messungen wird eine Probe zusätzlich an der JXA-8530 F² von JEOL gemessen. Diese Mikrosonde wird nur mit reinen Metallen (Al, Cr und Fe) kalibriert und mit 15 kV bei einem Strahlstrom von 20 nA betrieben. Wird die Camebax-Microbeam mit der Al–Fe Legierung kalibriert, kann eine maximal Abweichung von 0,4 At.% zu Messungen mit der JXA-8530 F festgestellt werden, wenn reine Elemente zur Kalibrierung des Cameca-Gerätes Verwendung finden: 1,5 At.%. Diese Abweichung ist auf die Kalibrierung der Camebax-Microbeam mit reinem Al zurückzuführen. Vermutlich kommt es durch Alterungseffekte zu einer Verschiebung des linearen Messbereichs, sodass sich die detektierte Intensität außerhalb des linearen Bereichs der Messröhre befindet. Dies kann zu einer Unterschätzung des Al-Gehaltes bei den Proben führen. Da die JXA-8530 F mit einem moderneren Zählrohr ausgestattet ist, das einen dreimal so großen linearen Bereich sowie über einen variablen Einfallschlitz verfügt, tritt dieser Effekt dort nicht auf. Wird eine phasenreine Al–Fe Probe als Kalibrierstandard für das Cameca-Gerät herangezogen, liegt die gemessene Intensität im linearen Bereich des Zählrohrs und vertrauenswürdige Daten können erhoben werden.

Die Phasenzusammensetzung von gleichgewichtsgeglühten Proben wird an repräsentativen Stellen über lokale Punktmessungen bestimmt. Hierbei wird für jede Phase aus mindestens fünf Einzelmessungen der Mittelwert berechnet. Nur Messungen deren ermittelten Konzentrationen sich in Summe auf 100 ± 2 Masseprozent belaufen, finden bei der Mittelwertbildung Berücksichtigung. Phasen, die nicht abgeschreckt werden können und sich entmischen, werden über eine Flächenmessung von $20 \times 20 \mu\text{m}$ erfasst. Hierbei wird angenommen, dass die Phase vor der Entmischung diejenige Zusammensetzung hatte, welche sich aus dem Mittelwert des Phasengemisches durch die Flächenmessung ergibt.

² Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT)

In Diffusionspaaren stellt sich bei der Wärmebehandlungstemperatur ein lokales Gleichgewicht an Phasengrenzen ein [256]. Daher kann deren Gleichgewichtszusammensetzung im eingefrorenen Zustand aus Linienmessungen über Phasengrenzen abgeleitet werden. Hierbei wird eine Schrittweite von 1 μm gewählt und mindestens drei Linienmessungen an verschiedenen Probenpositionen durchgeführt. Bei den gleichgewichtsgeglühten Proben kommt Röntgenbeugung zur Verifizierung von Kristallstrukturen zum Einsatz. Bei den Diffusionspaaren ist dies nicht möglich, da sich oftmals nur kleine bzw. schmale Phasenbereiche ausbilden und es durch die Vielzahl der unterschiedlichen Phasen zu Überlagerungen von Reflexlagen kommt. Dies macht eine zuverlässige Unterscheidung der Phasen mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie unmöglich. Daher wird in dieser Arbeit das orts aufgelöste EBSD-Verfahren gewählt, um die mit EPMA/WDS gemessene Konzentration zuverlässig mit einer Phase zu verknüpfen. Hierfür werden die Proben nach den EPMA/WDS-Messungen eingebettet und anschließend mit einem speziellen grafithaltigen Duroplast (ATM GmbH) erneut warm eingebettet, um elektrostatische Aufladungseffekte während der EBSD-Messungen zu verhindern. Das dabei verwendete Zeiss Merlin mit Feldemissionskathode (engl. „Field emission gun“, FEG) wird auf eine Stromstärke von 10 nA und eine Beschleunigungsspannung von 20 kV eingestellt. Weiterhin ist eine EDAX Hikari Hochgeschwindigkeits-EBSD-Kamera erforderlich, um die Kikuchi-Linien zeitsparend aufzuzeichnen. Zur Erstellung von verschiedenen Kartentypen, wie Phasen- oder Orientierungskarten, werden Flächen mit einer Schrittweite von 0,1 μm gerastert. Die für diese Untersuchungen wichtigen Phasenkarten werden anschließend unter Zuhilfenahme der Kikuchi-Linien und EDS-Daten mit der OIM Analysis Software [257] nachprozessiert (Chi-Scan).

6.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Insgesamt wurden 38 ternäre Legierungen im Lichtbogenschmelzofen hergestellt. Deren Zusammensetzung kann aus Abbildung 6.2 entnommen werden. Sieben Legierungen #9 – 15 werden für Gleichgewichtsglühungen benutzt. Die nominellen Zusammensetzungen der Proben wurden vorab so festgelegt, dass messbare Phasenanteile entstehen. 22 ternäre Legierungen #16 – 37 dienen der systematischen Untersuchung der A2/B2-Umwandlung. Zehn weitere Legierungen #38 – 47 wurden ausschließlich zur Bestimmung von Solidus- und Liquidustemperaturen in der Cr-Reichen Ecke des Gibbs'schen Phasendreiecks hergestellt. Zusätzlich wird eine binäre Cr–Fe Legierung #7 und eine Al–Fe Legierung #8 erschmolzen. Legierung #7 dient dem Bau von

Diffusionspaaren und Legierung #8 als Kalibrierstandard für die thermische Analyse. Die folgenden Unterkapitel gliedern sich nach dem jeweils beschriebenen Untersuchungsschwerpunkt.

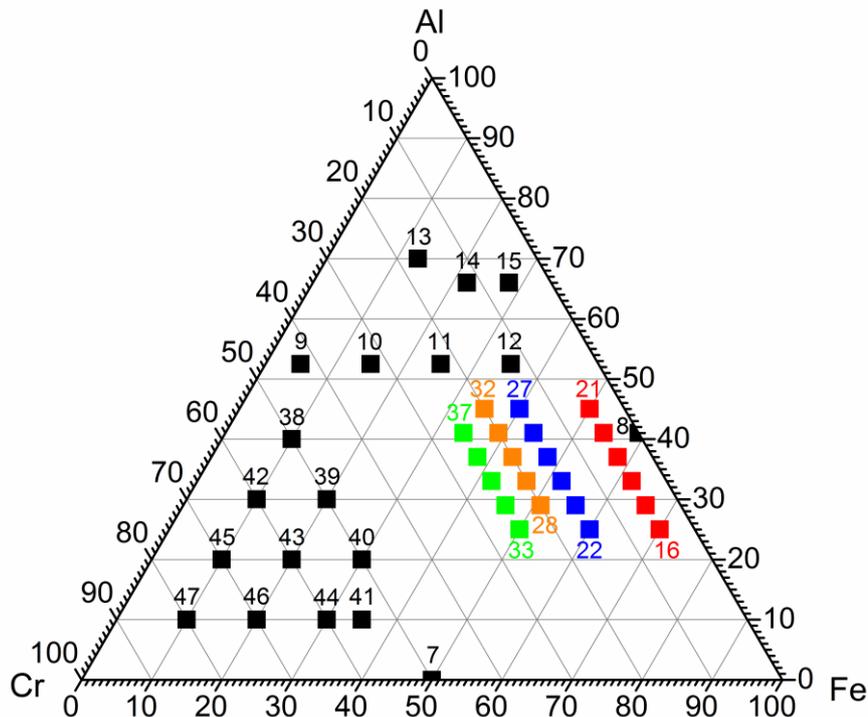


Abbildung 6.2: Positionen der hergestellten Legierungen im Gibbs'schen Phasendreieck, reproduziert von [4]. Die binäre Legierung #7 dient der Herstellung von Diffusionspaaren und #8 als Referenzprobe für die thermische Analyse. Ternäre Legierungen #9 – 15 werden gleichgewichtsgeglüht, Legierungen #16 – 37 thermisch im Hinblick auf A2/B2-Umwandlungstemperaturen vermessen und Legierungen #38 – 47 dienen ausschließlich der Untersuchung von Solidus-/Liquidustemperaturen.

Nach der schmelzmetallurgischen Herstellung im Lichtbogenofen wird die Probe gewogen und mit der Einwaage abgeglichen. Wird hierbei ein Masseverlust der Probe von mehr als 0,6 Masseprozent festgestellt, wird die nominelle Zusammensetzung sicherheitshalber nachgemessen. Einige derartige Beispiele sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

Tabelle 6.2: Beispielhafte Gegenüberstellung von nominellen und mit ICP-OES gemessenen Zusammensetzungen. Aus DIN 38402-60:2013-12 [212] und DIN ISO 11352-2013:03 [213] berechnet sich eine erweiterte kombinierte Messunsicherheit von 3,0 % für Al, 3,2% für Cr und 2,2% für Fe. Diese weichen von den angegebenen Unsicherheiten in Kapitel 5.2.2. ab, da eine jährlich Neuberechnung stattfindet.

Element (Masse- prozent)	Legierung #17		Legierung #22		Legierung #32		Legierung #37	
	Nom.	OES	Nom.	OES	Nom.	OES	Nom.	OES
Al	16,5	16,3±0,5	14,0	13,7±0,4	28,8	28,6±0,9	25,7	25,3±0,8
Cr	5,5	5,4±0,2	16,2	16,1±0,5	24,7	24,8±0,8	30,2	30,2±1,0
Fe	78,0	77,5±1,7	69,7	69,3±1,5	46,4	45,8±1,0	44,1	43,8±1,0
Summe	100	99,2	100 ^a	99,1	100 ^a	99,2	100	99,3

^a Wird die zweite Nachkommastelle berücksichtigt ergibt sich in Summe 100%

Die gemessenen Konzentrationen mittels ICP–OES zeigen überwiegend geringe Abweichungen zur nominellen Konzentration (Tabelle 6.2). Ausnahmen stellen Legierungen #39 und #46 dar, die sich allerdings nur geringfügig außerhalb des Vertrauensintervalls befinden, welches durch die Messunsicherheit vorgegeben wird. Demnach sind die tatsächlichen Probenzusammensetzungen in adäquater Übereinstimmung zu den nominellen Zusammensetzungen. Die mit der THGE (TC 600) detektierten nicht-metallischen Anteile belaufen sich bei stichprobenartigen Kontrollen auf maximal 340 ppm Sauerstoff und 100 ppm Stickstoff.

6.2.1 As-cast Proben für Gleichgewichtsglühungen

Die Legierungen #9 – 15 werden vor den Gleichgewichtsglühungen im as-cast Zustand untersucht und die Ergebnisse in diesem Kapitel ausgeführt. Aus der Kombination von Röntgen-Pulverdiffraktometrie und REM/EDS-Studien können Rückschlüsse auf die vorhandenen Phasen gezogen werden. Phasenumwandlungen der Proben werden mit der DSC 404 C detektiert.

Bei der Temperaturkalibrierung der DSC 404 C fällt auf, dass der Ni-Schmelzpunkt scheinbar stark vom Sauerstoffpartialdruck abhängt (Abbildung 6.3 (a)). In der ersten Messung (Draht – ohne OTS) konnte ein deutlich tieferer Schmelzpunkt im Vergleich zum Literaturwert festgestellt werden ($\Delta T = 13$ K). Der vermeintlich deutlich tiefere Schmelzpunkt kann auf das Eutektikum zurückgeführt werden, welches sich aus dem Ni–O Phasendiagramm ergibt (Abbildung 6.3 (b)). Daraufhin wird die Messung unter Zuhilfenahme eines OTS-Systems wiederholt (Draht – mit OTS). Damit ergibt sich eine Abweichung von lediglich 1 K zwischen Mess- und Literaturwert. Zusätzlich anzumerken ist, dass mit einem Draht als Probengeometrie kein idealtypischer Wärmeeffekt aufgezeichnet werden konnte, mit einer kugelförmigen Probe hingegen schon (Abbildung 6.3 (a)). Die Probenform hat in diesem Fall keinen Einfluss auf den Schmelzpunkt, wohl aber der sich in Ni lösende Restsauerstoff.

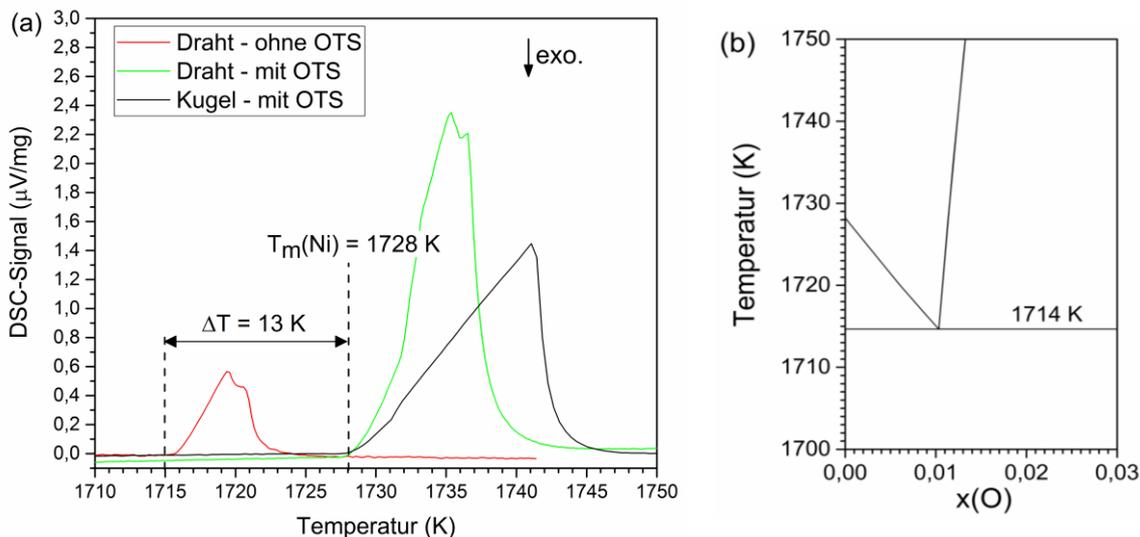


Abbildung 6.3: Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Temperaturkalibrierung mit Ni. (a) Ausbildung von Wärmeeffekten unter verschiedenen Messbedingungen und (b) Ni-reicher Ausschnitt des Ni–O Phasendiagramms, gerechnet mit einer Datenbank von L. Kjellqvist³.

Das Ergebnis der Temperaturkalibrierung, wenn das OTS-System bei der Ni-Messung benutzt wird, ist in Abbildung 6.4 gezeigt. Bei den angegebenen Messunsicherheiten handelt es sich um erweiterte Standardmessunsicherheiten einer Typ A–Auswertung. Mit der Korrekturfunktion lässt sich eine Genauigkeit von ± 1 K zwischen den gemessenen Werten und der Kalibrierfunktion erzielen.

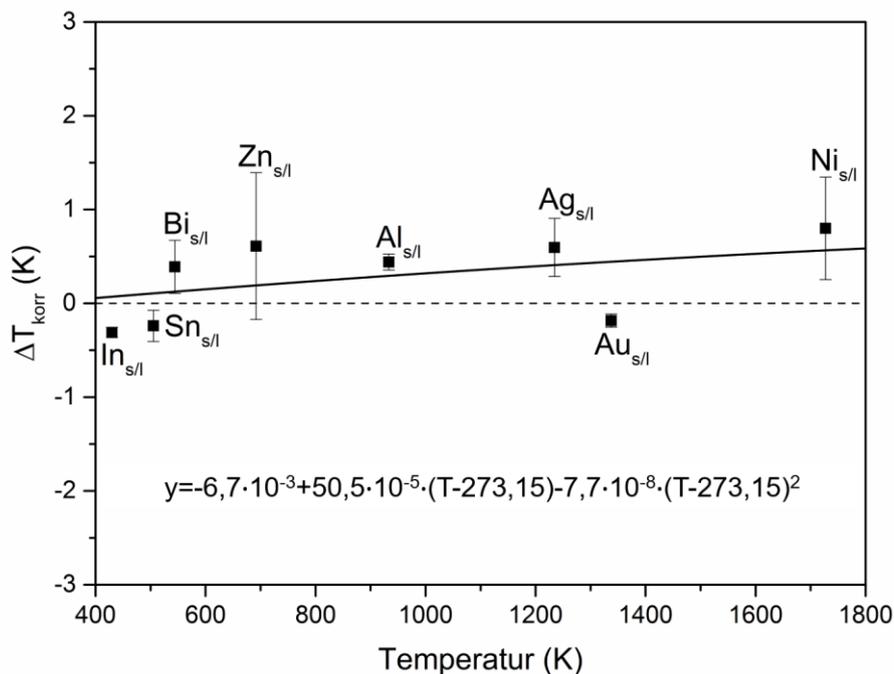


Abbildung 6.4: Temperaturkalibrierung für die DSC 404 C bei einer Heizrate von 10 K/min mit Al₂O₃-Tiegeln und -Deckeln.

³ Übermittelt im Rahmen eines privaten Austauschs

Ergebnisse der thermischen Analyse von Legierungen mit einem konstanten Al-Gehalt von 52,5 At.% (Legierung #9 – 12) sind in Abbildung 6.5 veranschaulicht. Sich wiederholende Festphasenreaktionen werden durchnummeriert sowie Solidus- und Liquidustemperaturen markiert. Um einen Einfluss vom Sauerstoffpartialdruck auszuschließen, wird die Umwandlungstemperatur für jede Probe einmal mit und einmal ohne OTS-System bestimmt (gemessener Sauerstoffpartialdruck mit OTS-System: $< 10^{-13}$ bar und ohne OTS-System: $< 2 \cdot 10^{-5}$ bar). Eine systematische Beeinflussung der Umwandlungstemperatur durch den Sauerstoffpartialdruck, wie bei Ni der Fall (Abbildung 6.3), konnte bei den Versuchen nicht festgestellt werden.

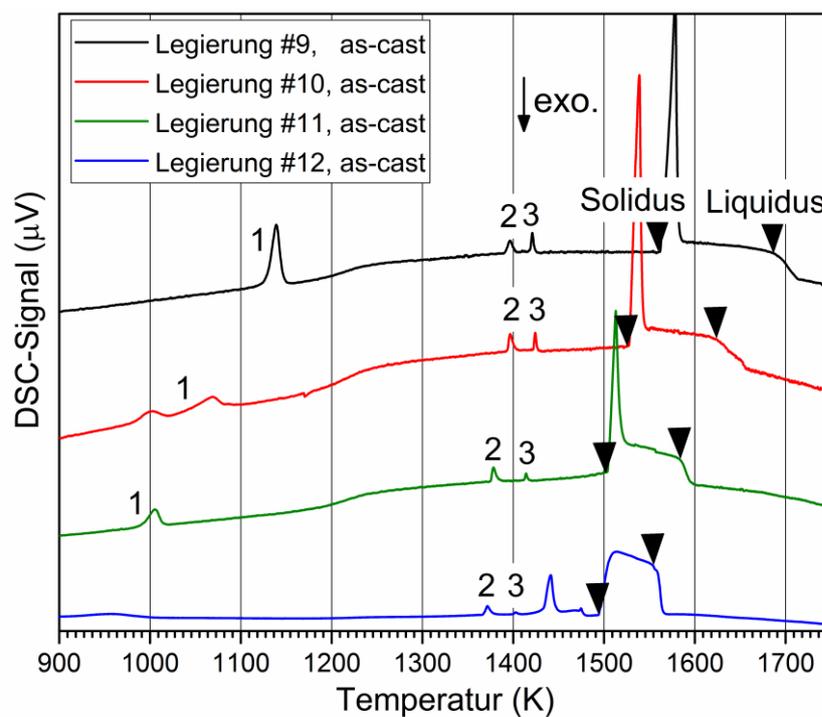


Abbildung 6.5: DSC-Heizkurven für Legierungen $\text{Al}_{52.5}\text{Cr}_{47.5-x}\text{Fe}_x$ mit $x = 5, 15, 25$ und 35 At.% Fe (Legierung #9 – 12), reproduziert von [4].

Neben den Temperaturen von Phasenumwandlungen, unter anderem für die Legierungen #9 – 12 (Abbildung 6.5), sind die Ergebnisse von ICP-OES, REM/EDS und Röntgenographie in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Hierbei ist anzumerken, dass es sich bei den angegebenen „Fehlern“ der thermischen Analyse nicht um eine klassische Typ A-Auswertung handelt, sondern die Unsicherheiten von lediglich zwei Messungen abgeschätzt werden. Die angegebene Primärphase wurde von der Gefügemorphologie und röntgenographischen Ergebnissen abgeleitet. Auch wenn die Proben #9 – 15 das festgelegte 0,6 Masseprozent-Limit nach dem Herstellungsprozess nicht überschritten haben, wird die chemische Zusammensetzung mittels ICP-OES verifiziert (Tabelle 6.3).

Die nominellen Zusammensetzungen befinden sich innerhalb der Messunsicherheit von ICP-OES.

Tabelle 6.3: Zusammenfassung der Untersuchung von Proben #9 – 15 im as-cast Zustand, reproduziert von [4].

Legierung #	Nominelle Zusammensetzung / Gemessen mit ICP-OES			Primärphasen (SEM/EDS+XRD)	Phasenumwandlungstemperaturen DSC 404 C (K)					
	Al (At.%)	Cr (At.%)	Fe (At.%)		Festphasenumwandlungen				Solidus	Liquidus (Aufheizen/Abkühlen)
					Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Unbekannt		
9	52,5/ 52,5±1,6	42,5/ 42,0±1,4	5,0/ 5,1±0,1	-	1121±2	1390±2	1419±2	-	1561±3	1698±3/ 1695±2
10	52,5/ 53,2±1,6	32,5/ 31,7±1,0	15,0/ 15,1±0,3	-	1041±9	1392±2	1422±2	990±13	1526±3	1646±10/ 1637±2
11	52,5/ 52,6±1,6	22,5/ 22,5±0,7	25,0/ 24,9±0,6	A2	984±2	1375±2	1412±2	-	1503±2	1584±4/ 1582±2
12	52,5/ 52,5±1,6	12,5/ 12,5±0,4	35,0/ 35,0±0,8	A2/B2	-	1366±2	1401±2	1430±9, 1474±2	1494±2	1558±2/ 1550±2
13	70,0/ 69,9±2,1	17,0/ 17,1±0,5	13,0/ 13,0±0,3	$\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$	-	-	-	-	1356±2	1443±3/ 1435±2
14	66,0/ 66,2±2,0	12,0/ 11,9±0,4	22,0/ 21,8±0,5	$\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$	-	-	-	-	1385±2	1439±2/ 1430±2
15	66,0/ 66,2±2,0	6,0/ 5,9±0,2	28,0/ 27,9±0,6	Al_5Fe_2	-	-	-	1362±2	1403±2	1437±2/ 1425±2

Zur Aufklärung von beobachteten Wärmeeffekten in Legierungen #9 – 12 wird das akzeptierte binäre Al–Cr System [79] aus Kapitel 4.2.1 herangezogen (Abbildung 4.3). Über den systematischen Abgleich von Reaktionen bei $\text{Al}_{52,5}\text{Cr}_{47,5}$ können Rückschlüsse auf mögliche Phasenumwandlungen im ternären System gezogen werden. Die Wärmeeffekte Nr. 1 und Nr. 3 aus Tabelle 6.3 korrelieren direkt mit dem binären Al–Cr System [79]. Reaktion Nr.1 stellt eine Umwandlung von $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5 + \text{A2} \leftrightarrow \alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5 + \text{A2} + \text{AlCr}_2$ dar und Nr. 3 die Transformation von $\text{Al}_8\text{M}_5 + \text{A2} \leftrightarrow \gamma\text{Al}_8\text{Cr}_5 + \text{A2}$. Der Wärmeeffekt Nr. 2 kann mit der bereits in Kapitel 4.2.1 diskutierten Umwandlung [99, 100] zwischen der Hochtemperaturphase Al_8M_5 und der Tieftemperaturphase $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ in Verbindung gebracht werden. Gemäß des akzeptierten Phasendiagramms von Witusiewicz et al. [79] entspräche der Wärmeeffekt Nr. 2 der folgenden Reaktion: $\gamma\text{Al}_8\text{Cr}_5 + \text{A2} \leftrightarrow \alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5 + \text{A2}$. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit (Tabelle 6.3) setzt sich die Reaktion Nr. 2 auch ins ternäre Al–Cr–Fe System fort.

Da keine Vorabhomogenisierung der Proben durchgeführt wurde, wird Legierung #9 für 2 h unterhalb der zu erwarteten Umwandlung Nr. 1 in der DSC wärmebehandelt. Anschließend wird über die Phasentransformation Nr. 1 aufgeheizt und mehrmals über die Umwandlung „gependelt“. Dies führt zu keiner signifikanten Beeinflussung der Umwandlungstemperatur, womit bewiesen ist, dass reversible Gleichgewichtsumwandlung gemessen werden.

Hinweise auf einen A2/B2-Ordnungsumwandlung sind in Legierung #12 zu finden. Werden die Messwerte aus dem nachfolgenden Kapitel 6.2.2 (Abbildung 6.8) hin zur Zusammen-

setzung von Legierung #12 ($\text{Al}_{52.5}\text{Cr}_{12.5}\text{Fe}_{35}$) extrapoliert, kann der λ -förmige Wärmeeffekt bei 1474 K mit der Ordnungsumwandlung in Verbindung gebracht werden. Dennoch bleiben zwei Wärmeeffekte aus Tabelle 6.3 unaufgeklärt.

6.2.2 Ordnungsübergang

Wie bereits beschrieben dienen die Legierungen #16 – 37 der Studie von A2/B2-Umwandlungstemperaturen im ternären System. Identifiziert wird die Umwandlung vorrangig mittels DSC, aber auch Dilatometrie kommt zum Einsatz.

Neben der bereits diskutierten chemischen Zusammensetzung zu Beginn des Kapitels 6.2 wird das Gefüge sowie die Kristallstruktur an zwei Proben untersucht. Die Schlibfbilder zeigen homogene Bereiche mit geringfügigen Grauwertunterschieden, die vermutlich auf Orientierungseffekte zurückzuführen sind (Abbildung 6.6). Röntgenographische Untersuchungen an Schlibfen mit dem Gerät PAD II zeigen Reflexe, die auf die krz Struktur (A2) oder deren Überstrukturen (B2 oder D0_3) schließen lassen (Abbildung 6.6). Zwar kann zwischen diesen nicht unterschieden werden, jedoch können andere intermetallische oder oxidische Phasen kategorisch ausgeschlossen werden, da alle Reflexe der A2- oder B2-Struktur zuzuordnen sind.

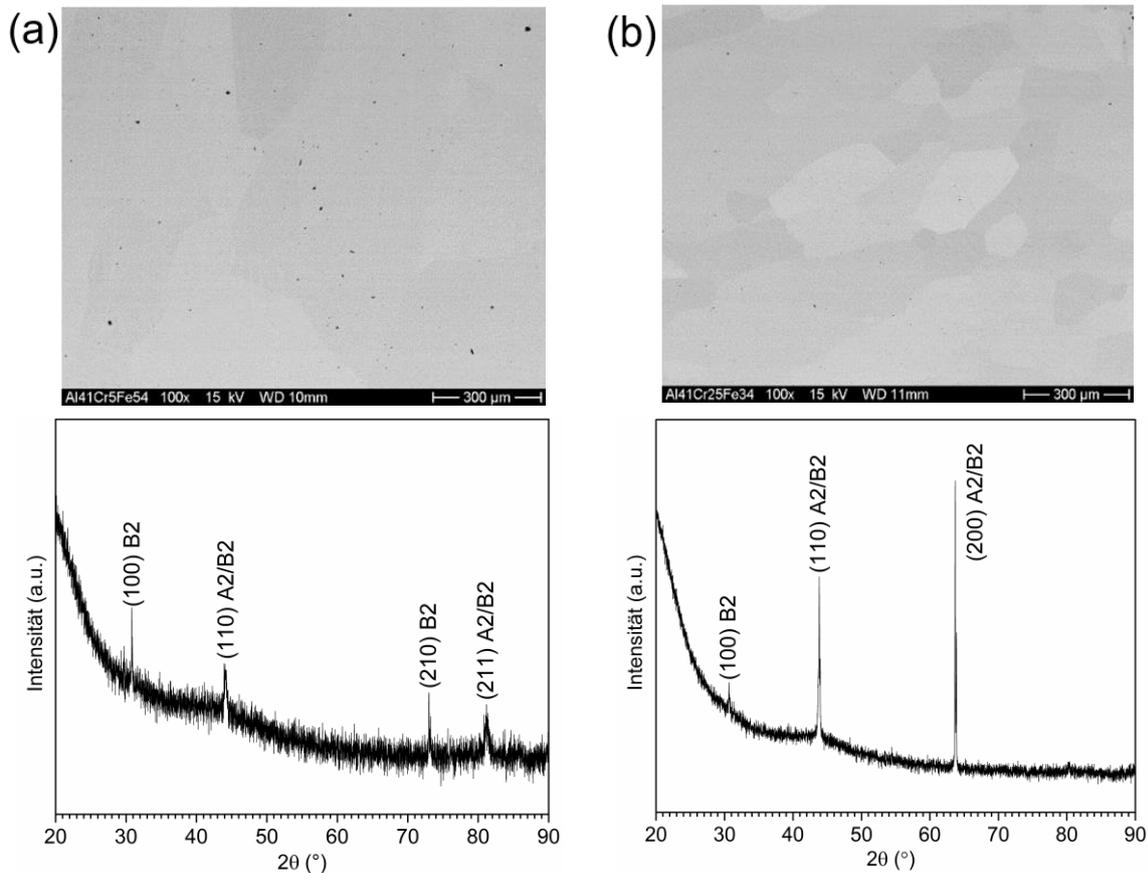


Abbildung 6.6: Stichtprobenartige Gefügeuntersuchung in Form von REM und Röntgen-Pulverdiffraktometrie an (a) Legierung #20 und (b) Legierung #37.

Der Erforschung von A2/B2-Umwandlungstemperaturen im ternären System wird eine Referenzmessung mit einer binären AlFe-Probe (Legierung #8) vorangeschaltet. Wie in Tabelle 6.4 ersichtlich, liegen die mit der DSC 404 C ermittelten Werte nahezu perfekt zwischen den Messpunkten von Stein und Palm [229]. Damit konnte die Genauigkeit der Messung verifiziert und bewiesen werden: die Umwandlung zweiter Ordnung ist reproduzierbar und im Einklang mit der Literatur.

Tabelle 6.4: Vergleich von gemessenen Umwandlungstemperaturen der binären $Al_{41}Fe_{59}$ Referenzprobe (Legierung #8) mit der vorhandenen Literatur [229].

Legierung	Umwandlungstemperatur (K)			Quelle
	A2/B2	Solidus	Liquidus	
$Al_{40}Fe_{60}$	1560 ± 2	1642 ± 2	1682 ± 2	Stein und Palm, 2007 [229]
#8 $Al_{41}Fe_{59}$	1568 ± 2	1635 ± 2	1677 ± 3	Diese Arbeit
$Al_{42}Fe_{58}$	1579 ± 2	1627 ± 2	1669 ± 2	Stein und Palm, 2007 [229]

Anknüpfend an die binäre Referenzmessung werden erste ternäre Legierungen bei einer konstanten Al-Konzentration von 41 At.% mit der DSC 404 C vermessen. Anhand Abbildung 6.7 ist ersichtlich, dass die Umwandlungstemperaturen mit steigendem Cr- und konstantem Al-Gehalt zu tieferen Temperaturen verschoben werden. Daneben nimmt auch

die Effektstärke ab, was dazu führt, dass für Probe #37 mit 25 At.% Cr kein Effekt mehr detektierbar ist.

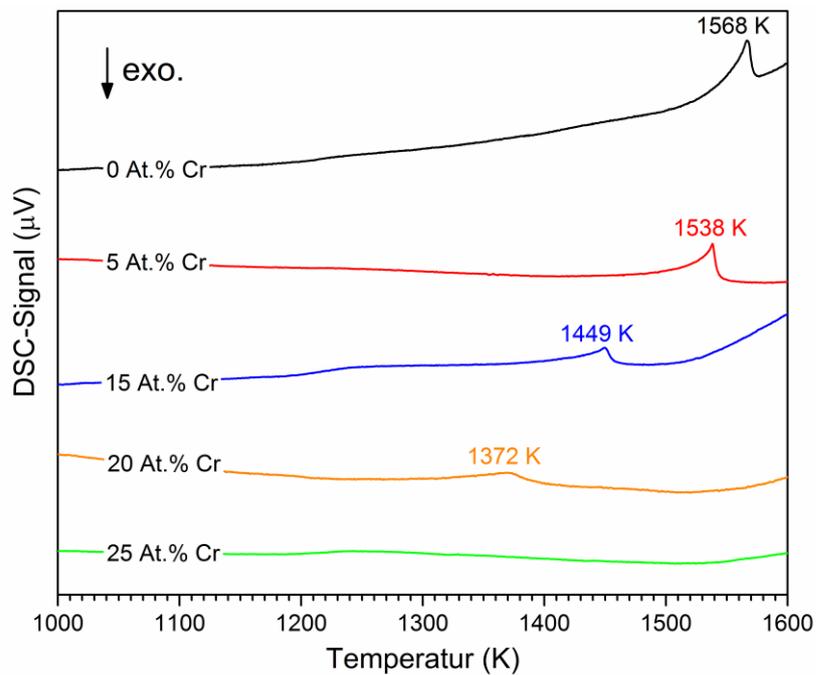


Abbildung 6.7: DSC-Signale für die Legierungen $Al_{41}Cr_yFe_{59-y}$ mit $y = 0, 5, 15, 20$ und 25 At.% Cr (Legierung #8, 20, 26, 31 und 37), reproduziert von [4]. Am Maximum des Wärmeeffektes wird die Temperatur der A2/B2-Umwandlung zweiter Ordnung abgelesen.

Insgesamt dienen mehr als 20 ternäre Proben der Aufklärung von A2/B2-Ordnungsumwandlungen. Unter Berücksichtigung aller thermischer Analyseergebnisse kann Abbildung 6.8 konstruiert werden. Die Stabilisierung des krz-Mischkristalls (A2-Struktur), wie bei Legierungen mit 41 At.% Al und steigendem Cr-Gehalt festgestellt (Abbildung 6.7), bestätigt sich ebenso für Legierungen mit anderen Al/Fe-Verhältnissen. Die B2/D0₃-Umwandlungstemperaturen bleiben hingegen mit zunehmendem Cr-Gehalt nahezu konstant (Abbildung 6.8).

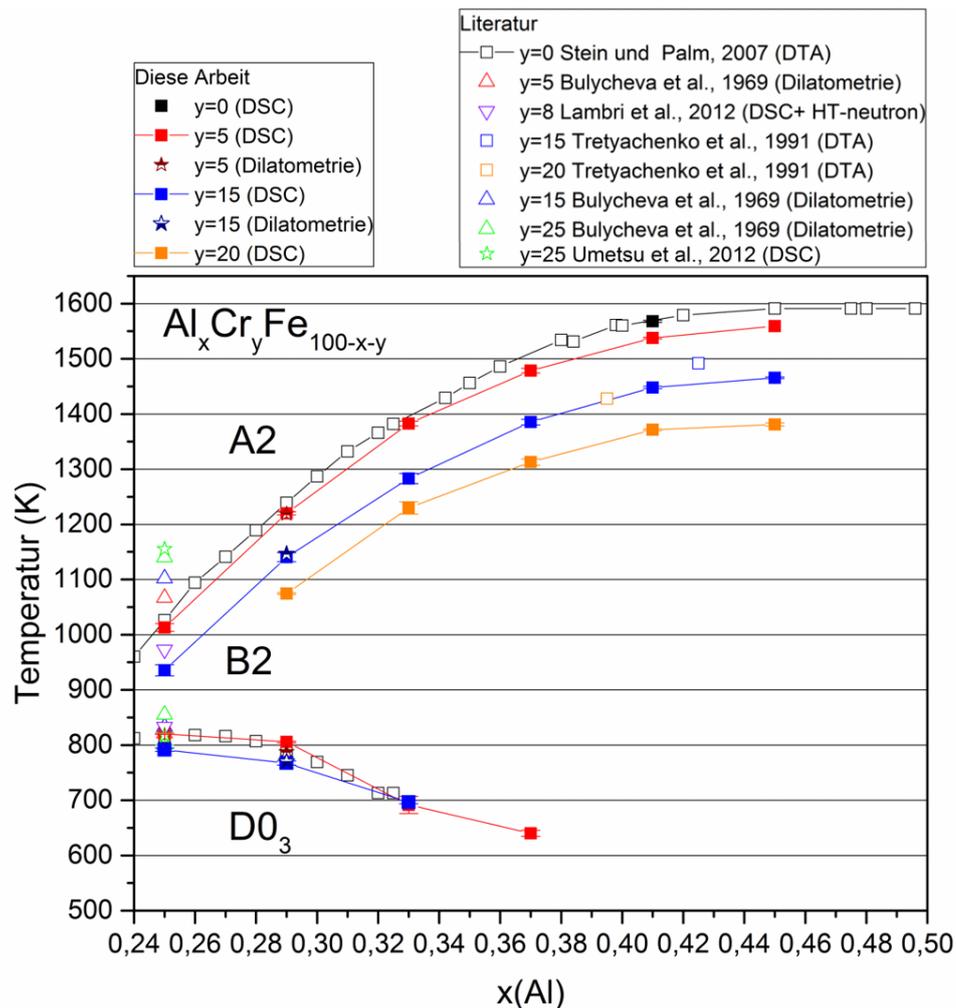


Abbildung 6.8: Vergleich von gemessenen Umwandlungstemperaturen (DSC und Dilatometrie) [4] mit Literaturwerten [173, 190, 191, 193, 195, 229]. Die eingezeichneten Linien dienen der optischen Führung.

Indem jede Probe einmal mit und einmal ohne OTS-System gemessen wird, kann eine Beeinflussung der Umwandlungstemperatur durch den Sauerstoffpartialdruck ausgeschlossen werden. Zur Sicherstellung der Reproduzierbarkeit werden von einigen Legierungen jeweils zwei Proben vermessen. Hieraus ergibt sich zusammen mit den Wiederholungsmessungen die in Abbildung 6.8 als Fehlerbalken angegebene erweiterte Standardmessunsicherheit von bis zu 15 K. Ergänzend zur thermischen Analyse mittels DSC wird Legierung #17 und #23 zusätzlich mittels Dilatometrie vermessen. Die beobachteten Abweichungen zwischen DSC und unkalibriertem Dilatometer beläuft sich für die A2/B2-Umwandlung auf weniger als 10 K. Somit können die DSC-Ergebnisse mit einem unabhängigen Messprinzip reproduziert werden.

Wie in Abbildung 6.8 zu erkennen ist, stehen die gemessenen Werte im Widerspruch zu Untersuchungen der A2/B2-Umwandlungstemperatur von Bulycheva et al. [190, 191] und Umetsu et al. [193] für Legierungen mit 25 At.% Al. Demgegenüber stehen Daten von

Tretyachenko et al. [173] und Lambri et al. [195], die die in dieser Arbeit beobachtete Systematik des Umwandlungstemperatur-Abfalls mit steigendem Cr-Gehalt unterstreichen. Aus Abbildung 6.8 ist ersichtlich, dass in der zitierten Literatur nur einzelne Legierungen bei bestimmten Konzentrationen untersucht wurden. Hier findet hingegen eine kontinuierliche Variation des Cr-Gehaltes, ausgehend vom Al–Fe System statt. Des Weiteren werden Proben mehrmals gemessen, zwei Proben für selbige Zusammensetzungen benutzt sowie unterschiedliche Methoden verwendet. Da sich ausgehend vom binären Al–Fe System außerdem die A2/B2-Umwandlung systematisch ins ternäre Al–Cr–Fe System fortsetzt, spricht vieles für die Richtigkeit des festgestellten Verlaufs.

6.2.3 Solidus- und Liquidustemperaturen

Alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten ternären Legierungen #9 – 47, werden mittels thermischer Analyse (Dilatometrie, DSC oder DTA) charakterisiert. Die über DSC gemessenen Umwandlungen von Legierungen #9 – 15 sind bereits in Kapitel 6.2.1 eingehend diskutiert worden. Bei den Legierungen #16 – 37 werden neben den mit DSC und Dilatometrie gemessenen A2/B2-Umwandlungstemperaturen (Kapitel 6.2.2) auch Solidus- und Liquidustemperaturen bestimmt. Für die Untersuchung der Cr-reichen Ecke des Gibbs'schen Phasendreiecks werden zehn Legierungen #38 – 47 hergestellt. Mittels DTA ist der Hochtemperaturbereich dieser Legierungen zugänglich, wodurch Solidus- und Liquidustemperaturen messbar sind.

In Abbildung 6.9 ist das Ergebnis der Temperaturkalibrierung der DTA–24 zu sehen. Die angepasste Kalibrierfunktion kann die verwendeten Phasenumwandlungen mit einer Genauigkeit von ± 10 K wiedergeben. Bei den angegebenen Messunsicherheiten in Abbildung 6.9 handelt es sich um erweiterte Standardmessunsicherheiten $U(x)$ einer Typ A–Auswertung.

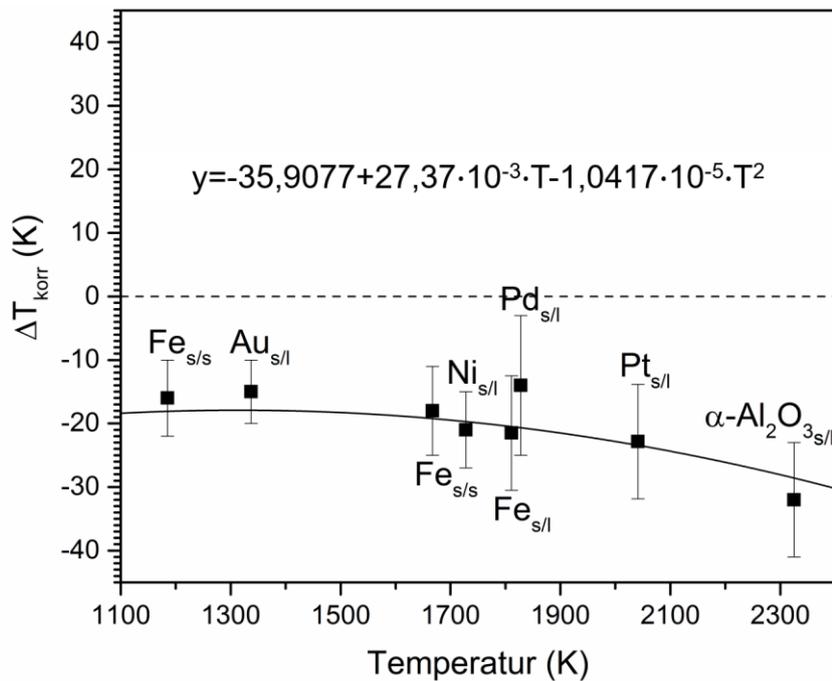


Abbildung 6.9: Temperaturkalibrierung der DTA-24 mit Tiegeln und Deckeln aus Wolfram sowie Al_2O_3 -Pulverschüttung. Die Temperaturen werden im Aufheizsegment bei einer Heizrate von 10 K/min und konstantem He-Fluss (99,999 Vol.%) ermittelt.

In Abbildung 6.10 sind beispielhaft drei DTA-Messkurven von Legierungen mit konstantem Cr-Gehalt (60 At.%) bei hohen Temperaturen gezeigt. Die detektierten Solidus- und Liquiduspunkte sind darin eingetragen. Mit 10^{-16} bar ist der ermittelte Sauerstoffpartialdruck bei Temperaturen oberhalb von 1773 K äußerst gering. Trotz massivem Wolframdeckel wurde ein Masseverlust der Proben von bis zu 6 % nachgewiesen, wenn Messungen über 1900 K stattfanden. Der angesprochene Gewichtsverlust führt zur Irreversibilität der Phasenumwandlungstemperatur. Daher findet nur der erste Aufheizzyklus bei der Temperatur-Auswertung Berücksichtigung. Um diesen Verlust an Wiederholpräzision auszugleichen, werden bei Messungen oberhalb von 1900 K jeweils zwei Proben pro Legierung vermessen. Die daraus ermittelte Unsicherheit $U(x)$ ist deutlich geringer als die Temperaturdiskrepanz zwischen Kalibrierfunktion und gemessener Umwandlungstemperatur von Kalibriermaterialien. Daher muss für DTA-Messungen pauschal eine erweiterte kombinierte Messunsicherheit $U_k(y)$ von ± 20 K angenommen werden.

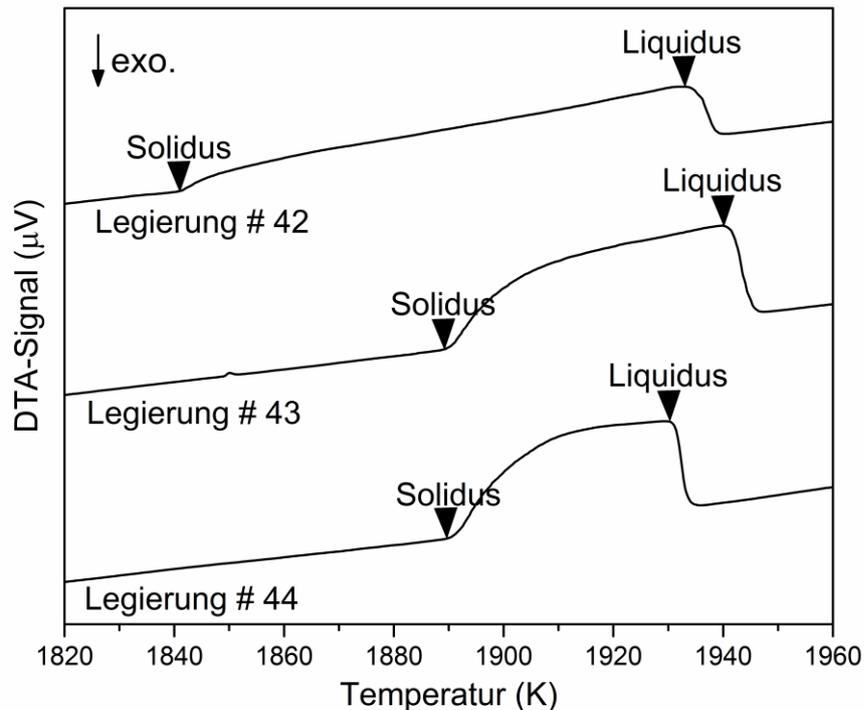


Abbildung 6.10: DTA–24 Messungen an Legierung #42 – 44 mit Tiegeln und Deckeln aus Wolfram sowie Al_2O_3 -Pulverschüttung. Die Temperaturen werden im Aufheizsegment bei einer Heizrate von 10 K/min und konstantem He-Fluss (99,999 Vol.%) ermittelt, reproduziert von [4]. Die identifizierten Solidus- und Liquidustemperaturen sind eingezeichnet.

Zur Bestimmung von Solidus-/Liquidus-Umwandlungstemperaturen unterhalb von 1773 K wird die DSC 404 C verwendet. Weder in DSC- noch in den DTA-Messungen unterhalb von 1900 K konnte ein Masseverlust größer 1,5 % festgestellt werden. Da dieser nahezu vernachlässigbar ist, werden für Untersuchungen unterhalb von 1900 K die ersten beiden Messzyklen ausgewertet.

Zur Verifizierung der DTA-Ergebnisse werden vier Legierungen #16, 22, 33 und 34 mittels DSC und DTA gemessen. Eine maximale Abweichung von ± 9 K konnte festgestellt werden, was innerhalb der angesetzten erweiterten kombinierten Messunsicherheit $U_k(y)$ der DTA–24 liegt. Eine detaillierte Auflistung aller thermischen Analyseergebnisse ist im Anhang (Anhang: A7) zu finden. Graphisch veranschaulicht werden können nahezu alle Messwerte durch Abbildung 6.11. Die gemessenen Solidus- und Liquidustemperaturen von Legierungen #8 – 12 und #16 – 47 (Anhang: A7) werden interpoliert und daraus isotherme Linien konstruiert. Bei den durchgezogenen Linien in Abbildung 6.11 handelt es sich um Liquiduslinien in 100 K Schritten, bei den gestrichelten um Soliduslinien, wobei nur Werte aus Aufheizsegmenten Berücksichtigung finden. Im gezeigten Ausschnitt liegen ausschließlich Phasen mit A2- und B2-Struktur als Primärphase vor. Monovariante Linien treten deshalb in Abbildung 6.11 nicht auf.

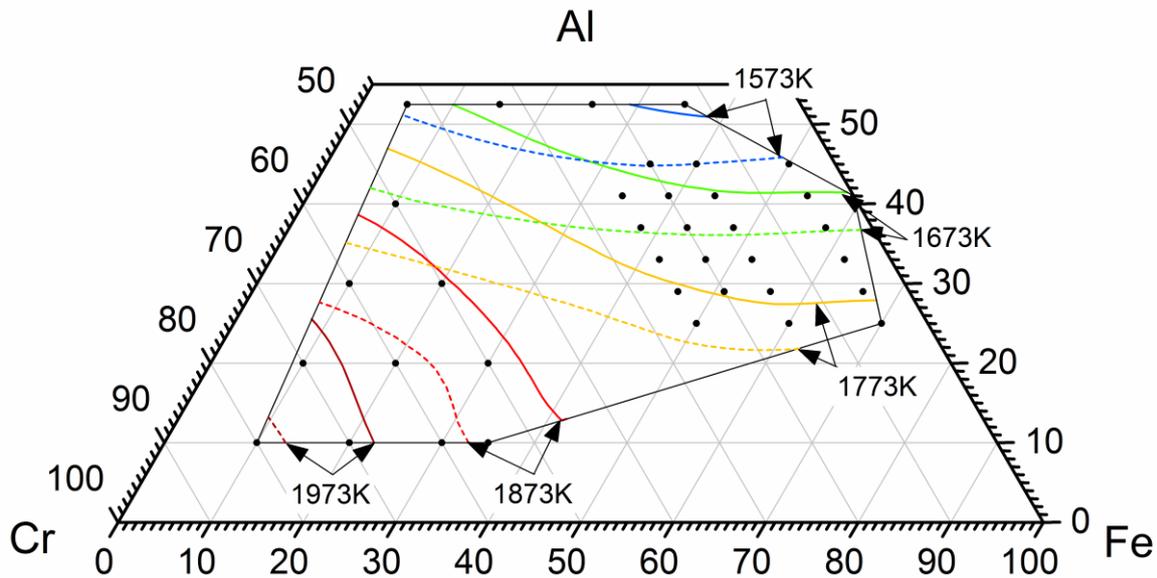


Abbildung 6.11: Isotherme Konturlinien, die aus der thermischen Analyse von ternären Legierungen (#8 – 12 und #16 – 47) abgeleitet sind [4]. Sowohl Liquidus- (durchgezogene Linie) als auch Solidus-Konturlinien (gestrichelte Linie) sind bei 1573, 1673, 1773, 1873 und 1973 K dargestellt.

Abbildung 6.12 zeigt einen Vergleich zwischen gemessenen Liquidustemperaturen von dieser Arbeit (repräsentiert durch Konturlinien in 20 K Schritten) sowie Literaturwerten. Die DTA-Daten von Tretyachenko et al. [173] zeigen eine akzeptable Übereinstimmung mit Werten von dieser Arbeit, wohingegen die Messwerte von Kornilov [168] für Al-Gehalte < 35 At.% tendenziell zu geringeren Temperaturen verschoben sind und für Al-Gehalte > 35 At.% zu höheren. Messwerte von Kozheurov et al. [174, 175] fügen sich mit Ausnahme eines Ausreißers bei 1830 K mäßig gut in die Ergebnisse dieser Arbeit ein, sind aber überwiegend zu leicht höheren Temperaturen verschoben. Eine generelle, systematische Verschiebung zwischen Literaturwerten und Daten aus dieser Arbeit kann aus Abbildung 6.12 nicht abgeleitet werden.

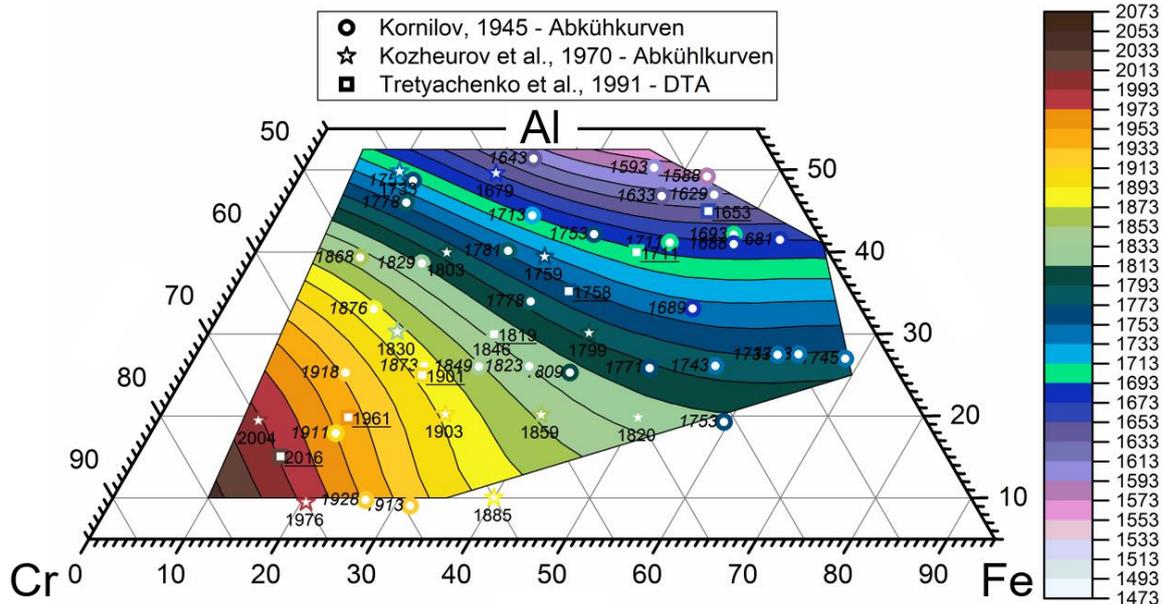


Abbildung 6.12: Interpolierte Liquidus-Konturlinien in 20 K Schritten, basierend auf Daten von dieser Arbeit (Legierungen #8 – 12 und #16 – 47). Als Vergleich dienen farbkodierte relevante Literaturdaten [168, 173–175]. Aus Darstellungsgründen ist das Diagramm von 45 – 95 At.% Cr, 0 – 95 At.% Fe und von 5 – 55 At.% Al skaliert.

6.2.4 Gleichgewichtsgeglühte Proben

Die in Kapitel 6.2.1 diskutierten Legierungen im as-cast Zustand werden nun jeweils bei bis zu vier verschiedenen Temperaturen geglüht und abgeschreckt. Anschließend wird die Zusammensetzung der abgeschreckten Phasen ortsaufgelöst mittels EPMA/WDS vermessen. Im Anhang (Anhang: A8) sind diese Ergebnisse quantitativ für alle nominellen Zusammensetzungen und Wärmebehandlungszeiten tabelliert. Unter Berücksichtigung der jeweils gemessenen Zusammensetzung und bereits vorhandenen Literaturinformationen [112, 165, 176, 205], können Vermutungen über die beteiligten Phasengleichgewichte angestellt werden. Eine experimentelle Verifizierung mittels Röntgenographie bleibt dennoch unerlässlich.

In Röntgenbeugungsexperimenten von Legierung #11 und #12 treten neben A2-Reflexen auch (100)- und (111)-Reflexe auf. Die genannten Reflexe sind der B2-Struktur zuzuordnen. Wie bereits kurz angesprochen ist mittels Röntgenographie schlecht zwischen A2 und B2 zu unterscheiden, da die krz Phase mit A2-Struktur nicht abgeschreckt werden kann. Daher wird im Folgenden neben B2 stets auch A2 angegeben. In Abbildung 6.13 sind Ergebnisse von Gefügeuntersuchungen dargestellt. Abbildung 6.13 (a) – (d) zeigt Schlibilder von Proben mit 52,5 At.% Al, die von 973 K abgeschreckt wurden. In Abbildung 6.13 (e) sind die dazu korrespondierenden Diffraktogramme dargestellt. Legierung #9 mit 5 At.% Fe (Abbildung 6.13 (a)) und Legierung #10 mit 15 At.% Fe (Abbildung 6.13 (b))

zeigen das gleiche heterogene Gefüge. Mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie können jeweils die Phasen $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ und AlCr_2 identifiziert werden (Abbildung 6.13 (e)). Mit zunehmendem Fe-Gehalt ist eine Verschiebung der $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ -Reflexlagen zu größeren 2θ -Werten festzustellen. Beispielsweise kann dies in Abbildung 6.13 (e) anhand der Reflexe bei einem Winkel von 14° oder 24° beobachtet werden. Erklären lässt sich dieser Effekt durch die vermehrte Lösung von Fe-Atomen in der $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ -Phase. Bei Legierung #11 (25 At.% Fe, Abbildung 6.13 (c)) deuten die REM-Bilder auf ein Dreiphasengleichgewicht hin. Legierung #12 (35 At.% Fe, Abbildung 6.13 (d)) scheint erneut zweiphasig vorzuliegen. Die ermittelten Röntgen-Diffraktogrammen offenbaren ein Gleichgewicht zwischen $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5+\text{A2/B2}$ für Legierung #12 und das Dreiphasengleichgewicht $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5+\text{AlCr}_2+\text{A2/B2}$ für Legierung #11 (Abbildung 6.13 (e)). Durch diese Ergebnisse in Kombination mit EPMA/WDS-Messungen lässt sich die Löslichkeit von Fe in der AlCr_2 -Phase bei 973 K auf etwa 22 At.% festlegen. Die beobachtete erweiterte Standardmessunsicherheit $U(x)$ von EPMA/WDS-Punktmessungen (Typ A–Auswertung) ist üblicherweise geringer als $\pm 0,3$ At.% (Anhang: A8). Für die zuvor diskutierten Phasengleichgewichte treten deutlich größere Messunsicherheiten auf. Dies ist auf das feindisperse Gefüge (ersichtlich in Abbildung 6.13 (a) – (c)) und die damit einhergehende größere Messwertstreuung zurückzuführen. Die gemessenen Konzentrationen für Legierungen #9, #10 und #11, die bei 973 K gegläht wurden, dienen daher nur als Richtwerte. Dennoch deuten auch Literaturquellen auf eine beachtliche Löslichkeit von Fe in AlCr_2 hin. Palm [176] beobachtete eine zweiphasiges $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5+\text{AlCr}_2$ Gefüge an luftabgekühlten Legierungen mit Fe-Konzentrationen von bis zu 18,5 At.% und zu den Legierungen #9 – 12 vergleichbaren Al-Konzentrationen. Untersuchungen von Kallel [185] ergeben, dass bis zu 17 At.% Fe in der AlCr_2 -Phase gelöst werden kann. Phasenrein liegt die AlCr_2 -Phase auch in den partiellen isothermen Schnitten von Chubb et al. [170] bei einer Zusammensetzung von $\text{Al}_{39}\text{Cr}_{50}\text{Fe}_{11}$ vor. Abgeschreckt wurden die Proben dazu von den folgenden Temperaturen: 873, 923, 973 und 1023 K [170]. Die aufgeführten Literaturstudien [170, 176, 185] untermauern demzufolge die gemessene Löslichkeit von Fe in AlCr_2 .

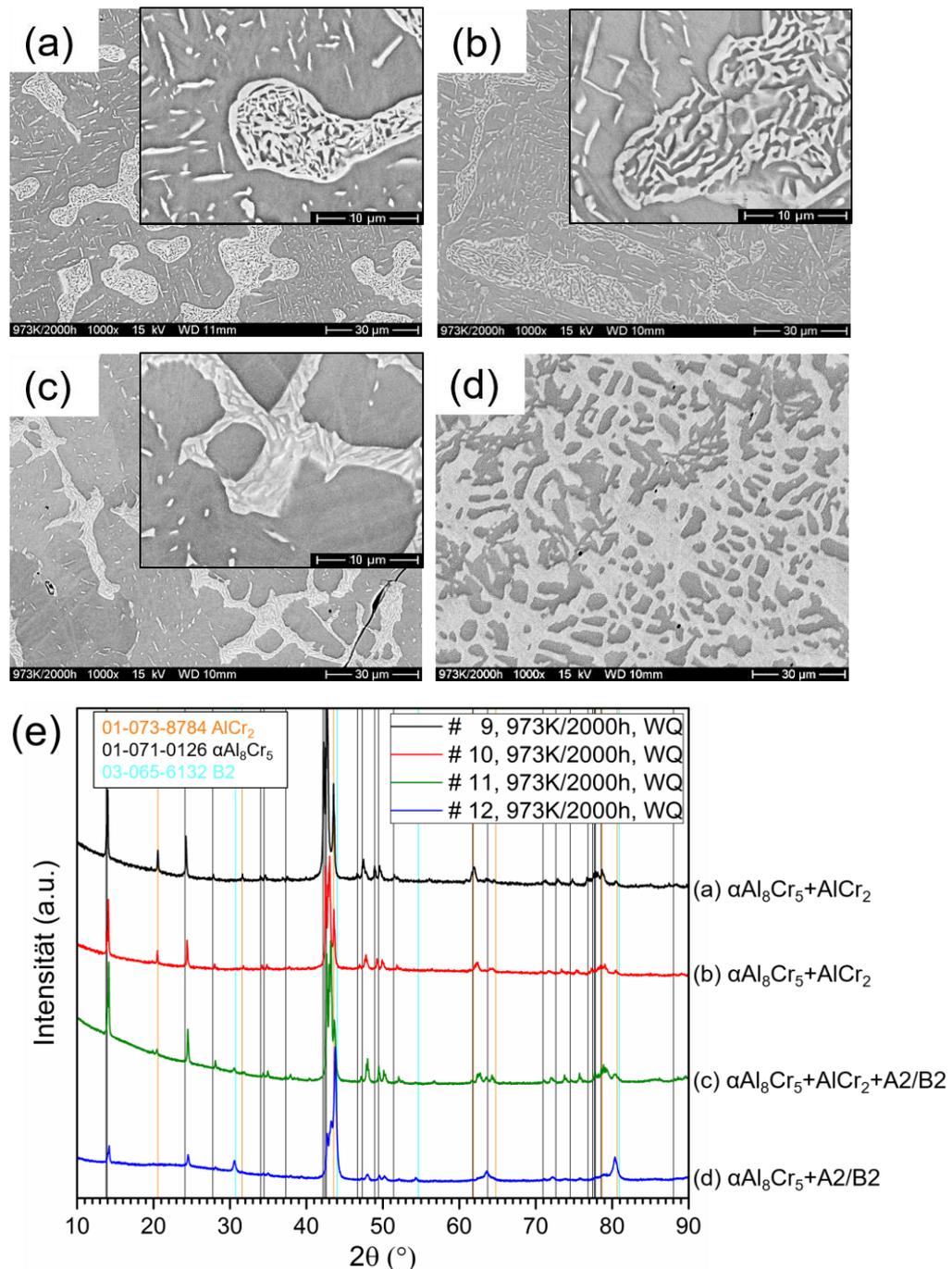


Abbildung 6.13: Gefügeuntersuchungen an abgeschreckten Legierungen (WQ) nach einer Wärmebehandlung von 2000 h bei 973 K, reproduziert von [4]. REM-Aufnahmen im RE-Kontrast mit einer 1000x- bzw. 5000x-Vergrößerung von (a) Legierung #9, (b) Legierung #10, (c) Legierung #11 und (d) Legierung #12 sowie in (e) die dazugehörigen Röntgen-Pulverdiffraktogramme.

Neben dem diskutierten feindispersen Gefüge (Abbildung 6.13 (a) – (c)), sind weitere beispielhafte Schlifffbilder in Abbildung 6.14 gezeigt. Entmischte Bereiche bilden sich in der von 1423 K abgeschreckten Legierung #12 aus (siehe Abbildung 6.14 (a)). DSC-Messungen zeigen, dass bei dieser Zusammensetzung die Al₈M₅-Phase oberhalb von 1401 ± 2 K stabil vorliegen sollte (Tabelle 6.3). Im Einklang mit REM-Aufnahmen ist in röntgenographische Untersuchungen keine Al₈M₅-Phase zu beobachten, stattdessen

können die Phasen $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5+\text{A2/B2}$ identifiziert werden. In der Literatur [150, 151, 258] wird auf das schlechte Abschreckverhalten von Al_8M_5 im binären Al–Fe und Al–Cr System hingewiesen. Selbst durch hohe Abkühlraten lässt sich die Phase nicht abschrecken. Dieses Verhalten ist als Begründung anzuführen, weshalb mittels Röntgenographie eine Entmischung in $\text{A2/B2}+\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ anstatt der Hochtemperaturphase Al_8M_5 zu beobachten ist. In Abbildung 6.14 (a) wird der entmischte Bereich dennoch als Al_8M_5 beschriftet, da röntgenographische Analysen aus den genannten Gründen die falschen Phasen liefern. Anstatt von Punktmessungen fließen die Ergebnisse von Flächenmessungen entmischter Bereiche in Tabelle A.15 (Anhang: A8) ein. Abbildung 6.14 (a) und Abbildung 6.14 (b) beruhen auf der gleichen Legierung #12, unterscheiden sich aber durch ihre Glühtemperaturen. Abbildung 6.14 (b) zeigt ein Zweiphasengleichgewicht zwischen $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5+\text{A2/B2}$ nach einer Wärmebehandlung bei 1173 K. Das Gefüge der Legierung #11 und #10 wird durch Abbildung 6.14 (c) und (d) repräsentiert. Es ist jeweils ein zweiphasiges Gleichgewicht bestehen aus $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5+\text{A2}$ vorzufinden, trotz unterschiedlicher Glüh-temperatur und nomineller Zusammensetzung, was auf ausgedehnte Homogenitätsbereiche der beteiligten Phasen hindeutet. Ein Gleichgewicht zwischen $\text{Al}_5\text{Fe}_2+\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ ist in Abbildung 6.14 (e) dargestellt (Legierung #14), woraus mittels EPMA/WDS auf die Löslichkeit von Cr in der Al_5Fe_2 -Phase bei der Glüh-temperatur geschlossen werden kann. Bei 1173 K beläuft sich diese auf $4,3 \pm 0,1$ At.%. Auch einige Dreiphasengleichgewichte können identifiziert werden, zum Beispiel in Legierung #15 zwischen den Phasen $\text{Al}_2\text{Fe}+\text{Al}_5\text{Fe}_2+\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$. Deren Gefüge ist in Abbildung 6.14 (f) im RE-Kontrast visualisiert.

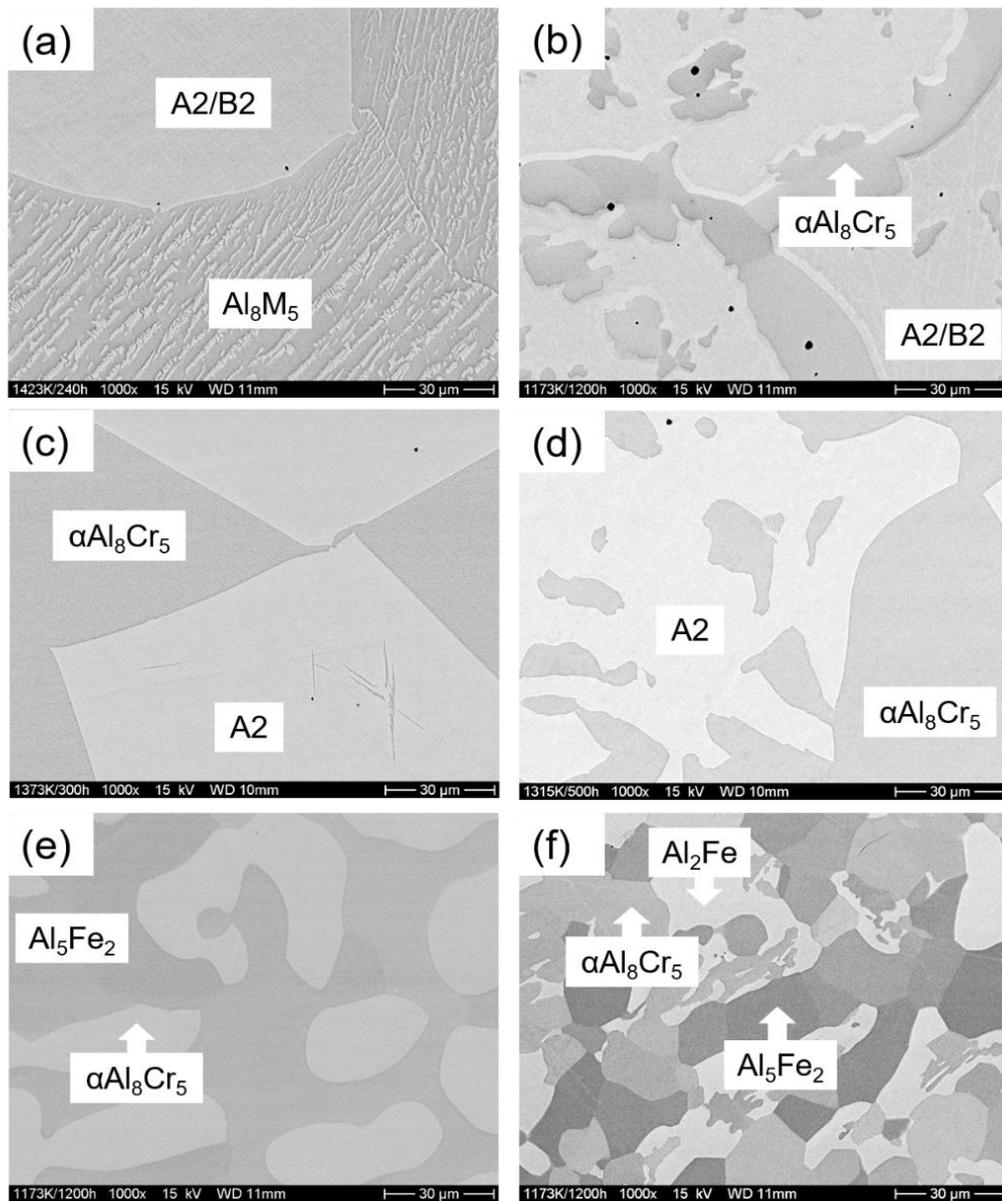


Abbildung 6.14: REM-Aufnahmen von ausgewählten Schlifften im RE-Kontrast mit einer 1000x-Vergrößerung, übernommen von [4]. (a) #12 abgeschreckt (WQ) von 1423K/240h (A2/B2(hell) + Al_8M_5 (entmischt)). Die entmischten Bereiche sind als Al_8M_5 markiert, obwohl dies mit XRD nicht bestätigt werden konnte, (b) #12 WQ von 1173K/1200h ($\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ (grau)+A2/B2(hell)), (c) #11 WQ von 1373K/300h ($\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ (grau)+A2(hell)), (d) #10 WQ von 1315/500h ($\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ (grau)+A2(hell)), (e) #14 WQ von 1173K/1200h (Al_5Fe_2 (grau)+ $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ (hell)) und (f) #15 WQ von 1173K/1200h (Al_5Fe_2 (dunkel)+ $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ (grau)+ Al_2Fe (hell)).

Da die Proben #9 – 15 jeweils bei mehreren Temperaturniveaus gegläht werden, können Röntgenographische-, REM-, EPMA- und DSC-Informationen zusammen interpretiert und somit auf ihre gegenseitige Plausibilität geprüft werden.

Legierung #9 wird bei 973, 1173, 1315 und 1373 K gegläht und dient hier als Beispiel für eine derartige kombinierte Analyse (Abbildung 6.15). Anhand des DSC-Signals ist ersichtlich, dass kein Wärmeeffekt zwischen 1121 und 1390 K auftritt. Daher zeigen die aufgenommenen REM-Bilder bei 1173, 1315 und 1373 K das gleiche heterogene Gefüge

und die Röntgendiffraktometrie liefert die gleichen Phasen ($\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5+\text{A}_2$). Das nach der Wärmebehandlung bei 973 K aufgenommene Bild offenbart ein andersgeartetes Gefüge. Dies kann als Hinweis für eine Phasenumwandlung zwischen 973 und 1173 K gedeutet werden. Im DSC-Signal ist ein Wärmeeffekt bei 1121 ± 2 K ersichtlich, der mit einer Phasenumwandlung korreliert. Mittels Röntgenographie ist in der von 973 K abgeschreckten Probe ein Zweiphasengleichgewicht zwischen $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5+\text{AlCr}_2$ identifizierbar. Aus der kombinierten Untersuchung kann demnach der Wärmeeffekt bei 1121 ± 2 K der folgenden Umwandlungssequenz zugeordnet werden: $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5+\text{A}_2 \leftrightarrow \alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5+\text{AlCr}_2+\text{A}_2 \leftrightarrow \alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5+\text{AlCr}_2$. Nach der Gibbs'schen Phasenregel muss ein Dreiphasengleichgewicht zwischen den beiden mit Röntgenbeugung verifizierten Zweiphasengleichgewichten existieren. Da nur ein Wärmeeffekt mit der DSC zu beobachten ist, müssen die beschriebenen Umwandlungen in einem engen Temperaturintervall erfolgen.

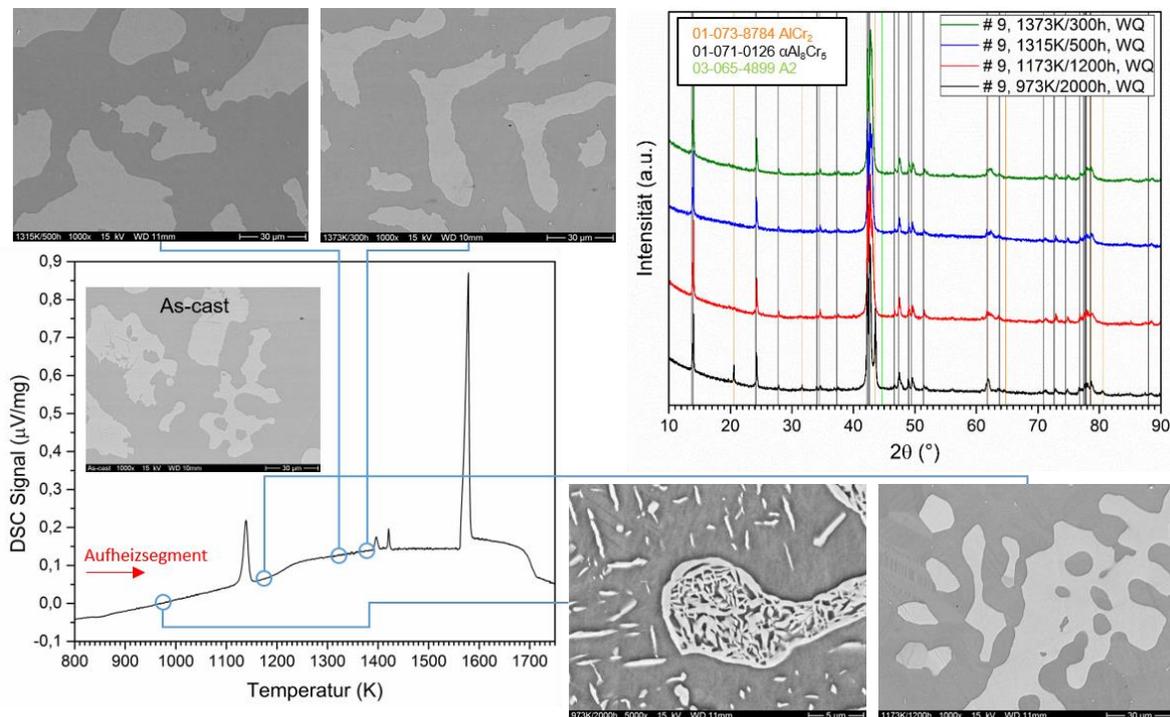


Abbildung 6.15: Kombinierte Analyse der geglühten Legierung #9 mittels Röntgenographie, REM und DSC. Bei 1000x-Vergrößerung ist das Gefüge im as-cast Zustand sowie nach einer Glühung bei 1173, 1315 und 1373 K im RE-Kontrast dargestellt. Mit einer 5000x-Vergrößerung ist das Gefüge nach der Wärmebehandlung bei 973 K aufgenommen.

Aus der kombinierten Analyse der Legierungen #9 – 12 ergeben sich zueinander konsistente Daten, die in Form eines isoplethen Schnittes veranschaulicht werden können. Mit den binären Systemen Al–Cr [79] und Al–Fe [3] als Endpunkte kann der isoplethe Schnitt von $\text{Al}_{52,5}\text{Cr}_{47,5}$ bis $\text{Al}_{52,5}\text{Fe}_{47,5}$ konstruiert werden (Abbildung 6.16). Hierbei ist anzumerken, dass dieser Schnitt nicht das thermodynamisch korrekte Diagramm

wiedergibt, sondern lediglich Verbindungslinien zwischen den gemessenen Wärmeeffekten gezogen wurden. In dem Konzentrationsbereich zwischen 28 und 37 At.% Fe, ist die vermutete A2/B2-Ordnungsumwandlung als gestrichelte Linie veranschaulicht. Anhand des Schnittes ist zu erkennen, dass auch die Ergebnisse dieser Untersuchung auf eine kontinuierliche Lösungsphase (Al_8M_5) hindeuten. Der bereits diskutierte zusätzliche Wärmeeffekt Nr. 2 bei ~ 1373 K im Al–Cr System (Kapitel 6.2.1) setzt sich ins Ternäre fort, was durch Abbildung 6.16 graphisch veranschaulicht ist. Um diesem Umstand gerecht zu werden, wird angelehnt an die thermodynamische Optimierung von Witusiewicz et al. [79] eine $\gamma\text{-Al}_8\text{Cr}_5$ Zwischenphase im isoplethen Schnitt eingefügt (Abbildung 6.16).

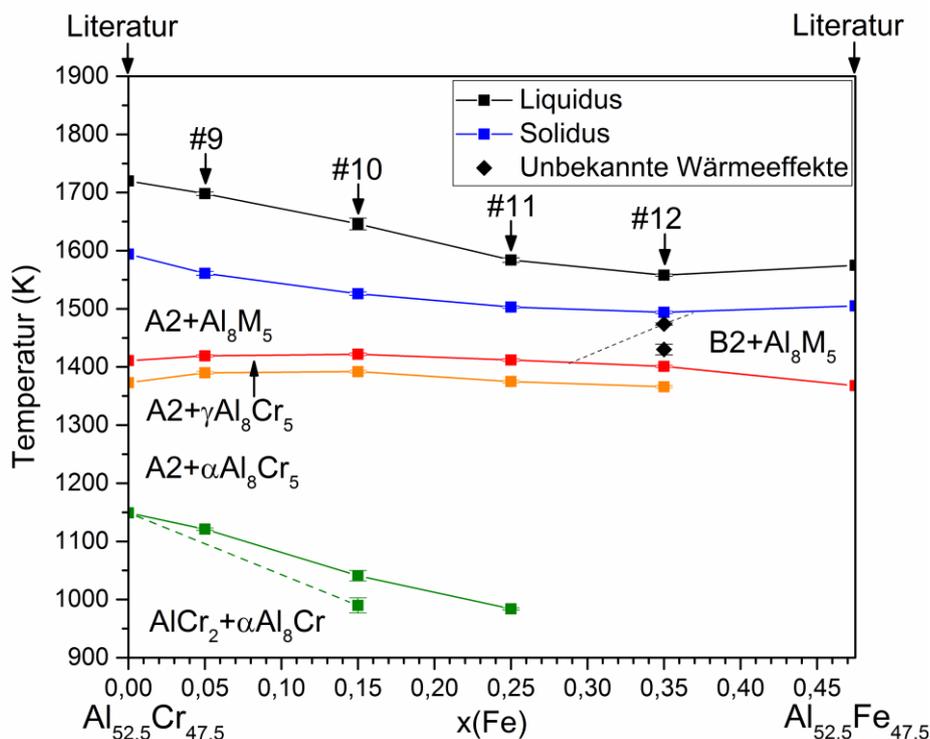


Abbildung 6.16: Isoplether Schnitt bei einem konstanten Al-Gehalt von 52,5 At.%, reproduziert von [4]. Der Schnitt wird konstruiert basierend auf einer kombinierten Analyse der Legierungen #9 – 12, Literaturdaten von Witusiewicz et al. [79] und dieser Arbeit [3]. Die eingezeichneten Liquidustemperaturen beruhen auf dem Aufheizsegment (Tabelle 6.3).

Die meisten Ergebnisse verschiedener Untersuchungsmethoden sind miteinander konsistent. Eine Ausnahme bildet die bei 1423 K gegläute Legierung #10, welche nach dem konstruierten isoplethen Schnitt (Abbildung 6.16) im zweiphasigen A2+ Al_8M_5 Bereich liegen sollte. Mit Röntgenbeugung wird, wie bei der zuvor diskutierten Legierung #12 in Abbildung 6.14 (a), ein Zweiphasengleichgewicht zwischen A2+ $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ beobachtet. Allerdings sind im Gegensatz zu Legierung #12 keine entmischten Bereiche in REM-Untersuchungen erkennbar, die auf die Al_8M_5 -Phase hindeuten. Dies ist jedoch nicht verwunderlich, da die Umwandlung von $\gamma\text{Al}_8\text{Cr}_5+\text{A2} \leftrightarrow \text{Al}_8\text{M}_5+\text{A2}$ nach Tabelle 6.3 für Legierung #10 bei

1422 ± 2 K stattfindet. Demnach befindet sich die beschriebene Phasenumwandlung sowohl innerhalb des Vertrauensintervalls der Ofenkalibrierung (1423 ± 10 K) als auch innerhalb der Messunsicherheit der DSC 404 C (1422 ± 2 K). Witusiewicz et al. [79] fügte die $\gamma\text{Al}_8\text{Cr}_5$ nur ein, um den zusätzlichen Wärmeeffekten gerecht zu werden. Jedoch fehlt bisher jedwede experimentelle Grundlage, die die Existenz der Phase belegen. In der früheren Arbeit von Grushko et al. [99] wird $\gamma\text{Al}_8\text{Cr}_5$ und $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ deshalb als ein und dieselbe Phase betrachtet [70]. Letztendlich befindet sich die in Röntgenbeugungsmessungen identifizierte rhomboedrische Struktur (R3m, hR26) höchstwahrscheinlich nur 1 K unterhalb der Wärmebehandlungstemperatur, wodurch deren Indizierung mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie erklärbar ist.

Eine weitere Auffälligkeit stellt sich in dem Röntgen-Diffraktogramm der Legierung #11 dar, aufgezeichnet nach der Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 1173 K. Die dort beobachteten Reflexe treten in keiner anderen Probe auf (Abbildung 6.17). Zur Ursachenforschung wird der Mörser, welcher bei der Pulverisierung der Proben verwendet wird, mittels EDS untersucht. Als Hauptbestandteil ergibt sich B und C, woraufhin einige Reflexe der B_4C Phase zugeordnet werden können (siehe Abbildung 6.17). Vermutlich ist ein Stück des Mörsers beim händischen Pulverisieren abgebrochen und hat sich daraufhin mit dem Al–Cr–Fe Legierungspulver vermischt. Die Reflexe treten ausschließlich bei dieser Temperatur und selbst in der as-cast Probe nicht auf. Daher können die nicht identifizierten Reflexe (gekennzeichnet mit X in Abbildung 6.17) lediglich von einer Reaktion mit Sauerstoff während der Wärmebehandlung oder einer weiteren kristallographischen Phase des Mörsers herrühren. Da sich die EPMA/WDS-Werte gut in die anderen Daten einfügen, ist von einer weiteren, nicht identifizierbaren Phase des Mörsers auszugehen, die keinen Einfluss auf die quantitativen WDS-Messungen hat.

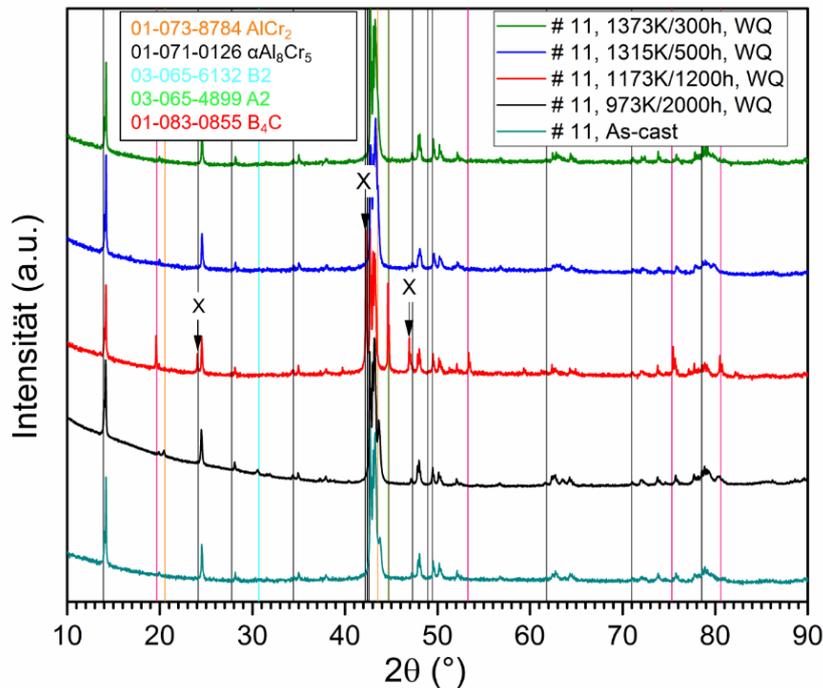


Abbildung 6.17: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Legierung #11 im as-cast Zustand und nach verschiedenen Wärmebehandlungstemperaturen (973, 1173, 1315 und 1373 K).

6.2.5 Diffusionspaare

Insgesamt werden drei Diffusionspaare hergestellt, wärmebehandelt und abgeschreckt (Tabell 6.1). Anhand von Schliiffbilder ist zu erkennen, dass DC2 (973 K für 6 h) keine mit der Mikrosonde auflösbaren Phasen ausbildet. Daraufhin wird DC1 bei der gleichen Temperatur geglüht, allerdings für 72 h, um die Ausbildung von hinreichend großen Phasenbereichen zu ermöglichen. In Abbildung 6.18 (a) ist die Diffusionszone von DC1 dargestellt. Wie erkennbar, muss das $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{50}$ Endglied in dieser Darstellung überbelichtet werden, um die Diffusionszone ausreichend zu kontrastieren. Abbildung 6.18 (b) zeigt die Diffusionszone von DC3 (1173 K für 1,5 h) ohne das $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{50}$ Endglied. Dies ist der metallographischen Schliiffpräparation geschuldet, bei der sich das Endglied, links von der eingezeichneten Diffusionszone, abgelöst hat.

Aufgrund des feinkörnigen Gefüges ist die Rekonstruktion des ternären Diffusionspfades zwischen Al und $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{50}$ nicht möglich. Abbildung 6.18 (c) zeigt einen 2000x vergrößerten Ausschnitt der Diffusionszone des DC3. Trotz des feinen Gefüges erweisen sich einphasige Bereiche als ausreichend groß, um gezielt Phasenpaare zu vermessen. Die mit WDS gemessenen quantitativen Werte über die Phasengrenze $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4 - \text{H}$ hinweg, sind in Abbildung 6.18 (d) dargestellt. Anstatt einer sprunghaften, ist eine kontinuierliche Änderung zu beobachten, da der PE-Strahl einen endlichen Radius aufweist und sich die Phasengrenze nicht zwangsläufig senkrecht zur Bildebene ins Material fortsetzt. Aufgrund

dieser Überlegungen wird diejenige Position als Gleichgewichtskonzentration festgelegt, bei der das Anregungsvolumen in Kontakt zur zweiten Phase tritt (in Abbildung 6.18 (d) durch Pfeile hervorgehoben). Innerhalb einphasiger Bereiche können üblicherweise Konzentrationsgradienten beobachtet werden. In dieser Studie ist häufig nur eine äußerst geringfügige Veränderung der Zusammensetzung feststellbar, sobald die Konzentrationsplateaus erreicht sind (Abbildung 6.18 (d)). Dies ist auf die geringe Korngröße zurückzuführen, weshalb auch eine Extrapolation zur Phasengrenze, wie beispielsweise von Li et al. [145] durchgeführt, für die Messgenauigkeit nicht weiter dienlich ist.

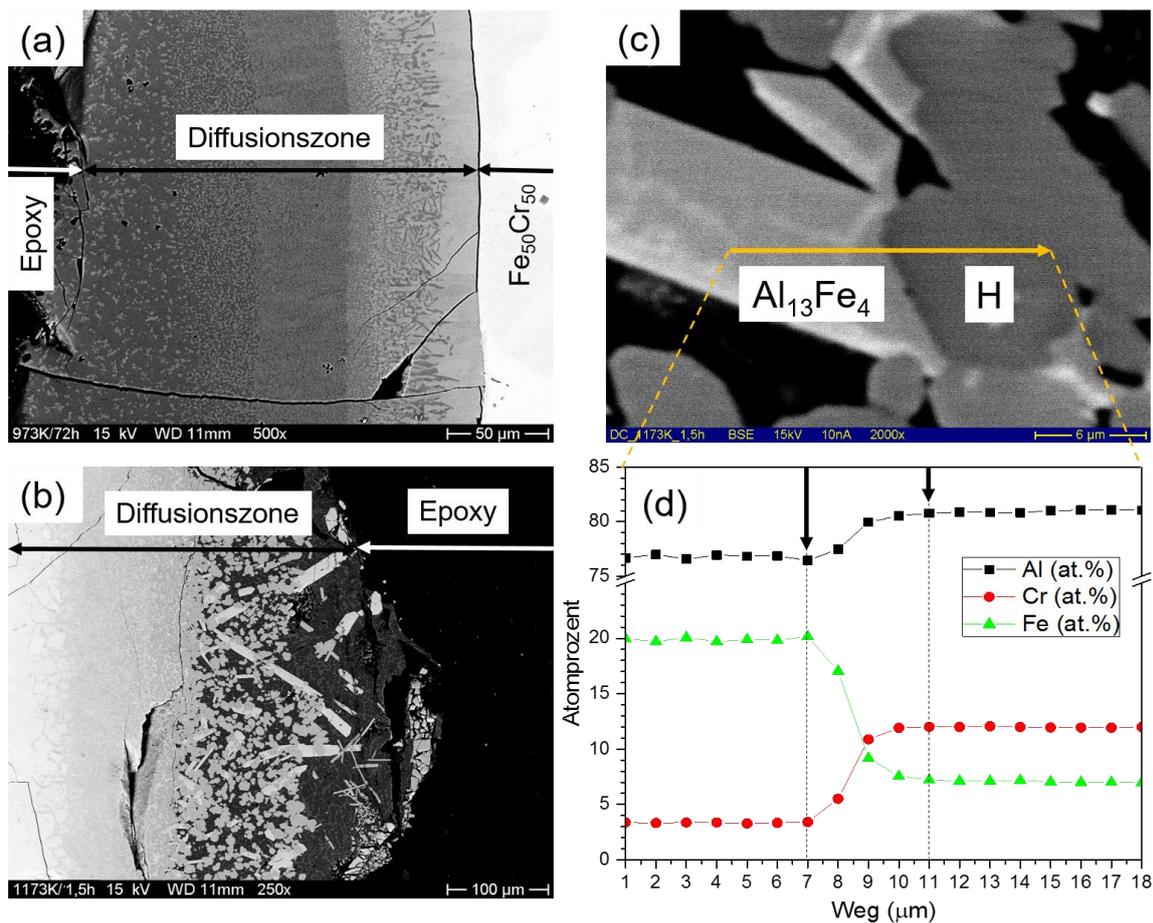


Abbildung 6.18: Untersuchung von Diffusionspaaren mittels Gefügeaufnahmen und quantitativen EPMA/WDS-Messungen, reproduziert von [4]. (a) Diffusionszone von DC1 (500x-Vergrößerung), (b) Diffusionszone von DC3 (250x-Vergrößerung), (c) stark vergrößerter Ausschnitt der Diffusionszone von DC3 (2000x-Vergrößerung) und (d) die quantitativen Daten der Linienmessung mittels WDS.

Wie bereits beschrieben, ist die Vermessung von Phasengleichgewichten mit dem DC2 nicht möglich. Mithilfe von DC1 und DC3 konnten hingegen Gleichgewichtszusammensetzungen von mehreren Phasenpaaren an Phasengrenzen identifiziert werden. Übersichtshalber sind alle gemessenen quantitativen Werte, die nach der beschriebenen Methodik eruiert wurden, im Anhang (Anhang: A9) angegeben.

In Abbildung 6.19 sind beispielhaft die drei beobachteten Phasenpaare des DC3 (1173 K für 1,5 h) im RE-Kontrast vergrößert dargestellt. Über den Abgleich der Kikuchi-Linien mit theoretisch berechneten Linien können Phasenkarten erzeugt und die entsprechenden Phasen farbkodiert dargestellt werden. Die mit REM/EBSD aufgezeichneten Kikuchi-Linien sind prinzipiell von guter Qualität. Der gemessene mittlere Vertrauensindex (engl. „Confidence index“, CI) ist hingegen vergleichsweise klein. Dieser kann zwischen 0 und 1 liegen und setzt die Wahrscheinlichkeit der besten Lösung L_1 ins Verhältnis zur zweitbesten Lösung L_2 . Quantifiziert wird der CI für einzelne Messpunkte in Abbildung 6.19. Neben dem niedrigen CI, vermutlich hervorgerufen durch die geringe Symmetrie der Kristallstrukturen, sind einige schwarze Stellen in den EBSD-Phasenkarten (Abbildung 6.19) ersichtlich. In diesen Bereichen konnten die gemessenen Kikuchi-Linien keiner Phase zugeordnet werden oder es wurden erst gar keine Linien aufgezeichnet. Eine eindeutige Aussage für die schwarze Fläche im orange eingerahmten Messbereich kann daher nicht getroffen werden. Diese korreliert entweder mit der D_3 -Phase, für die keine Strukturlösung zur Verfügung steht, oder mit der O_1 -Phase. Alle anderen im Anhang (Anhang: A9, Tabelle A16) gelisteten Phasen konnten mit REM/EBSD eindeutig nachgewiesen werden. Zur Berechnung der Kikuchi-Linien dienen die Atompositionen und Besetzungen aus folgenden Veröffentlichungen: Al_5Fe_2 – Burkhardt et al. [159], $Al_{13}Fe_4$ – Grin et al. [214], αAl_8Cr_5 – Brandon et al. [90] und für die ternäre Phase H – Bauer [187]. Die Übergänge zwischen Feststoffphase und abgeschreckter Al-Schmelze ($Al_{13}Fe_4$ +Al-Schmelze sowie H+Al-Schmelze) können nicht ausgewertet werden, da die Breite des Konzentrationsgradienten in der Schmelze gering und deshalb mit der Mikrosonde nicht aufzulösen ist. Der sich in der Schmelze bildende Konzentrationsgradient wird durch die um mehrere Ordnungen größere Diffusion in der Flüssigkeit fortwährend abgebaut. Fe-Atome, die in die Schmelze gelangen, werden direkt in dem viel größeren Al-Schmelzepool gelöst. Dies würde erklären, weshalb beim Überschreiten der Grenzfläche hin zur Schmelze, stets nahezu reines Al detektiert wird. Das gleiche Phänomen ist auch in Abbildungen von Li et al. [145] zu beobachten.

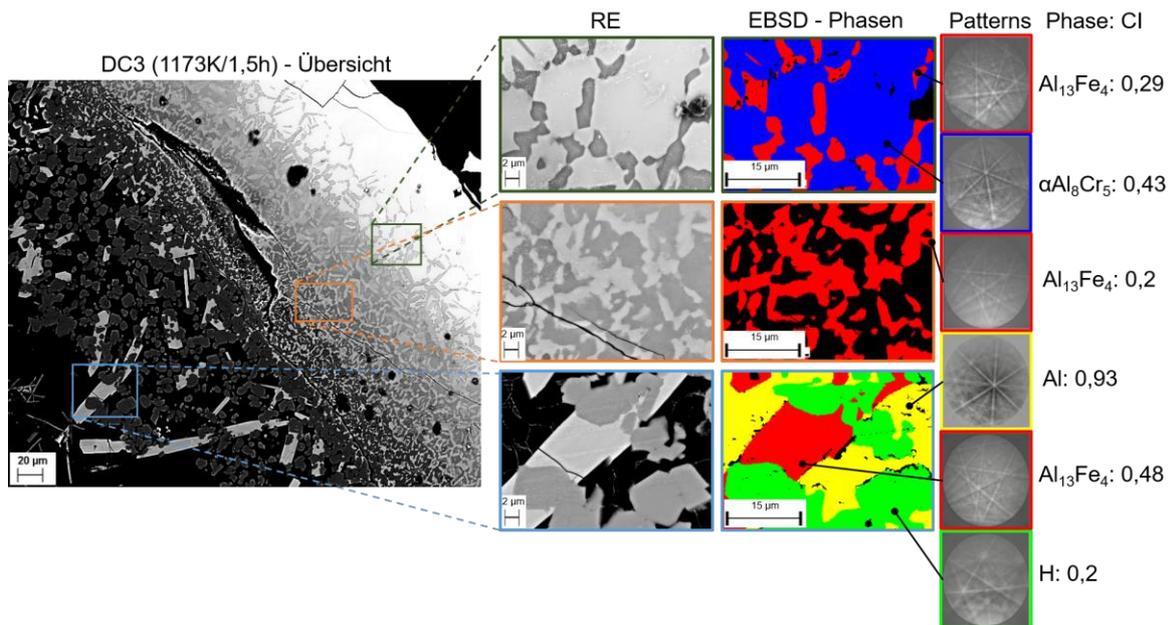


Abbildung 6.19: REM-Aufnahmen im RE-Kontrast an DC3 sowie die dazugehörigen EBSD-Phasenkarten (Phasen sind farbkodiert), reproduziert von [4]. Zusätzlich werden an ausgewählten Punkten die Kikuchi-Linien gezeigt sowie der dazugehörige CI angegeben.

Aufgrund der diskutierten Problematik bei WDS-Linienmessungen weisen die mit dem DC erhobenen Messdaten, verglichen mit den gleichgewichtsgeglühten Legierungen #9 – 12, eine größere Messunsicherheit auf. Die Kombination beider Verfahren erweist sich als äußerst nützlich, da sich die beiden Messprinzipien gegenseitig komplementieren. Anhand isothermer Schnitte bei 973 und 1173 K kann in dem später folgendem Kapitel 6.3.4 visualisiert werden, dass die Daten basierend auf DC und Gleichgewichtsglühungen weitgehend übereinstimmen. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Langzeitglühungen von 1200 h bei 1173 K und 2000 h bei 973 K (Kapitel 6.2.4) ausreichend waren, um die Phasen ins Gleichgewicht zu überführen. Ferner zeigt dies, dass eine genaue Vermessung von Gleichgewichtskonzentrationen mittels DC möglich ist, trotz beobachteter kleiner Phasenbereiche (Abbildung 6.18 (c)) und größerer Messunsicherheiten.

Die gemessenen heterogenen Phasengleichgewichte beider Verfahren fügen sich gut in die wichtigsten Arbeiten von Pavlyuchkov et al. [112], Palm [176] und Zhou et al. [183] ein. Auf eine Darstellung oder die Neukonstruktion von isothermen Schnitten wird an dieser Stelle verzichtet. Hierzu und für den detaillierten Vergleich von gemessenen Daten mit Literaturwerten, wird auf Kapitel 6.3.4 verwiesen.

6.3 Thermodynamische Modellierung und Optimierung

Den experimentellen Untersuchungen schließt sich die computergestützte thermodynamische Optimierung des ternären Al–Cr–Fe Systems an. Dies entspricht dem übergeordneten Ziel dieser Untersuchung. Die freie Enthalpiefunktion wird dazu für jede Phase unter Berücksichtigung von experimentellen Datenpunkten aus der Literatur sowie aus eigenen Messungen (Kapitel 6.2) abgeleitet.

6.3.1 Ternäre Extrapolationsrechnungen

Die akzeptierten binären Datensätze werden zu einer Datenbank vereint. Hierzu müssen die jeweiligen binären Untergitterbeschreibungen zum Beispiel für A2, B2, Al_8M_5 und für die Schmelze kombiniert werden. Mit der daraus erhaltenen Datenbank können bereits Extrapolationsrechnungen ins ternäre System ausgeführt werden. In Abbildung 6.20 ist ein extrapoliertes isothermes Schnitt bei 973 K sowie die akzeptierten binären Randsysteme illustriert. Für Fe–Cr wird die Beschreibung von Andersson und Sundman [121] sowie die Schmelzebeschreibung von Lee et al. [122] gewählt. Das Al–Cr Phasendiagramm beruht auf der Veröffentlichung von Witusiewicz et al. [79] und das Al–Fe System auf der in Kapitel 5.3 durchgeführten thermodynamischen Modellierung und Optimierung [3]. Die grün eingefärbte Fläche gibt die Phase an, die eine vollständige Lösung der Komponenten zwischen dem Al–Cr und Al–Fe System ausbildet.

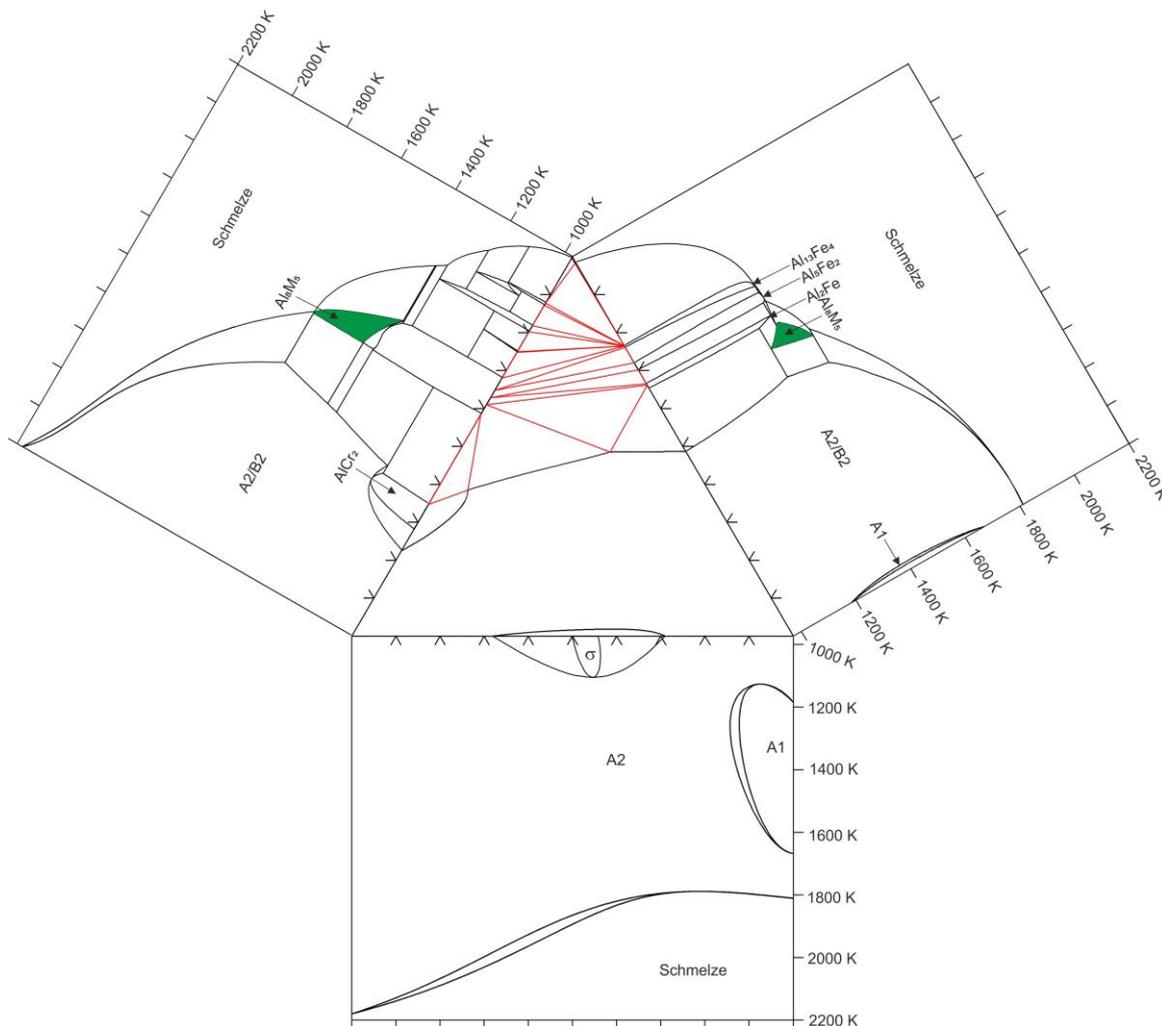


Abbildung 6.20: Die akzeptierten binären Randsysteme [3, 79, 121, 122] und deren Extrapolation ins ternäre System bei 973 K, ausschließlich beruhend auf binären Parametern.

Den Erwartungen entsprechend existieren in Abbildung 6.20 weder Löslichkeiten für die dritte Komponente noch ternäre Phasen. Die Extrapolationsrechnungen stellen dennoch einen ersten wichtigen Schritt zur Modellierung des ternären Systems dar. Weitere Extrapolationsrechnungen werden in Abbildung 6.21 gezeigt. Hierbei wird die A2/B2-Ordnungsumwandlung für verschiedene Cr-Gehalte berechnet, anhand derer erkennbar ist, dass die Extrapolationen im Widerspruch zum experimentell beobachteten Verlauf [4] aus Kapitel 6.2.2 stehen. Die B2-Beschreibung muss demnach mithilfe ternärer Interaktionsparameter weiter angepasst werden, um den experimentell beobachteten Trend besser wiedergeben zu können.

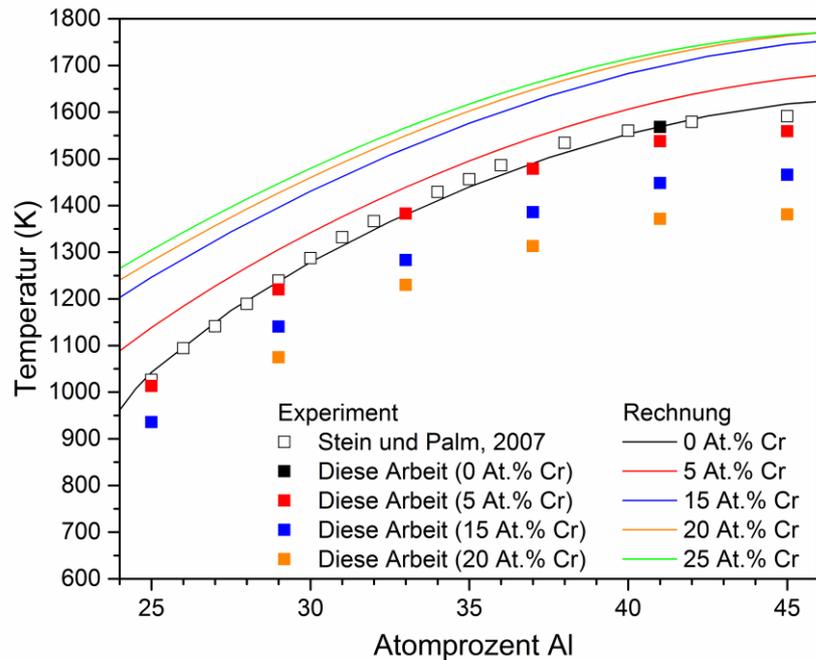


Abbildung 6.21: Partielle isoplethe Schnitte im Al–Cr–Fe System. Verglichen werden experimentelle A2/B2-Umwandlungstemperaturen (Kapitel 6.2.2, [4]) mit Berechnungen, die auf einer Extrapolation von binären A2- und B2-Interaktionsparametern beruhen.

Auch Liquidustemperaturen können bereits aus Extrapolationen von binären Interaktionsparametern nach Muggianu [43] berechnet werden. Deren Gegenüberstellung mit experimentellen Temperaturen aus Kapitel 6.2.3, offenbart bereits gewisse Ähnlichkeiten (Abbildung 6.22), dennoch besteht bei der Reproduktion von experimentellen Werten durchaus Verbesserungspotenzial.

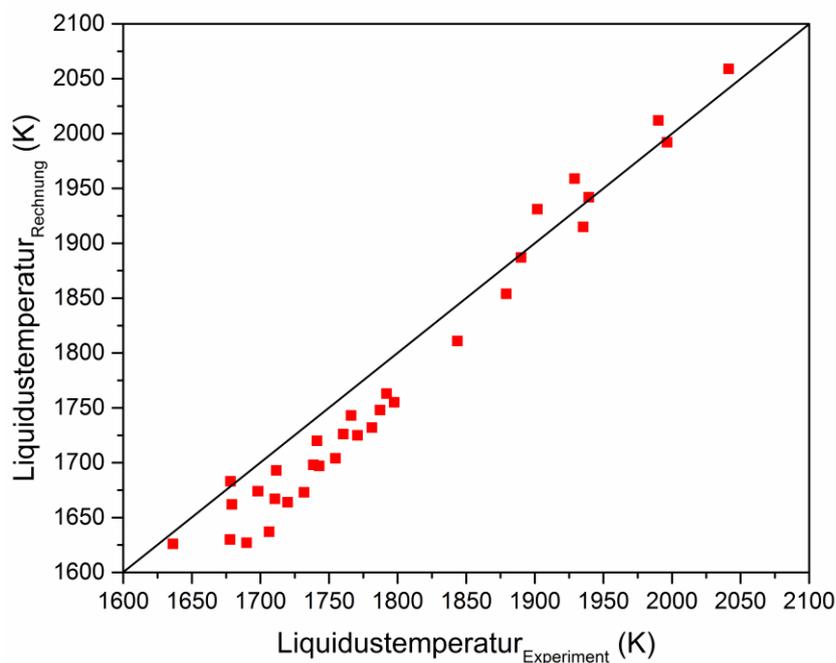


Abbildung 6.22: Vergleich von experimentellen [4] und berechneten Liquidustemperaturen. Die berechneten Werte basieren auf einer Extrapolation von binären Interaktionsparametern der Schmelze.

6.3.2 Thermodynamische Modelle

Wie in Abbildung 6.22 erkennbar wird, ist die reine Extrapolation der Liquidustemperaturen nicht hinreichend genau. Daher wird ein ternärer Interaktionsparameter für die Schmelze eingeführt. Gleiches gilt für die B2-Struktur, womit die A2/B2-Umwandlung in Richtung des experimentell beobachteten Verlaufs verschoben wird. Durch das sogenannte Teilungsmodell (Kapitel 2.4.5) bleibt die A2-Beschreibung davon unberührt.

Bei intermetallischen Phasen werden diejenigen Untergitterbeschreibungen verändert, die gemäß den Experimenten eine Löslichkeit der dritten Komponente aufweisen. Hierzu muss die dritte Komponente in mindestens einem Untergitter integriert werden, damit eine Löslichkeit modellierbar ist. Da keine röntgenographischen Untersuchungen vorliegen, erfolgt die Modifizierung der Untergitterbeschreibung entsprechend ihrer experimentell beobachteten Löslichkeit. Die binären Randphasen des Al–Fe und Al–Cr Systems weisen überwiegend eine Löslichkeit für Cr bzw. Fe unter konstantem Al-Gehalt auf, weshalb ein Einbau der Übergangsmetalle in das Al-Untergitter nicht zielführend ist. Als Beispiel dient die Beschreibung der Al_5Fe_2 -Phase, deren Untergittermodell wie folgt lautet: $(\text{Al},\text{Fe})_5:(\text{Al},\text{Fe})_2$. Um die Löslichkeiten von Cr in der Al_5Fe_2 -Phase bei konstantem Al-Gehalt berücksichtigen zu können, muss Cr in das zweite Untergitter eingefügt werden. Als Untergitterbeschreibung ergibt sich: $(\text{Al},\text{Fe})_5:(\text{Al},\text{Cr},\text{Fe})_2$. Diese Vorgehensweise erfordert die Definition von zwei zusätzlichen Endgliedern, die über die Mischungsregel oder Ab-initio-Rechnungen abgeschätzt werden. Anschließend erfolgt die Adaption der maximalen Löslichkeit über ternäre Interaktionsparameter oder zusätzliche Variablen der Grenzverbindung. Die Beschreibung der $\text{Al}_{11}\text{Cr}_4$ -Phase, für die experimentell keine Löslichkeit der dritten Komponente nachgewiesen werden kann, bleibt unverändert.

Wie bereits in Kapitel 5 beschrieben, wird durch die Neumodellierung der binären Al_8M_5 -Phase im Al–Fe System, die Möglichkeit zur konsistenten Modellierung der Phase im Ternären geschaffen. Die beide binären Phasen im Al–Fe und Al–Cr System besitzen jeweils vier vordefinierte [3, 79] Endglieder. Durch die Kombination der Phasenbeschreibung ergibt sich das folgende Modell: $(\text{Al},\text{Cr},\text{Fe})_2:(\text{Al},\text{Cr},\text{Fe})_3:(\text{Cr},\text{Fe})_2:(\text{Al})_6$. Dieses Modell erfordert die Definition von zehn weiteren ternären Grenzverbindungen, wodurch es sich um ein unterbestimmtes System handelt, was zu Inkonsistenzen bei der Rechnung führen kann. Um die 18 Endglieder zu ersetzen, würden theoretisch sechs unabhängige Bedingungsfunktionen ausreichen, die durch logische Abhängigkeiten und willkürliche Zuweisungen zu erarbeitet wären. Ein gutes Beispiel dafür stellt die Modellierung der Spinell-Phase von Hallstedt [259] im $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ System dar. Im Vergleich dazu wird

schnell klar, dass diese Modellierung nicht ohne weiteres auf Al_8M_5 übertragbar ist. Die Untergitterbeschreibung von Hallstedt [259] ist einfacher und zusätzlich sind diverse Beschreibungen für Endglieder bereits aus der Literatur bekannt. Selbst wenn sich die Phasenbeschreibung durch sechs Bedingungsgleichungen ausdrücken ließe, würde dies unweigerlich zu Veränderungen der binären Darstellung führen, was es in jedem Fall zu vermeiden gilt. Daher wird die freie Enthalpie der Endglieder nicht durch sechs Bedingungsgleichungen repräsentiert, sondern über die Mischungsregel und gegebenenfalls zwei zusätzlichen Variablen.

Die ternären Phasen offenbaren Kristallstrukturen mit zahlreichen Atomen pro EZ (Kapitel 4.3.2). Zur komplexen Strukturlösung der Phasen O_1 , H und ϵ kommt hinzu, dass die Stabilitätsbereiche nur unzureichend beschrieben sind. Ebenso fehlen sämtliche thermochemische Daten wie Wärmekapazitäten oder Bildungsenthalpien. Eine Modellierung basierend auf der Kristallstruktur erscheint daher nicht vernünftig umsetzbar. Stattdessen wird eine vereinfachte konzentrationsunabhängige, stöchiometrische Modellierung der vier ternären Phasen vorgenommen.

6.3.3 Vorgehensweise bei der Modellierung und Optimierung

Zunächst erfolgt die Optimierung der Schmelzebeschreibung über einen ternären Interaktionsparameter. Da, außer Aktivitätsmessungen in dem A2-Phasenbereich [199, 200], keine thermochemischen Daten vorliegen, basiert die Modellierung der Schmelze allein auf Solidus- und Liquidustemperaturen [4], die in Kapitel 6.2.3 diskutiert sind. Im Anschluss wird die Löslichkeit der dritten Komponente von intermetallischen Phasen angepasst. Hierbei bietet sich ein schrittweises Vorgehen an, bei dem die Löslichkeit über Interaktionsparameter und/ oder Endglieder für jede Phase einzeln eingeführt wird. Anschließend werden die vier ternären Phasen implementiert. Mit Ausnahme der H-Phase reicht ein temperaturunabhängiger Term für deren Beschreibungen aus.

Zur Modellierung der durchgehenden Löslichkeit der Al_8M_5 -Phase sind 18 Endglieder notwendig. Hierzu wird zunächst die exakte Zusammensetzung der zehn ternären Endglieder berechnet. Daraus können relevante Endglieder und mögliche Interaktionsparameter zur Modellierung der durchgehenden Löslichkeit identifiziert werden. Eine Kombination aus Endgliedern und Interaktionsparametern nullter und erster Ordnung ist notwendig, um die Phase durchgängig über den gesamten Zusammensetzungsbereich zu modellieren.

Die Komplexität der vorliegenden Gleichgewichte erschwert die Durchführung einer numerischen Optimierung nach dem „Gauß-Verfahren“, da viele Gleichgewichte mit den gewählten Parametern nicht berechenbar sind (Kapitel 2.5.3). Daher findet, abgesehen von der Einstellung von Schmelzparametern, keine numerische Optimierung im ternären System statt. Anstelle dessen erfolgt die Parameteranpassung manuell über die „Trial and Error“-Strategie. Umso wichtiger ist das Verständnis der einzelnen Parameter und deren Auswirkung auf die freie Enthalpiefunktion. Da die Beschreibungen von benachbarten Phasen eng miteinander verknüpft sind, führen bereits geringste Modifikationen an den freien Enthalpiefunktionen zu gravierenden Veränderungen der heterogenen Gleichgewichte.

6.3.4 Modellierungsergebnisse und Diskussion

Die angepassten Parameter werden im Folgenden zur Berechnung diverser Diagramme herangezogen. Zum Abgleich mit experimentellen Daten werden mehrere isotherme Schnitte, ein durchgehender isoplether Schnitt, partielle isoplethe Schnitte im Bereich von A2/B2-Umwandlungen, Liquidustemperaturen und eine Projektion der Liquidusfläche berechnet.

Im Vergleich zu den berechneten partiellen vertikalen Schnitten in Abbildung 6.21 können die experimentellen Daten (Kapitel 6.2.2, [4]) nach der Anpassung von ternären Interaktionsparametern der B2-Struktur deutlich besser nachgebildet werden (Abbildung 6.23). Bei Temperaturen oberhalb von 1350 K ist eine sehr gute Übereinstimmung festzustellen. Mit geringeren Temperaturen ist eine deutliche Verschlechterung zu verzeichnen, wobei sich dennoch die experimentell beobachtete Abnahme der Umwandlungstemperatur auch in den Rechnungen widerspiegelt (Abbildung 6.23).

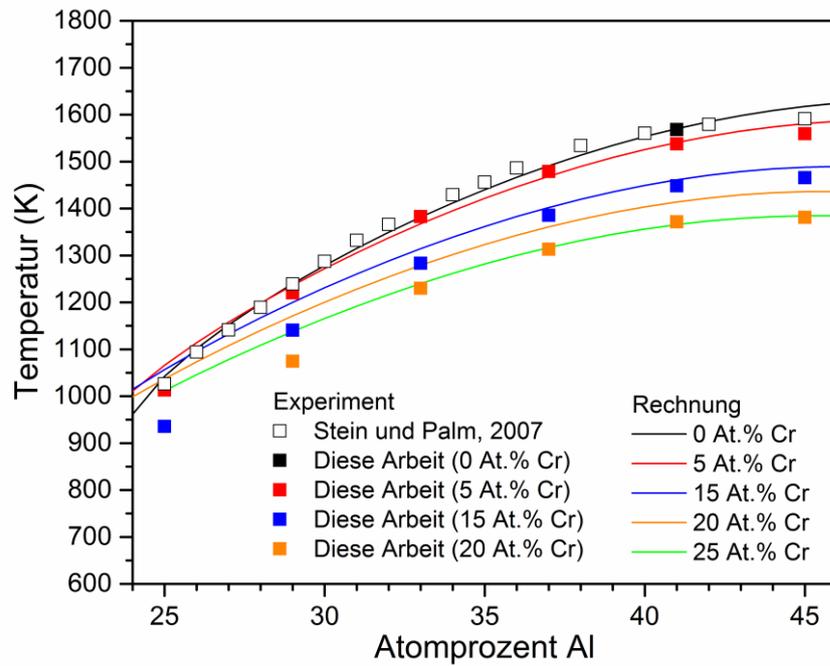
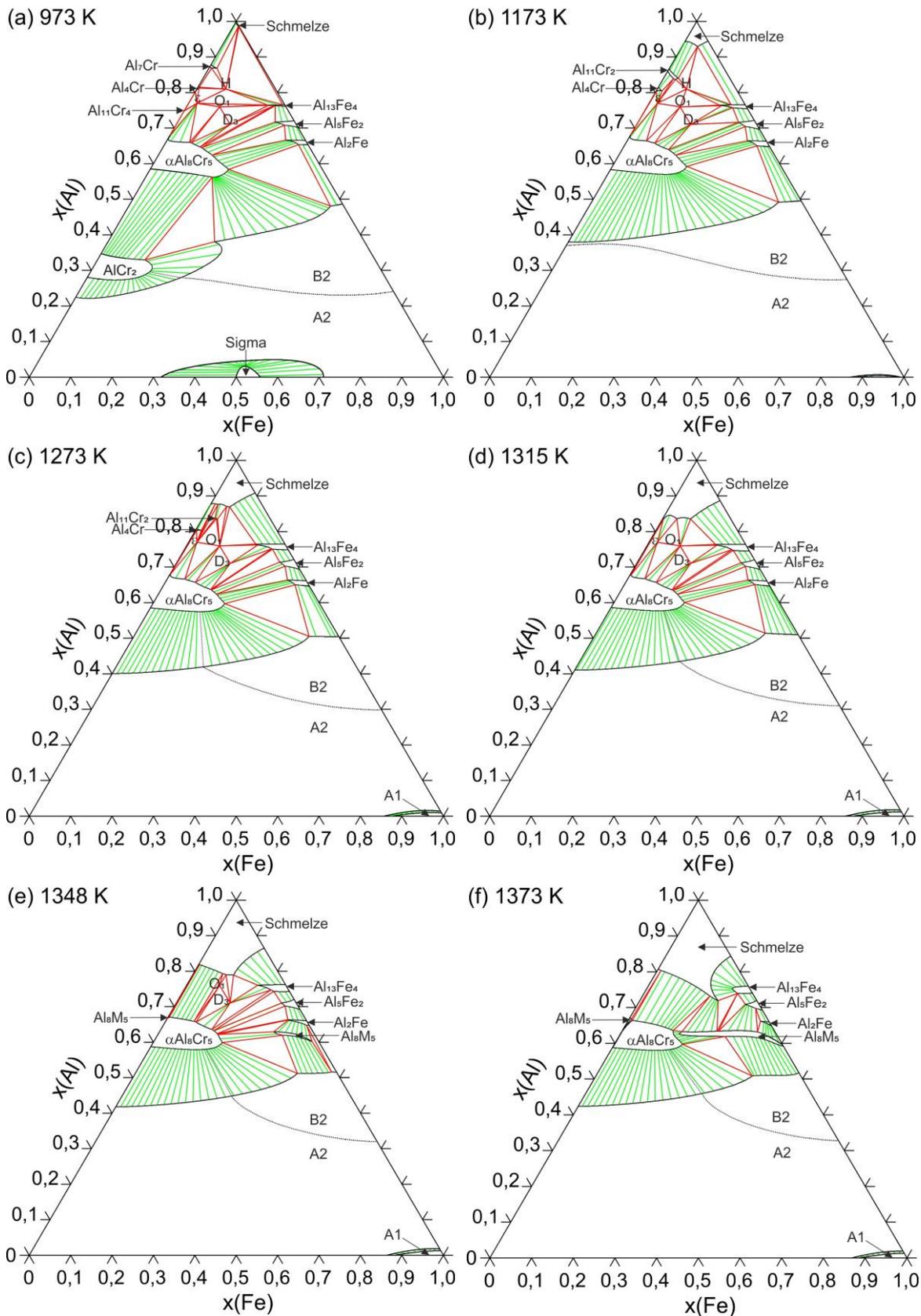


Abbildung 6.23: Berechnete partielle isoplethe Schnitte im Al-Cr-Fe System nach der Anpassung von ternären Interaktionsparametern der B2-Struktur. Mit der Rechnung verglichen werden experimentelle Datenpunkte [4] aus Kapitel 6.2.2.

In Abbildung 6.24 sind die berechneten isothermen Schnitte für diverse Temperaturen veranschaulicht. Eine detailliertere Darstellung von partiellen isothermen Schnitten sowie der Abgleich mit experimentellen Daten wird im Anschluss gegeben. Die Abbildung 6.24 (a) – (h) dient lediglich dem Überblick.



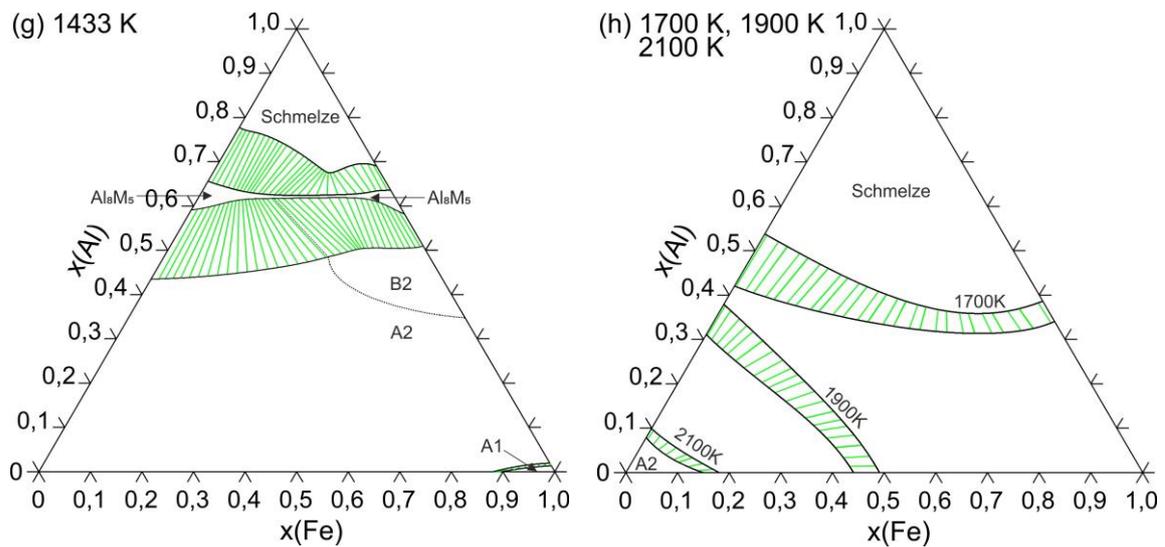
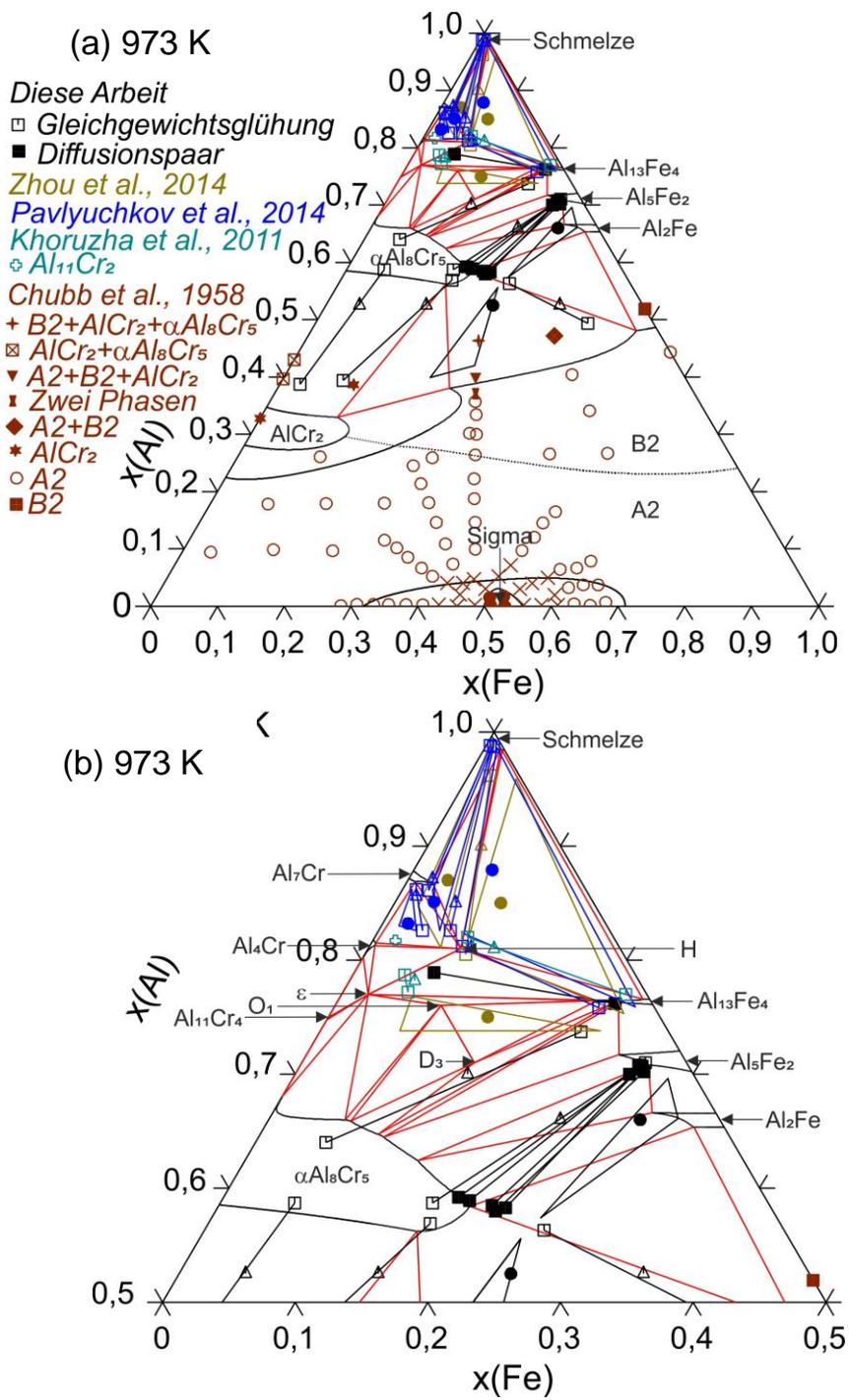


Abbildung 6.24: Isotherme Schnitte im Al–Cr–Fe System, berechnet mit den angepassten Parametern bei (a) 973 K, (b) 1173 K, (c) 1273 K, (d) 1315 K, (e) 1348 K, (f) 1373 K, (g) 1433 K und (h) 1700, 1900 sowie 2100 K in überlagerter Darstellung.

In den nachfolgenden Abschnitten sollen berechnete isotherme Schnitte den zur Verfügung stehenden experimentellen Daten gegenübergestellt werden. Zusätzlich erfolgt ein Abgleich mit konstruierten Schnitten basierend auf einer Evaluation durch MSIT [165] und experimentellen Untersuchungen von Pavlyuchkov et al. [112].

Die Löslichkeit der σ -Phase für Al wird modelliert, obwohl die Daten von Chubb et al. [170] nicht mit der akzeptierten binären Fe–Cr Beschreibung [121, 122] übereinstimmen (Abbildung 6.25 (a)). Allerdings sind die berechneten Phasengleichgewichte bei 973 K zwischen σ +A2 im Einklang mit dem MSIT Bericht [165] (Abbildung 6.25 (c)). Eine Löslichkeit von bis zu 15 At.% Fe kann mit den angepassten Parametern für die AlCr_2 -Phase berücksichtigt werden (Abbildung 6.25 (a)). Da in der Untergitterbeschreibung lediglich Fe ins Cr-Gitter eingebaut wird, ist der aus Experimenten [4, 165, 170] hervorgehende Anstieg des Al-Gehaltes mit zunehmender Cr-Löslichkeit nicht modellierbar. In der Al-Ecke des Gibbs'schen Phasendreiecks (Abbildung 6.25 (b)), sind die vier ternären Phasen erkennbar. An dieser Stelle ist erneut auf die gute Übereinstimmung zwischen gemessenen Konoden, basierend auf Diffusionspaaren und gleichgewichtsgeglühten Proben [4] hinzuweisen (Abbildung 6.25 (b)). Anzumerken ist, dass sich das von Zhou et al. [183] ermittelte Dreiphasengleichgewicht zwischen $\text{H}+\text{O}_1+\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ bei vergleichsweise geringen Al-Gehalten befindet. Gemäß der akzeptierten Al–Cr Beschreibung [79] sollte sich die $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$ -Phase unterhalb von 1058 K entmischen (Abbildung 4.3). In den isothermen Schnitten von Pavlyuchkov et al. [112] ist diese Phase dennoch bei 973 K im Ternären erkennbar (Abbildung 6.25 (d)), was mit der akzeptierten

binären Beschreibung von Witusiewicz et al. [79] nicht kompatibel ist. Im gerechneten Schnitt bei 973 K, tritt diese somit nicht auf (Abbildung 6.25 (b)).



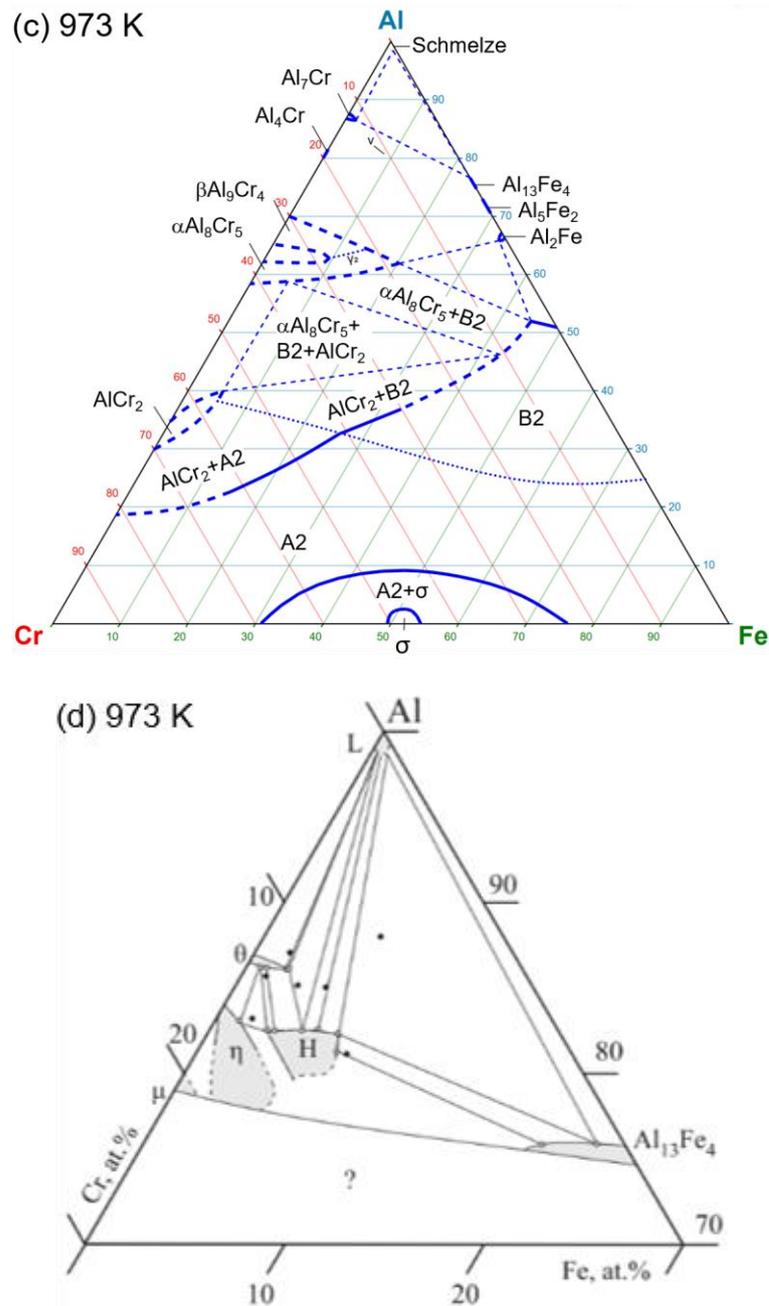


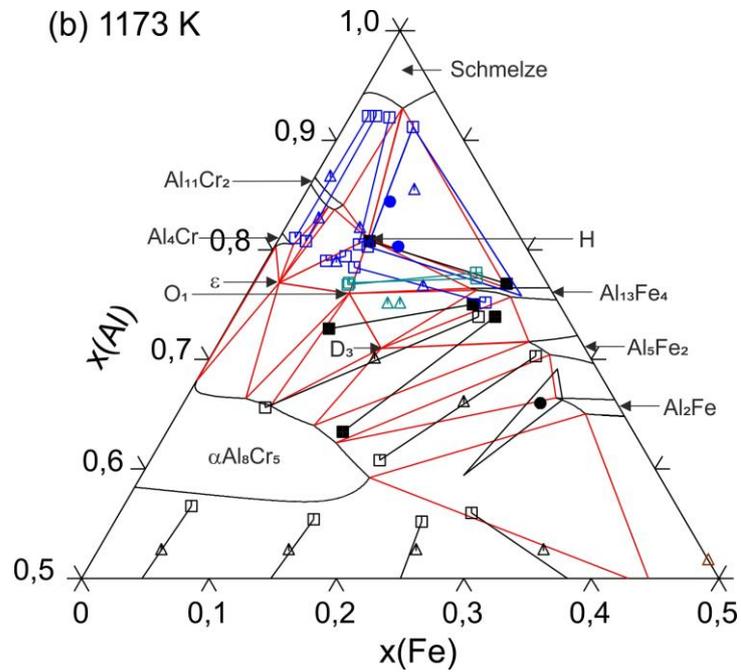
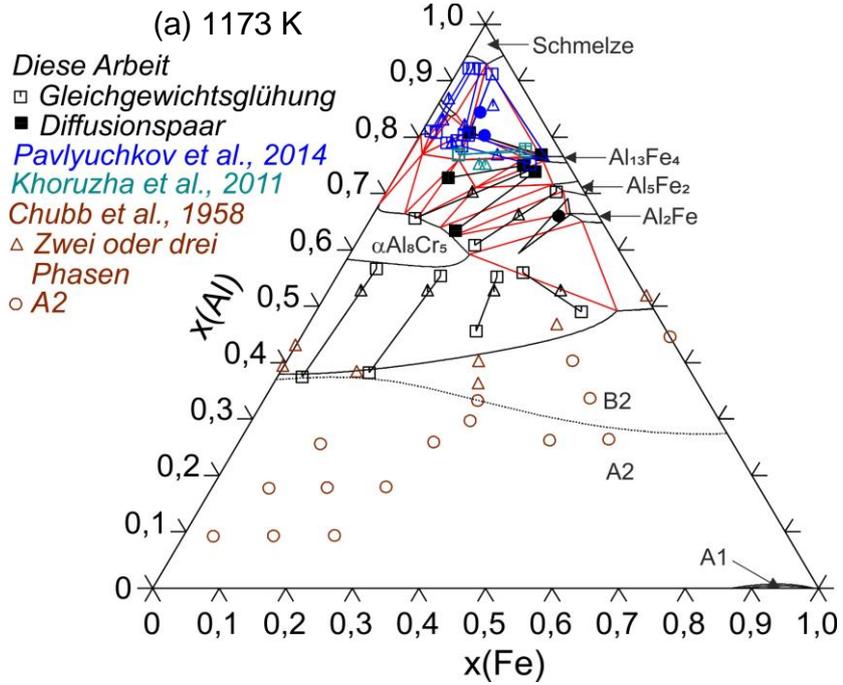
Abbildung 6.25: Vergleich von isothermen Schnitten bei 973 K. (a) gerechneter isothermer Schnitt und Experimente [4, 112, 170, 180, 183], (b) gerechneter partieller isothermer Schnitt und Experimente [4, 112, 180, 183], (c) evaluierter isothermer Schnitt, reproduziert von MSIT [165] und (d) konstruierter partieller Schnitt von Pavlyuchkov et al. [112].

In dem berechneten isothermen Schnitt bei 1173 K in Abbildung 6.26 (a) erstreckt sich die A2/B2-Umwandlung vom Al–Fe System bis ins Al–Cr System. Dem gegenüber steht der evaluierte Schnitt von MSIT, in dem die A2/B2-Umwandlung das Zweiphasengebiet in $A2+\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ und $B2+\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ teilt. Dies ist auf die Verschiebung des Zweiphasengebietes zu geringeren Al-Gehalten zurückzuführen (Abbildung 6.26 (c)), was aus den gemessenen Konoden [4], in dieser Ausprägung, nicht hervorgeht (Abbildung 6.26 (a)). Zusätzlich sollte nach Abbildung 6.23 die gerechnete A2/B2-Umwandlung zu tieferen Temperaturen

verschoben sein. Dies könnte drauf hindeuten, dass die Ordnungsumwandlung nicht, wie in Abbildung 6.26 (a) bei 1173 K dargestellt, vom Al–Fe ins Al–Cr System durchgängig verläuft, sondern ausgehend von den binären Rändern das Zweiphasengebiet $B2+\alpha Al_8Cr_5$ dreiteilt. Mit steigendem Fe-Gehalt ergäbe sich somit bei etwa 50 At.% Al die Phasengebietabfolge: $B2+\alpha Al_8Cr_5$, $A2+\alpha Al_8Cr_5$ und anschließend erneut $B2+\alpha Al_8Cr_5$.

Im Gegensatz zum berechneten partiellen isothermen Schnitt bei 973 K (Abbildung 6.25 (b)) tritt die $\eta-Al_{11}Cr_2$ -Phase nun in den Rechnungen bei einer Temperatur von 1173 K in Erscheinung (Abbildung 6.26 (a) und (b)). Allerdings nicht, wie im isothermen Schnitt von Pavlyuchkov et al. [112] eingezeichnet (Abbildung 6.26 (d)), als ternär stabilisierte Phase, sondern ausgehend vom binären Rand (Abbildung 6.26 (b)). Dies ist erneut auf die akzeptierte Modellierung von Witusiewicz et al. [79] zurückzuführen, nach der die $\eta-Al_{11}Cr_2$ -Phase bis zu einer Temperatur von maximal 1214 K reicht (Abbildung 4.3).

Das mit dem Diffusionspaar DC3 und einer gleichgewichtsgeglühten Probe gemessene Zweiphasengebiet zwischen $Al_{13}Fe_4+\alpha Al_8Cr_5$ kann durch den Datensatz nicht repräsentiert werden. Stattdessen liegen dort Dreiphasengleichgewichte zwischen $D_3+Al_{13}Fe_4+Al_5Fe_2$ und $D_3+\alpha Al_8Cr_5+Al_5Fe_2$ vor. In den gerechneten isothermen Schnitten bei 973 und 1273 K können hingegen die korrekten Dreiphasengleichgewichte $Al_{13}Fe_4+D_3+\alpha Al_8Cr_5$ und $Al_{13}Fe_4+Al_5Fe_2+\alpha Al_8Cr_5$ wiedergegeben werden (Abbildung 6.25 (b) und Abbildung 6.27 (a)). Zwischen den beiden Dreiphasengleichgewichten liegt nach der Gibbs'schen Phasenregel das experimentell beobachtete Phasenpaar $Al_{13}Fe_4+\alpha Al_8Cr_5$.



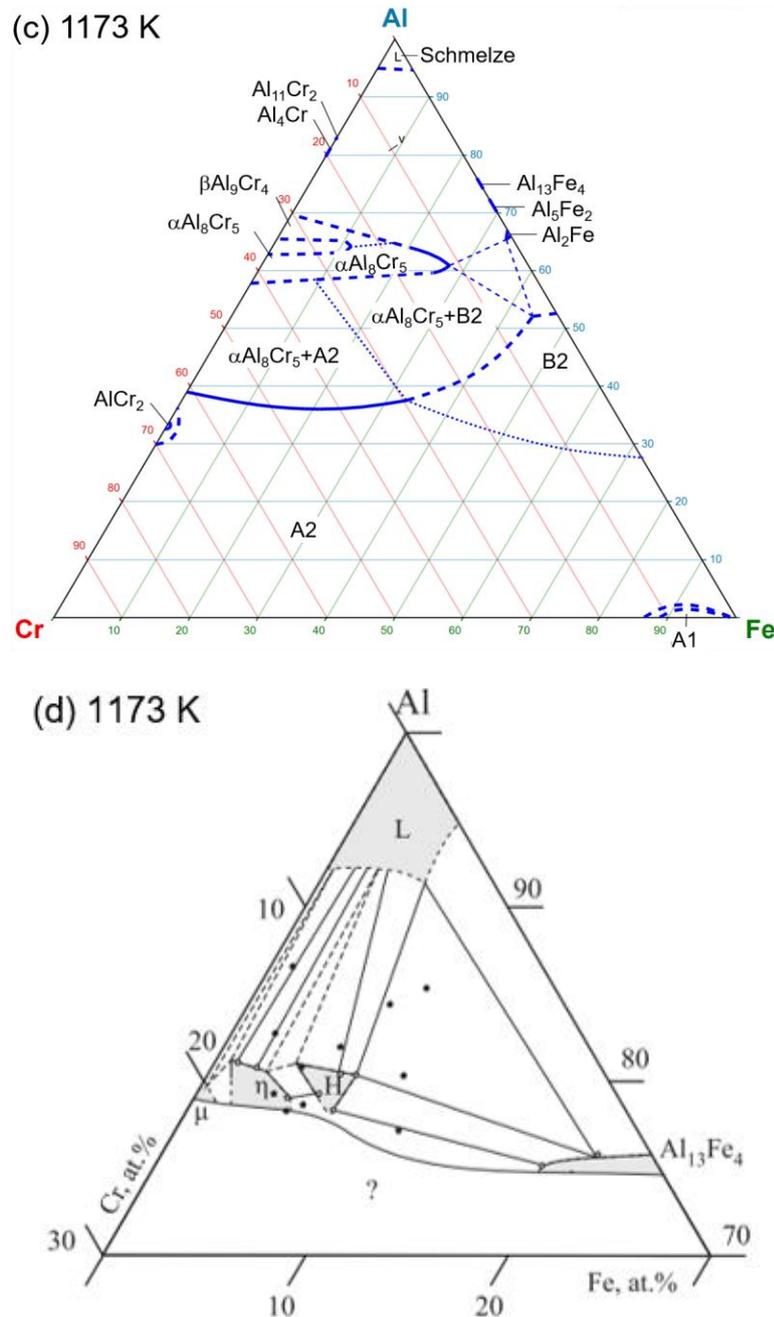


Abbildung 6.26: Vergleich von isothermen Schnitten bei 1173 K. (a) gerechneter isothermer Schnitt und Experimente [4, 112, 170, 180], (b) gerechneter partieller isothermer Schnitt und Experimente [4, 112, 170, 180], (c) evaluierter isothermer Schnitt, reproduziert von MSIT [165] und (d) konstruierter partieller Schnitt von Pavlyuchkov et al. [112].

Da bei der Glüh­temperatur von 1273 K bereits detaillierte Untersuchungen von heterogenen Gleichgewichten vorliegen [112, 176, 180], wurden bei dieser Temperatur keine eigenen Experimente durchgeführt. Obwohl die η -Al₁₁Cr₂-Phase nach der binären Beschreibung [79] bereits instabil ist, liegt sie im berechneten Schnitt bei 1273 K stabil im ternären System vor (Abbildung 6.27 (a)). Dies ist konform zu den Ergebnissen von Pavlyuchkov et al. [112] (Abbildung 6.27 (b)). Instabil hingegen ist bei 1273 K bereits die ternäre H-Phase, ebenfalls übereinstimmend zur Literatur [112].

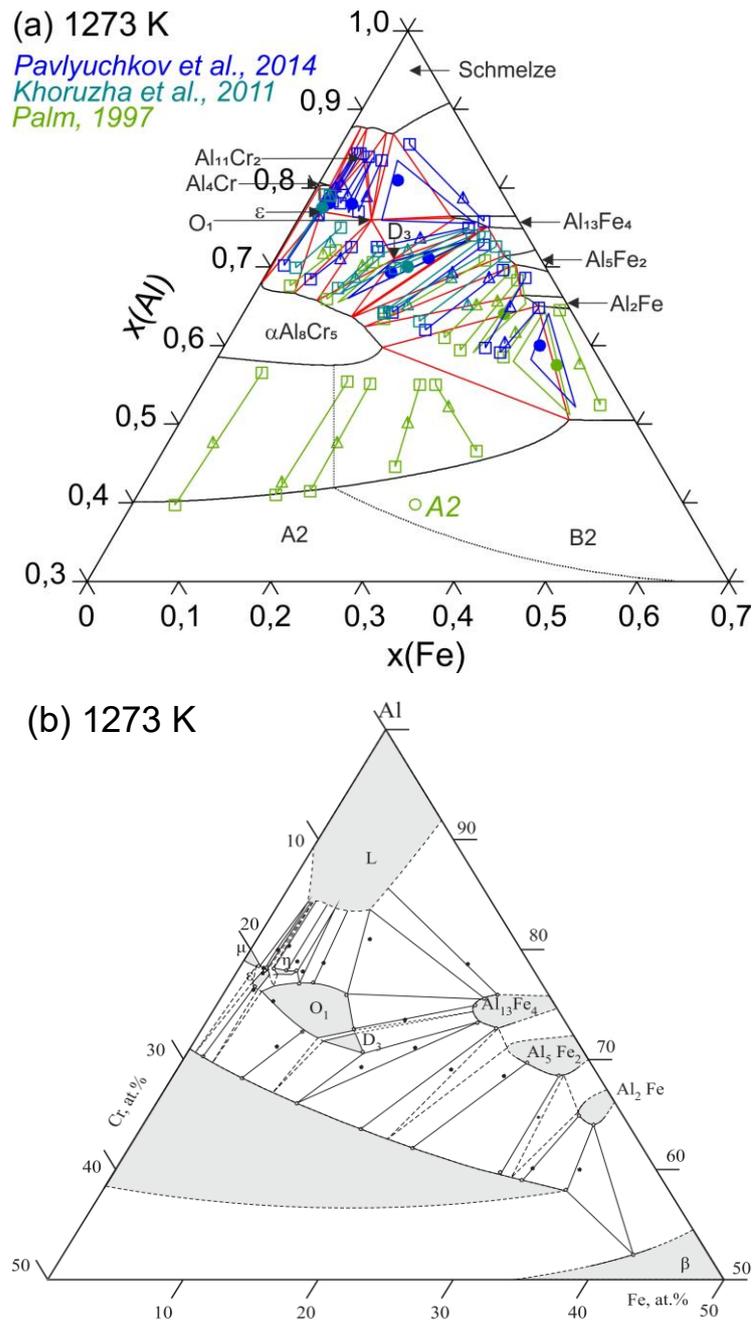


Abbildung 6.27: Partielle isotherme Schnitte bei 1273 K. (a) Vergleich zwischen Rechnung und experimentellen Datenpunkten [112, 176, 180] und (b) konstruierter partieller Schnitt von Pavlyuchkov et al. [112].

Bei 1315 K ist die ternäre Erweiterung der η - $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ -Phase sowohl in dem berechneten als auch in dem experimentellen partiellen Schnitt von Pavlyuchkov et al. [112] nicht mehr stabil (Abbildung 6.28 (a) und (b)). Anhand des partiellen isothermen Schnittes (Abbildung 6.28 (a)) ist zu erkennen, dass die Endpunkte der gemessenen Konode und die gerechneten Phasengrenzen nahe des binären Al–Cr Systems [79] nicht deckungsgleich sind. Die gemessenen Al-Konzentrationen sind etwas geringer, als von dem binären Al–Cr System [79] zu erwarten wäre. Da im binären Al–Cr System nur eine Veröffentlichung [98]

berechnet werden (Abbildung 6.28 (a)). Die Modellierung einer größeren Löslichkeit ist theoretisch möglich, dadurch verschieben sich allerdings die $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5+\text{A}_2$ und $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5+\text{Al}_8\text{M}_5$ Phasengleichgewichte derart stark, sodass die entwickelten Parameter den bestmöglich erzielbaren Kompromiss darstellen.

Die ausgeprägte Löslichkeit von Cr in binären Al–Fe-Phasen kann durch die Modellparameter vergleichsweise gut wiedergegeben werden (Abbildung 6.28 (a)). Die Parameter des entwickelten Datensatzes repräsentieren darüber hinaus diverse experimentell identifizierte Dreiphasenbereiche von Pavlyuchkov et al. [112], beispielsweise bei 1315 K: $\text{B}_2+\text{Al}_2\text{Fe}+\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$, $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5+\text{Al}_{13}\text{Fe}_4+\text{D}_3$, $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5+\text{Schmelze}+\epsilon$ und $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4+\text{O}_1+\text{Schmelze}$ (Abbildung 6.28 (a)).

In dem bei 1348 K berechneten Schnitt (Abbildung 6.29 (a)) liegt sowohl die O_1 - als auch die D_3 -Phase stabil vor, da in zwei unabhängigen Publikationen [112, 181] 1360 K als Schmelzpunkt angegeben wird. Widersprüchlicherweise ist die O_1 -Phase im isothermen Schnitt von Pavlyuchkov et al. [112] bei 1348 K nicht eingezeichnet (Abbildung 6.29 (b)), obwohl in der gleichen Veröffentlichung [112] 1360 K als Schmelzpunkt angegeben wird. Erst im isothermen Schnitt bei 1315 K (Abbildung 6.28 (b)) und bei tiefen Temperaturen tritt die O_1 -Phase in den Diagrammen von Pavlyuchkov et al. [112] in Erscheinung. Die ternäre ϵ -Phase ist bei 1348 K hingegen zweifelsohne instabil, da ihre obere Stabilitätstemperatur nach Pavlyuchkov et al. [112] 1328 K beträgt. Konsistenterweise existiert die ϵ -Phase im gerechneten Schnitt bei 1348 K (Abbildung 6.29 (a)) nicht mehr.

Eine Besonderheit in Abbildung 6.29 (a) stellt die Al_8M_5 -Phase dar. Diese zeigt ausgehend vom Al–Cr System eine geringe Fe-Löslichkeit. Zusätzlich stabilisiert die Phase im Fe-reicheren Bereich des Gibbs'schen Phasendreiecks, obwohl die Phase im Al–Fe System noch nicht stabil ist (Abbildung 6.29 (a) und (b)). Im Gegensatz zur $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$ -Phase, die sich bei höheren Temperaturen durch die dritte Komponente bei 1273 K stabilisiert (Abbildung 6.27 (a) und (b)), handelt es sich hier um eine Stabilisierung zu tieferen Temperaturen, bedingt durch die dritte Komponente.

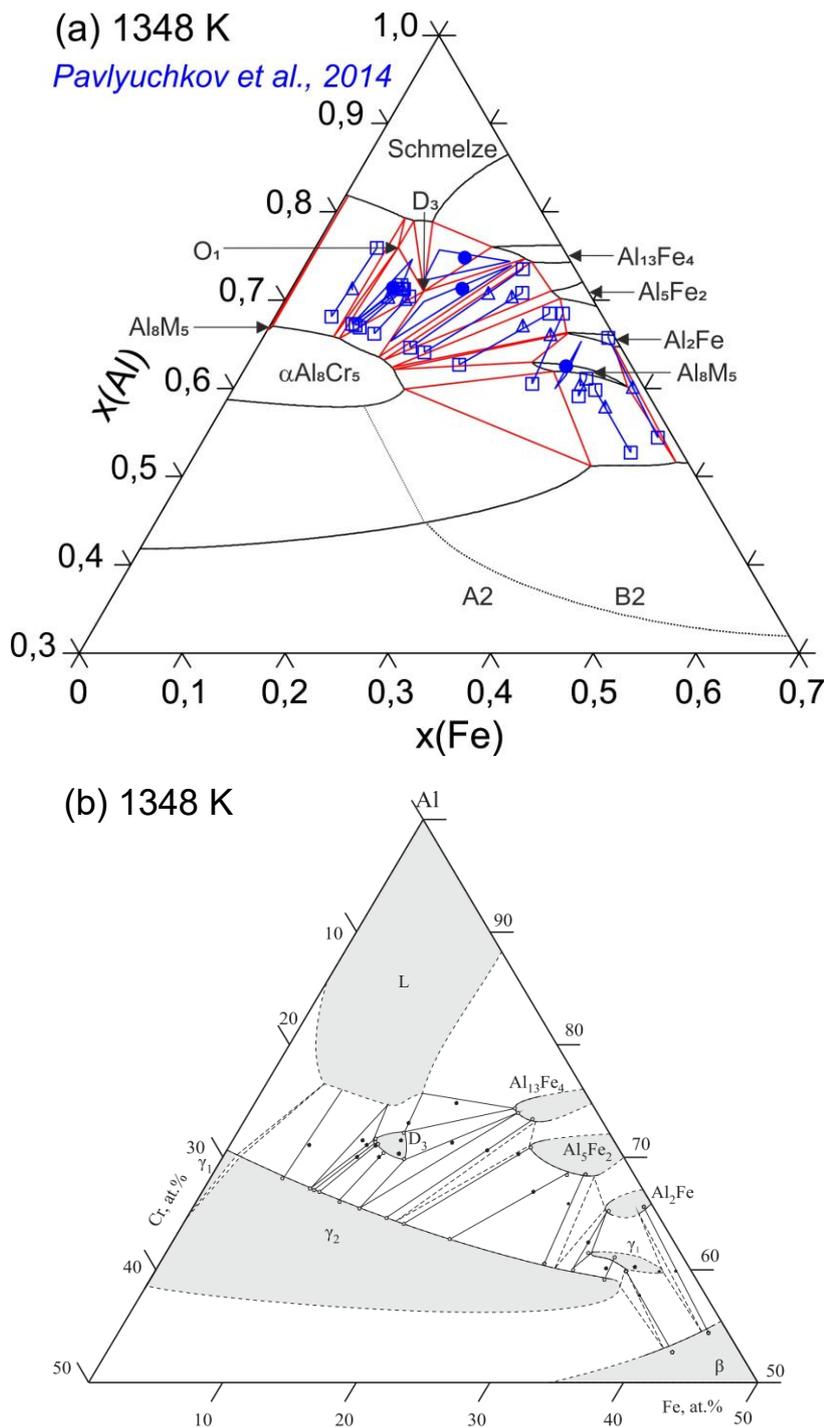


Abbildung 6.29: Partielle isotherme Schnitte bei 1348 K. (a) Vergleich zwischen Rechnung und experimentellen Datenpunkten [112] und (b) konstruierter partieller Schnitt von Pavlyuchkov et al. [112].

Bei 1373 K (Abbildung 30) breitet sich die Al_8M_5 -Phase von den binären Rändern aus. Ein im Ternären isoliertes Al_8M_5 -Phasengebiet, wie in Abbildung 6.29, liegt somit bei einer Temperatur von 1373 K nicht mehr vor. Die Berechnung (Abbildung 6.30 (a)) bestätigt demzufolge die Untersuchungen von Pavlyuchkov et al. [112] (Abbildung 6.30 (b)).

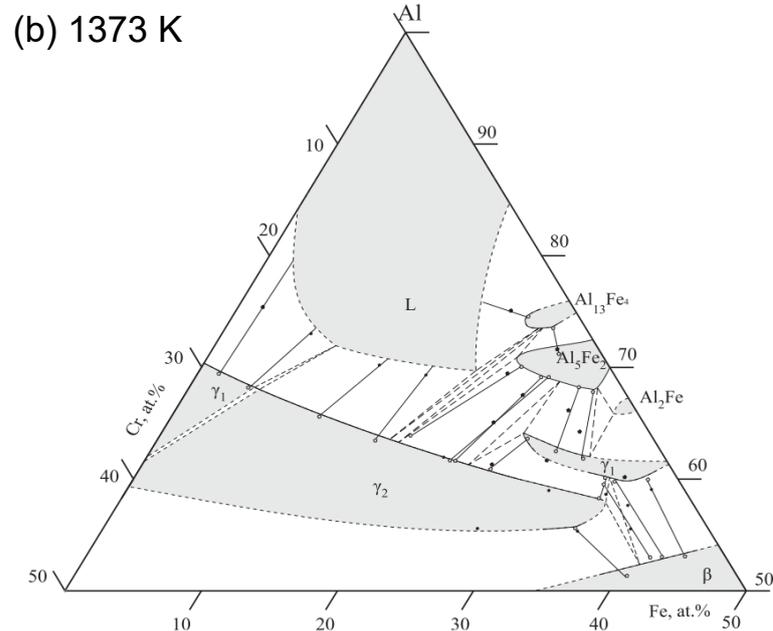
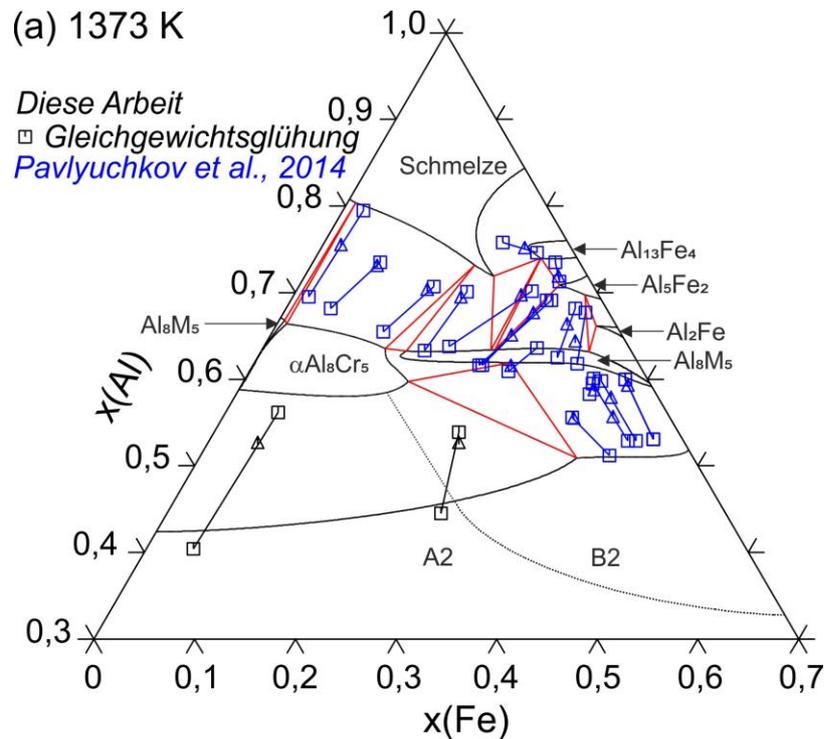


Abbildung 6.30: Partielle isotherme Schnitte bei 1373 K. (a) Vergleich zwischen Rechnung und experimentellen Datenpunkten [4, 112] und (b) konstruierter partieller Schnitt von Pavlyuchkov et al. [112].

Mit den angepassten Parametern ist eine kontinuierliche Mischbarkeit der Al_8M_5 -Phase bei 1433 K berechenbar (Abbildung 6.31 (a)), wie es im experimentellen isothermen Schnitt von Pavlyuchkov et al. [112] vorgegeben ist (Abbildung 6.31 (b)). Hervorgerufen durch negative, temperaturabhängige Interaktionsparameter tendiert die Phase zur erneuten Stabilisierung bei hohen Temperaturen. Dadurch gestaltet sich die Modellierung der durchgehenden Löslichkeit ohne Mischungslücke als äußerst schwierig. Aufgrund der

hochkomplexen Untergitterbeschreibung liegt der alleinige Fokus auf der Modellierung der durchgehenden Mischbarkeit in Form einer annähernd stöchiometrischen Phase (Abbildung 6.31 (a)). Bestrebungen, die Phasengrenzen näher an Literaturdaten anzupassen, scheiterten.

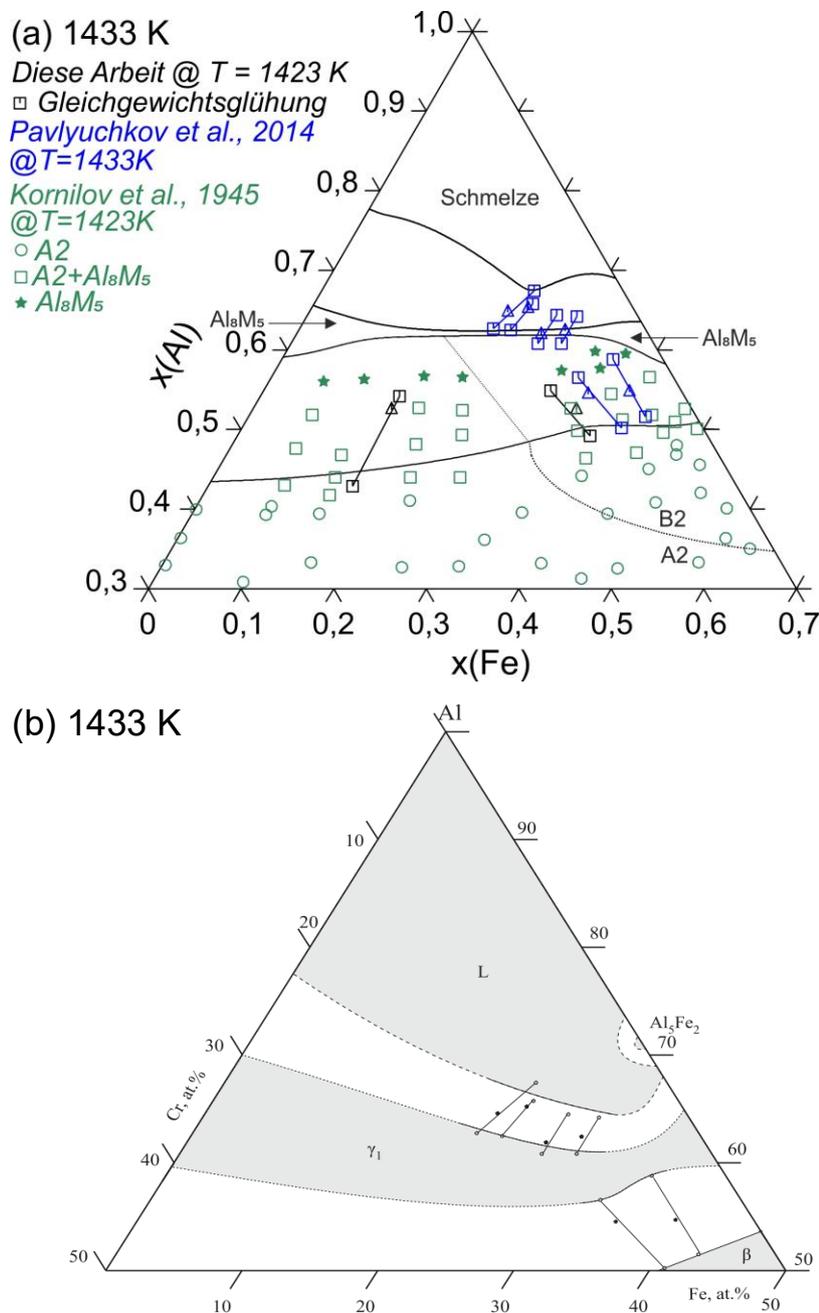


Abbildung 6.31: Partielle isotherme Schnitte bei 1433 K. (a) Vergleich zwischen Rechnung und experimentellen Datenpunkten [4, 112, 166, 167] und (b) konstruierter partieller Schnitt von Pavlyuchkov et al. [112].

Neben den isothermen Schnitten in Abbildungen 6.24 – 6.31 wird auch ein kompletter isoplether Schnitt berechnet. Hierbei handelt es sich um den in Kapitel 6.2.4 konstruierten Schnitt (Abbildung 6.16) bei 52,5 At.% Al. Wie in Abbildung 6.32 zu erkennen ist, korrelieren

die meisten gemessenen Wärmeeffekte aus Kapitel 6.2.1 mit einer berechneten Phasengrenze. In Anbetracht der Komplexität der Phasengleichgewichte und der vereinfachten Modelle zeigen die berechneten Daten eine akzeptable Übereinstimmung zu Experimenten.

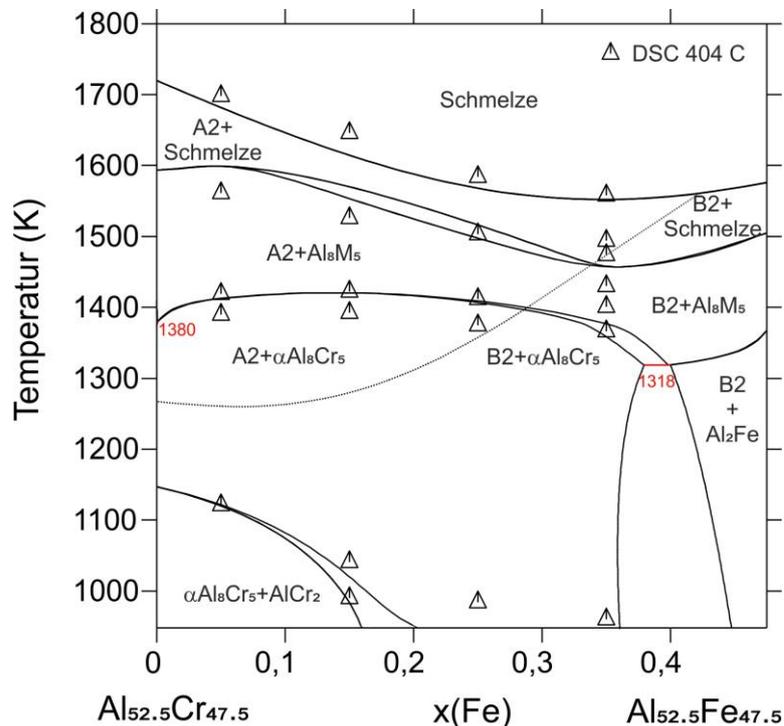


Abbildung 6.32: Berechneter isoplether Schnitt bei 52,5 At.% Al. Die angegebenen Datenpunkte basieren auf der thermischen Analyse der Legierungen #9 – 12 mittels DSC 404 C (Tabelle 6.3, [4]).

In den durchgeführten Experimenten [4] wird die B2-Struktur in allen Proben der Legierung #12 (35 At.% Fe) sowie in der bei 973 K geglähten Probe #11 (25 At.% Fe) identifiziert. In Legierung #12 mit 35 At.% Fe konnte zusätzlich ein Wärmeeffekt bei 1474 K mittels thermischer Analyse aufgezeichnet werden (Kapitel 6.2.1), der mutmaßlich der A2/B2-Umwandlung zuzuordnen ist. Die vorliegende Rechnung kann dies bestätigen (Abbildung 6.32). In den Legierungen #9 – 11 sind mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie keine B2-Reflexe feststellbar, obwohl nach der Rechnung (Abbildung 6.32) auch in der bei 973 K und 1173 K geglähten Probe #9 (5 At.% Fe) und #10 (15 At.% Fe) sowie in der bei 1315 K geglähten Probe #11 (25 At.% Fe), die B2-Struktur vorliegen sollte. Entweder ist deren Detektion durch unzureichende Reflexgrößen experimentell nicht möglich oder die freie Enthalpiefunktion für A2 und B2 ist bei tiefen Temperaturen zu ungenau. Wie in Abbildung 6.23 zu sehen ist, können die experimentellen Datenpunkte nur oberhalb von 1350 K adäquat mit dem Modell abgebildet werden. Bei tieferen Temperaturen entstehen Abweichungen, die fortlaufend zunehmen. Die Rechnungen geben demzufolge eine höhere

Umwandlungstemperatur an, als experimentell gemessen. Das würde erklären, weshalb in besagten Legierungen mit hohem Cr-Gehalt (#9, #10 und #11) keine B2-Reflexe mittels Röntgenbeugung identifizierbar sind. Durch die geschilderten Überlegungen lässt sich auch eine weitere Inkonsistenz im isothermen Schnitt bei 1273 K erklären (Abbildung 6.27 (a)). Der Messpunkt $\text{Al}_{39.8}\text{Cr}_{29.3}\text{Fe}_{30.9}$ [176] liegt im berechneten B2-Gebiet, obwohl dort die A2-Struktur [176] stabil sein sollte, da die „wahre“ A2/B2-Umwandlung zu tieferen Temperaturen verschoben ist.

Im Vergleich zur Optimierung von Wang et al. [205] stellt der entwickelte Datensatz eine deutliche Verbesserung dar, da nun die Phasengleichgewichte auch oberhalb von 1500 K konsistent beschrieben sind. Weiterhin ist die experimentell beobachtete Löslichkeit der dritten Komponente in σ und AlCr_2 erstmals berücksichtigt. Die vier ternären Phasen sind konzentrationsunabhängig modelliert, womit die temperaturabhängigen Stabilitätsbereiche aus der Literatur korrekt nachbildbar sind. Daneben spiegeln die eingeführten Parameter für die B2-Struktur den experimentell beobachteten Trend der A2/B2-Umwandlung aus Kapitel 6.2.2 wider.

Wie bereits erläutert, handelt es sich bei dem vorgestellten Datensatz nicht um eine numerische Optimierung nach dem „Gauß-Verfahren“, sondern um eine manuelle Anpassung von Parametern nach dem „Trail and Error“-Prinzip. Allein der ternäre Interaktionsparameter der Schmelze wird numerisch an die gemessenen Liquidustemperaturen angepasst. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.33 veranschaulicht. Wie erkennbar konnte im Vergleich zu Extrapolationsrechnungen eine merkliche Angleichung an Experimente erzielt werden. Selbst bei sehr hohen Temperaturen in der Nähe des Cr-Schmelzpunktes kann das Modell die experimentellen Werte wiedergeben, trotz der beschriebenen Cr-SGTE-Problematik (Kapitel 4.1).

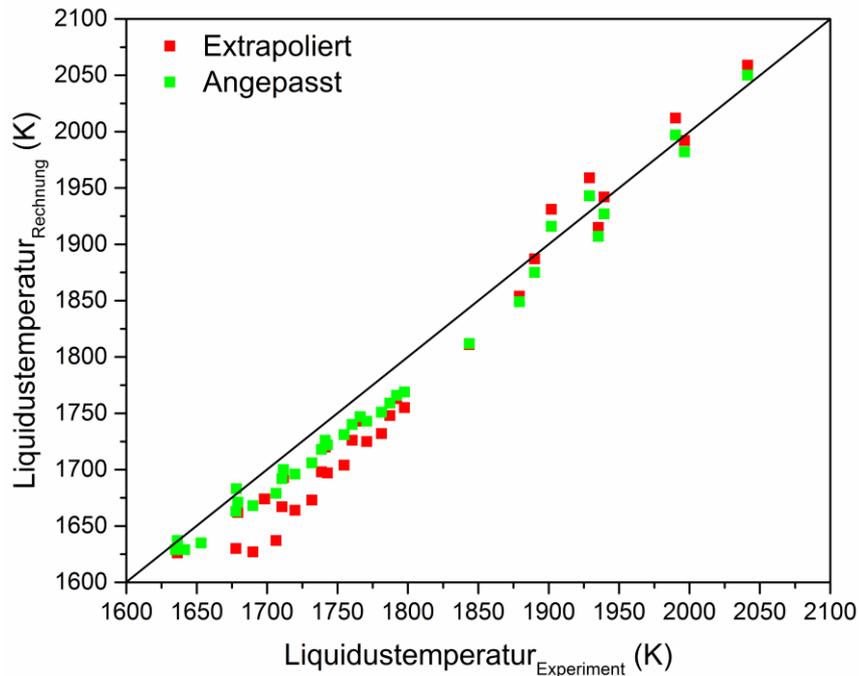


Abbildung 6.33: Vergleich zwischen gemessenen Liquidustemperaturen (Kapitel 6.2.3, [4]) und berechneten Temperaturen. Bei den berechneten Temperaturen wird zwischen Extrapolationsrechnungen aus den binären Systemen (rote Datenpunkte) und Rechnungen mit angepassten ternären Interaktionsparametern (grüne Datenpunkte) unterschieden.

Mithilfe des entwickelten Datensatzes ist erstmalig die Projektion der Liquidusfläche für das Al–Cr–Fe System berechenbar. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.34 (a) und (b) illustriert. Die isothermen Linien sind in 25 K-Intervallen berechnet und in das Gibbs'sche Phasendreieck eingetragen. Weiterhin werden die berechneten monovarianten Linien mit den Konturlinien überlagert. Als Vergleich dient eine aus Experimenten konstruierte Projektion der Liquidusfläche von Khoruzha et al. [181] (Abbildung 6.34 (c)). Wie erwartet ist aus der Gegenüberstellung von Abbildung 6.34 (b) und (c) eine gewisse Abweichung zwischen Rechnung und Experiment festzustellen, die auf vereinfachte Modelle zurückzuführen ist. Insgesamt kann dennoch von einer guten Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentellen monovarianten Gleichgewichten gesprochen werden. Dies schließt automatisch auch die Bereiche der Primärkristallisation ein, die zumindest qualitativ korrekt wiedergegeben werden. Neben Abbildung 6.33 ist aus dem Vergleich von berechneten (Abbildung 6.34 (a)) und experimentellen Liquiduslinien (Abbildung 6.11) abzuleiten, dass mithilfe des entwickelten Datensatzes die eigenen DTA/DSC-Experimente [4] reproduzierbar sind.

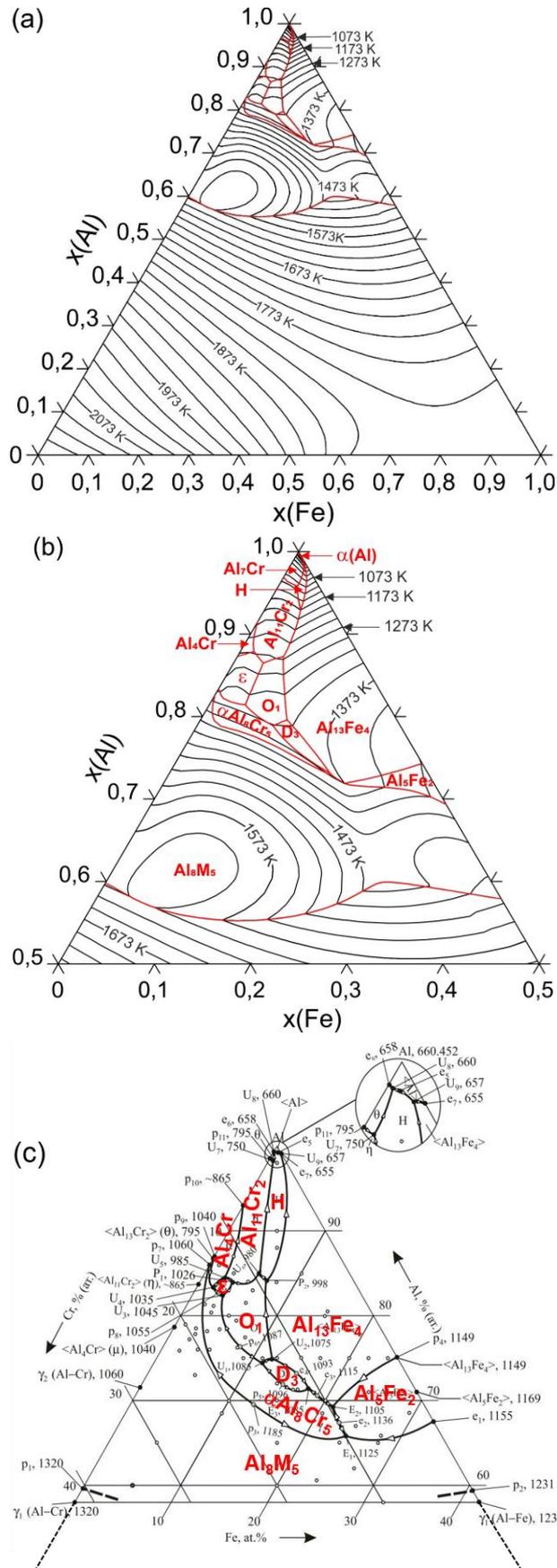


Abbildung 6.34: Projektion der Liquidusfläche für das Al–Cr–Fe System. (a) Komplette Projektion inklusive Isothermen, (b) partielle berechnete Projektion und (c) konstruierte Projektion, in überarbeiteter Form von Khoruzha et al. [181] übernommen.

Auch wenn kein Optimierungsergebnis erzielt werden konnte, welches alle experimentellen Gleichgewichte exakt beschreibt, ist der entwickelte Datensatz dennoch mehr als zufriedenstellend. Im Vergleich zu dem kürzlich veröffentlichten Datensatz von Wang et al. [205] konnte eine signifikante Verbesserung der thermodynamischen Beschreibung erzielt werden. Alle Parameter, die für die Rechnungen benötigt werden, sind im Anhang (Anhang: A10) aufgeführt. Das schließt neben den angepassten Parametern [3] auch diejenigen mit ein, die aus der Literatur übernommen wurden. Die Gültigkeit des Datensatzes beläuft sich auf ein Temperaturintervall zwischen 973 und 3000 K. Da viele Reaktionen unterhalb von 973 K enorm verlangsamt stattfinden und in keinem annehmbaren Verhältnis zur benötigten Wärmebehandlungszeit stehen, liegen dort nur wenige experimentelle Daten vor. Aufgrund der fehlenden Experimente ist der Datensatz bei Temperaturen unter 973 K nicht mehr belastbar.

6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse im Al – Cr – Fe System

Verschiedenste materialwissenschaftliche Untersuchungen werden an Legierungen im Materialsystem Al–Cr–Fe durchgeführt. Unter anderem wird der Verlauf der A2/B2-Umwandlungstemperatur von 0 bis zu 20 At.% Cr mittels DSC und Dilatometrie untersucht. Dabei stellt sich heraus, dass die A2/B2-Umwandlungstemperatur mit zunehmendem Cr-Gehalt und gleichbleibendem Al-Gehalt absinkt. Weiterhin werden an Legierungen in der Cr-reichen Ecke des Gibb'schen Phasendreiecks Solidus- und Liquidustemperaturen mittels Hochtemperatur-DTA bestimmt. Insgesamt sechs Legierungen werden mit dem Lichtbogenschmelzofen hergestellt, bei mehreren Temperaturen gleichgewichtsgegült und abgeschreckt. Anschließend wird deren Gefüge analysiert, was einen Beitrag zum Verständnis von isothermen Schnitten liefert. Aus der kombinierten Untersuchung von vier Legierungen mittels Röntgenographie, EPMA, DSC und REM/EDS kann ein isoplether Schnitt bei konstantem Al-Gehalt konstruiert werden. Zusätzlich konnten an zwei festflüssig Diffusionspaaren Konzentrationen von Phasen im lokalen Gleichgewicht abgeleitet werden. Die beiden unabhängigen Methoden, Gleichgewichtsglügen und Diffusionspaare, zeigen eine gute Übereinstimmung zueinander und bestätigen sich somit gegenseitig.

Die erhobenen experimentellen Daten dienen anschließend, zusammen mit relevanten Literaturdaten, der Anpassung von Modellvariablen im ternären System. Dabei wird die eigens dafür entwickelte Beschreibung des binären Al–Fe Systems implementiert (Kapitel 5.3). Im Anschluss an die Anpassung werden verschiedenste Gleichgewichtsrechnungen

mit den abgeleiteten Parametern durchgeführt. Aus dem Vergleich von gerechneten Isothermen und isoplethen Schnitten mit experimentellen Arbeiten geht hervor, dass diese trotz vereinfachter thermodynamischer Modelle überwiegend vereinbar sind. Gleiches gilt für die erstmalig berechnete Liquidusprojektion, deren monovariante Linien den experimentell konstruierten nahekommen.

Im Sinne der CALPHAD-Philosophie ist eine thermodynamische Modellierung und Optimierung niemals abgeschlossen, da immer neue Aspekte betrachtet oder neue Experimente berücksichtigt werden müssen. Der Schwerpunkt der hier durchgeführten Optimierung liegt nicht auf der exakten Beschreibung aller heterogener Gleichgewichte, sondern auf der konsistenten Modellierung wichtiger Charakteristika, mit einer möglichst geringen Anzahl von veränderlichen Parametern. Unter diesem Gesichtspunkt ist die Modellierung zufriedenstellend und damit für diese Untersuchung abgeschlossen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine thermodynamische Beschreibung für das Al–Cr–Fe System entwickelt. Hierzu erfolgt zunächst eine Literaturevaluation der unären und binären Systeme sowie des darauf aufbauenden ternären Systems, woraus Forschungsfragen für die einzelnen Materialsysteme abgeleitet werden können. Übergeordnetes Ziel ist die computergestützte Anpassung von Parametern der freien Enthalpiefunktion für jede Phase im ternären System, wodurch sich beliebige Gleichgewichte berechnen lassen. Umgesetzt wird dies durch eine Kombination von ausgewählten Schlüsselexperimenten und computergestützter Thermodynamik, was sich unter dem Oberbegriff der CALPHAD-Methode zusammenfassen lässt.

Wärmekapazitäten stellen wesentliche thermo-physikalische Eigenschaft eines Materials dar, die von grundlegender Bedeutung für die Modellierung der freien Enthalpiefunktion ist. Aufgrund festgestellter experimenteller Defizite wird die Wärmekapazität im Rahmen dieser Arbeit für drei intermetallische Al–Fe Phasen temperaturabhängig gemessen. Mittels Röntgenographie und metallographischer Schliiffbilder wurde gezeigt, dass durch eine gezielte Wärmebehandlung die vom Herstellungsprozess herrührenden metastabilen Mehrphasengleichgewichte in die gewünschte stabile Gleichgewichtsphase umgewandelt werden konnte. Daraufhin wird die Wärmekapazität für die Phasen Al_2Fe , Al_5Fe_2 und $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ im Temperaturbereich zwischen 223 und 1370 K mit jeweils zwei Proben ermittelt. Generell wird bei allen durchgeführten Experimenten viel Wert auf die Kalibrierung der Geräte gelegt. Falls möglich, dienen zusätzliche Referenzmessungen oder mehrere Geräte bzw. unterschiedliche Methoden der Messwertverifizierung. Die mittels verschiedener DSC-Geräte und Messmethoden ermittelten Wärmekapazitäten, stimmen gut miteinander überein. Mit Ausnahme einer Messung liegen alle Einzelmessungen in einem $\pm 3,5\%$ Streuband um die jeweilige Ausgleichskurve. Weiterhin bestätigen die Untersuchungen kürzlich veröffentlichte Literaturdaten, was die Messgenauigkeit selbst bei hohen Temperaturen von bis zu 1370 K hervorhebt. Zwischen 1000 und 1200 K ist bei den drei untersuchten Phasen ein signifikanter Anstieg der Wärmekapazität zu verzeichnen, vermutlich hervorgerufen durch thermisch induzierte Punktdefekte. Bei der thermodynamischen Modellierung dienen die erhobenen Wärmekapazitätsdaten der Substitution der Neumann–Kopp-Approximation, wodurch die thermodynamische Beschreibung des Al–Fe Systems maßgeblich verbessert wird. Die Einführung eines Homogenitätsbereichs für Al-reiche intermetallischer Phasen erfordert die Implementierung

neuer Modelle für Al_2Fe , Al_5Fe_2 und $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$. Ein Vier-Untergittermodell wird für Al_8M_5 entwickelt, um die Grundlage für eine konsistente Modellierung des Al–Cr–Fe Systems zu schaffen. Mithilfe der erstellten Al–Fe Beschreibung kann das Phasendiagramm berechnet und invariante Temperaturen mit einer Genauigkeit von ± 3 K reproduziert werden. Ferner decken sich die berechneten Wärmekapazitäten, Aktivitäten, Mischungsenthalpien und Bildungsenthalpien mit den zur Optimierung herangezogenen Literaturdaten.

Im ternären System dienen experimentelle Untersuchungen der Aufklärung von nicht zweifelsfrei geklärten Phasenreaktionen und Gleichgewichten. Unter anderem wird, ausgehend vom Al–Fe System, der Verlauf der A2/B2-Ordnungsumwandlung mittels thermischer Analyse systematisch untersucht. Durch das Legieren mit 20 At.% Cr kann eine Temperaturabnahme von über 200 K, bei gleichbleibendem Al-Gehalt, festgestellt werden. Im Hinblick auf die A2/B2-Umwandlung beläuft sich die Abweichung zwischen DSC und Dilatometrie auf lediglich ± 10 K. Gleichgewichtsglühungen und Diffusionspaare dienen der Aufklärung von heterogenen Phasengleichgewichten bei verschiedenen Temperaturen. Durch ortsaufgelöste Untersuchungen von Zusammensetzungen mittels EPMA/WDS können Konoden und Dreiphasengleichgewichte abgeleitet werden. Dabei konnte unter anderem für die AlCr_2 -Phase eine beachtliche Löslichkeit für die dritte Komponente festgestellt und im Rahmen der Mikrosondenmessungen auf etwa 22 At.% Fe quantifiziert werden. Aus der kombinierten Analyse von vier Legierungen, die auf mehreren Temperaturniveaus gegläht wurden, kann mithilfe von Röntgenographie, DSC, REM/EDS und EPMA/WDS ein isoplether Schnitt zwischen $\text{Al}_{52.5}\text{Cr}_{47.5}$ und $\text{Al}_{52.5}\text{Fe}_{47.5}$ qualitativ konstruiert werden. Zusätzlich dienen Hochtemperaturmessungen in der Cr-reichen Ecke des Gibbs'schen Dreiecks der Erstellung von Solidus- und Liquiduslinien im Temperaturbereich zwischen 1473 und 2073 K. Die erhobenen Messdaten fungieren anschließend, zusammen mit relevanten Literaturinformationen, als Eingangsdaten für die computergestützte thermodynamische Modellierung des ternären Al–Cr–Fe Systems. Die Literaturbeschreibungen der binären Randsysteme Al–Cr und Fe–Cr werden akzeptiert, die Parameter für das Al–Fe System aus der vorliegenden Arbeit übernommen. Neue Modellparameter werden implementiert und bestehende Parameter angepasst, um den Zusammensetzungsbereich binärer Phasen ins Ternäre zu erweitern. Weiterhin werden Ternäre Phasen temperaturabhängig modelliert, die Schmelzebeschreibung numerisch angepasst und die A2/B2-Umwandlung an Experimente angeglichen. Daran schließt sich der Abgleich zwischen den mit Parametern berechneten und den experimentellen Daten an. Hierzu dienen unter anderem isotherme Schnitte, die bei 973, 1173, 1273, 1315, 1348 und 1433 K berechnet und mit experimentellen Daten überlagert werden. Daneben wird ein isoplether Schnitt bei

einem konstanten Al-Gehalt von 52,5 At.% berechnet und mit experimentell beobachteten Phasenumwandlungstemperaturen verglichen. Abschließend wird eine Liquidus-Projektion für das gesamte Gibbs'sche Phasendreieck berechnet und einer auf Experimenten basierenden Projektion gegenübergestellt. Aus den Vergleichen kann allgemein geschlussfolgert werden, dass der Datensatz viele elementare Charakteristika abbildet und somit eine zufriedenstellende Modellierung darstellt jedoch nicht in der Lage ist, alle experimentell beobachteten Details wiederzugeben. Im Vergleich zu Datensätzen aus der Literatur stellen die angepassten Parameter eine bedeutsame Verbesserung dar. Beispielsweise wurde erstmals der Homogenitätsbereich der σ - und der AlCr_2 -Phase im Ternären modelliert. Die aus der Literaturevaluierung in Kapitel 4.4 herausgearbeiteten Forschungsfragen und Ziele wurden damit erfolgreich bearbeitet. Letztendlich konnte, basierend auf der CALPHAD-Methode, eine konsistente thermodynamische Beschreibung für das Al–Cr–Fe System entwickelt werden.

Der ternäre Al–Cr–Fe Datensatz könnte durch weitere Komponenten ergänzt werden. Würde beispielsweise Sauerstoff hinzugefügt, müsste die Datenbank um die Systeme Al–O, Fe–O, Cr–O, Al–Cr–O, Al–Fe–O und Cr–Fe–O erweitert werden. Damit könnten unterstützende Rechnungen zu „Quench-Versuchen“ durchgeführt werden, um Reaktionen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck zuverlässig zu prognostizieren. Weiterhin möglich wäre die Komplementierung der Datenbank mit den Elementen W, Y und Ti. Dadurch würde ein Datensatz generiert, der zur Entwicklung von ODS-Stählen eingesetzt werden könnte.

A Anhang

A1. Veröffentlichungen

Publikationen (peer-reviewed)

1. M. Rank, P. Gotcu-Freis, P. Franke und H.J. Seifert, Thermodynamic investigations in the Al–Fe system: Heat capacity measurements of three intermetallic phases, *Intermetallics* **94** (2018) 73–82.
2. M. Rank, P. Franke und H.J. Seifert, Thermodynamic investigations in the Al–Fe system: Thermodynamic modeling using CALPHAD, *Int. J. Mater. Res.* **110** (2019) 406–421.
3. M. Rank, P. Franke, J. Hoffmann und H.J. Seifert, Experimental investigation of phase equilibria in the Al–Cr–Fe system, *CALPHAD* **66** (2019) 101638.

Publikationen zusammen mit dem Materials Science International Team (MSIT)

1. H.K.C. Kumar, M. Palm, M. Rank, A. Walnsch und A. Watson in G. Effenberg (ed.), MSI Eureka, *Al–Co–Fe Ternary Phase Diagram Evaluation: MSI Materials Science International Services GmbH*, Stuttgart, 2019.

Konferenzbeiträge (Vorträge)

1. M. Rank, P. Gotcu-Freis, P. Franke und H.J. Seifert, Thermodynamic modeling of the binary Al–Fe system using Thermo-Calc software, Thermo-Calc Software User Group Meeting XV - Germany, 31.08.17–01.09.17, Aachen, Deutschland.
2. M. Rank, P. Franke, P. Gotcu-Freis und H.J. Seifert, Thermodynamic modeling and heat capacity measurements in the binary Al–Fe system, Intermetallics Conference, 02.10.17–06.10.17, Bad Staffelstein, Deutschland.

3. M. Rank, P. Franke und H.J. Seifert, Experimental investigations in the Al–Cr–Fe and the Al–Fe subsystem, 1th International Materials Science Summer School 2018, 11.05.18, Karlsruhe, Deutschland.
4. M. Rank, P. Franke und H.J. Seifert, Thermodynamic investigations in the Al–Cr–Fe system, International Conference on Computer coupling of phase diagrams and thermochemistry (CALPHAD) XLVII, 27.05.18–01.06.18, Querétaro, Mexiko.
5. M. Rank, P. Franke und H.J. Seifert, Thermodynamic modeling of the ternary Al–Cr–Fe system, Thermo-Calc Software User Group Meeting XVI - Germany, 06.09.18–07.09.18, Aachen, Deutschland.
6. M. Rank, P. Franke und H.J. Seifert, Phase equilibria of Al–Cr–Fe ternary system: experimental study and thermodynamic calculations, Materials Science and Engineering (MSE), 26.09.18–28.09.18, Darmstadt, Deutschland.
7. M. Rank, P. Franke und H.J. Seifert, Experimental investigations and thermodynamic modeling of the Al–Cr–Fe system, TMS 2019 Annual Meeting & Exhibition, 10.03.19–14.03.19, San Antonio, TX, Vereinigte Staaten von Amerika.

A2. Literaturüberblick des Al–Fe Systems

Gemäß dem CALPHAD-Ansatz wird die zur Verfügung stehende Literatur evaluiert. Dazu erfolgt eine tabellarische Untergliederung in Veröffentlichungen zu thermochemischen Daten (Tabelle A.1), Ab-initio-Rechnungen (Tabelle A.2) und konstitutionellen Daten (Tabelle A.3). Jede Literaturstelle wird mit einem Index für die thermodynamische Optimierung versehen. Der Index A bedeutet dabei, dass diese Daten als Input für die Optimierung verwendet werden, B: diese Daten dienen zum zusätzlichen Abgleich der Modellierungsergebnisse und C: diese Daten sind nur der Vollständigkeit halber gelistet. Die entsprechenden Entscheidungskriterien sind in Kapitel 4.2.3 zugrunde gelegt. Die in Tabelle A.3 aufgeführten Veröffentlichungen, welche mit Index B versehen sind, wurden zwar mit den berechneten Ergebnissen abgeglichen, aber aus Übersichtsgründen in dieser Arbeit nicht graphisch veranschaulicht.

Tabelle A.1: Thermochemische Daten zum Al–Fe System, reproduziert von [3].

Typ	Quelle	Legierungsbereich (At.% Al)	Methode	Index
Bildungsenthalpie	Gasior et al., 2012 [152]	71,43, 66,66	Mischungskalorimeter	A
	Bencze et al., 2003 [236] Raj et al., 2003 [260]	30 – 51	KEMS	B
	Breuer et al., 2001 [241]	30 – 50	Mischungskalorimeter	B
	Feutelais et al., 2001 [242]	28	Mischungskalorimeter	B
	Rzyman et al., 2000 [243]	50	Mischungskalorimeter	B
	Eldridge und Komarek, 1964 [246]	5 – 75	Isopiestic Methode	B
	Radcliff et al., 1961 [247]	5 – 76	EMF	B
	Kubaschewski und Dench, 1955 [244]	30 – 75	Reaktionskalorimeter	B
	Oelsen und Middel, 1937 [228]	0,6 – 75	Mischung der flüssigen Elemente bei RT	A
	Biltz, 1937 [245]	75	Mischungskalorimeter (Säure)	B
Wärmekapazität	Zienert et al., 2016 [153]	71,43	DSC	A
	Chi et al., 2010 [154]	71,43	Physikalisches Objektmesssystem	A
	Illeková et al., 2002 [218]	76,47	DSC	B
Aktivität	Bencze et al., 2003 [236] Raj et al., 2003 [260]	30 – 51	KEMS	B
	Jacobsen, 1996 [261]	18,5 – 58,0	KEMS	C
	Jacobsen und Mehrotra, 1993 [225]	0 – 100	KEMS	A
	Ichise et al., 1977 [262]	0 – 100	KEMS	C
	Batalin et al., 1971 [227]	10 – 90	EMF	A
	Belton und Fruehan, 1969 [226]	0 – 100	KEMS	A

	Coskun und Elliott, 1968 [263]	33 – 100	Trägergas-Methode	C
	Mitani und Nagai, 1968 [264]	66,1 – 94,6	Blasenbildungsmethode	C
	Radcliff et al., 1961 [247]	5 – 76	EMF	C
	Chipman und Floridis, 1955 [224]	0 – 40	EMF	A
Mischungs-enthalpie	Petrushevskiy et al., 1972 [147]	0 – 100	Hochtemperaturkalorimeter	A
	Woolley und Elliott, 1967 [146]	0 – 35	Modifiziertes Hochtemperatur-Mischungskalorimeter	A

Tabelle A.2: Bildungsenthalpien bei 0 K für Phasen im Al-Fe System basierend auf Ab-initio-Rechnungen, reproduziert von [3].

Quelle	Phase	Index
Zheng et al., 2017 [137]	B2, D0 ₃	B
Zhang et al., 2014 [265]	B2, D0 ₃	C
Gonzales-Ormeño und Petrilli, 2002 [266]	B2, D0 ₃	C
Mihalkovič und Widom, 2012 [237]	B2, Al ₂ Fe Al ₅ Fe ₂ , Al ₁₃ Fe ₄	B
Connétable und Maugis, 2008 [238]	B2, D0 ₃	B
Maugis et al., 2006 [240]	B2	B
Lechermann et al., 2005 [239]	B2, D0 ₃	B

Tabelle A.3: Konstitutionelle Daten im Al-Fe System, reproduziert von [3].

Quelle	Methode	Bemerkung	Index
Zienert et al., 2016 [153]	DSC	Al ₅ Fe ₂	A
Han et al., 2016 [144]	DSC, DC	Homogenitätsbereich von Al-reichen intermetallischen Phasen	A
Li et al., 2016 [145]	DTA, DC	Homogenitätsbereich von Al-reichen intermetallischen Phasen	A
Li et al., 2014 [149]	DTA	Homogenitätsbereich der Al ₈ M ₅ Phase	A
Stein und Palm, 2007 [229]	DTA	Komplettes Phasendiagramm	A
Balanetskyy et al., 2004 [211]	DTA	Al ₂ Fe	B
Inden und Pepperhoff, 1990 [267]	Hochtemperatur Neutronenbeugung, Adiabatisches Hochtemperatur-Kalorimeter	A2/B2	B
Oscarsoon et al., 1988 [253]	Mössbauer-Spektroskopie, Thermoelektrische Kraftmessung, Nasschemische Analyse	Fe-Löslichkeit in Al	B
Griger et al., 1987 [234]	DTA	-	B

Wachtel und Bahle, 1987 [268]	Magnetothermische Analyse	A2/B2	B
Lendavi, 1986 [269]	DTA	66 – 100 At.% Al	B
Lendavi, 1985 [270]	DTA	66 – 100 At.% Al	B
Köster und Gödecke, 1980 [271]	Dilatometrie	A2/B2	B
Schürmann und Hagen, 1980 [272]	Thermische Analyse	Keine Messwerttabelle	B
Honda und Hirokawa, 1972 [273]	XRD	Löslichkeit der $Al_{13}Fe_4$ Phase (Fe-seitig)	B
Nishio et al., 1970 [254]	Mössbauer-Spektroskopie	Fe-Löslichkeit in Al	B
Hirano und Hishinuma, 1968 [249]	DC	γ -loop	B
Rocquet et al., 1967 [230, 248]	Dilatometrie, Metallographie	γ -loop	A
Davies, 1963 [274]	XRD, Dilatometrie	A2/B2	B
Lee, 1960 [275]	Thermische Analyse	Haltezeit nach dem Abkühlen und vor dem Wiederaufheizen war evtl. zu gering, um Gleichgewicht zu erhalten.	B
Lesnik und Skvorchuk, 1960 [250]	Widerstandsmessungen	γ -loop	B
Gebhardt und Obrowski, 1953 [276]	XRD	Löslichkeit der Al_5Fe_2 - und $Al_{13}Fe_4$ -Phase	B
Crussard und Aubertin, 1949 [231]	Thermoelektrische Messungen	Fe-Löslichkeit in Al	A
Edgar, 1949 [232]	Elektrische Widerstandsmessungen	Fe-Löslichkeit in Al	A
Osawa und Murata, 1941 [277]	Dilatometrie, Abkühlkurven	Gesamtes Phasendiagramm	B
Roth, 1939 [233]	Leitfähigkeitsmessungen	Fe-Löslichkeit in Al	A
Wever und Müller, 1930 [251]	Abkühlkurven	γ -loop	B
Gwyer und Phillips, 1927 [278]	Abkühlkurven	Gesamtes Phasendiagramm	B
Isawa und Murakami, 1927 [252]	Abkühlkurven	Gesamtes Phasendiagramm; Systematische Abweichung zu niedrigeren Temperaturen	B
Kurnakow et al., 1922 [279]	Abkühlkurven	Systematische Abweichung zu höheren Temperaturen; verunreinigtes Al (0,49% Si, 0,34% Fe)	B
Gwyer, 1908 [280]	Abkühlkurven	Systematische Abweichung zu niedrigeren Temperaturen	B

A3. Literaturüberblick des Al–Cr–Fe Systems

Die folgenden Tabellen geben einen Überblick über die in der Literatur vorhandenen experimentellen Untersuchungen zum ternären Al–Cr–Fe System. Bewertet wird die Literatur in Kapitel 4.3, weshalb dies hier nicht stattfindet. In Tabelle A.4 sind Untersuchungen zu isothermen und isoplethen Schnitten gelistet und in Tabelle A.5 Veröffentlichungen zu Solidus- und Liquidustemperaturen.

Tabelle A.4: Experimentelle Informationen zu isothermen und isoplethen Schnitten im ternären Al–Cr–Fe System.

Quelle	Experimentelle Daten	Methoden
Zhou et al., 2015 [183]	Isothermer Schnitt bei 973 K in Al-reicher Ecke	EDS, XRD
Pavluchkov et al., 2014 [112]	Acht isotherme Schnitte bei: 973, 1073, 1173, 1273, 1315, 1348, 1373 und 1433 K in Al-reicher Ecke	EDS, XRD, DTA
Khoruzha et al., 2011 [180]	Konoden bei verschiedenen Temperaturen	EPMA, XRD, DTA
Palm, 1997 [176]	Isothermer Schnitt bei 1273 K (keine ternären Phasen)	EPMA, XRD
Tretyachenko et al., 1991 [173]	Isoplether Schnitt: Al ₅₀ Fe ₅₀ –Al ₁₅ Cr ₇₀ Fe ₁₅	XRD, DTA
Kozheurov et al., 1970 [174, 175]	Vier isoplethe Schnitt von Liquidustemperaturen: Fe ₇₀ Cr ₃₀ –Al ₇₀ Cr ₃₀ , Fe ₆₀ Cr ₄₀ –Al ₆₀ Cr ₄₀ , Fe ₅₀ Cr ₅₀ –Al ₃₀ Fe ₂₀ Cr ₅₀ und Fe ₃₀ Cr ₇₀ –Al ₃₀ Cr ₇₀	AK ^a
Chubb et al., 1958 [170]	Fünf isotherme Schnitte im Al-armen Bereich der σ -Phase bei: 873, 923, 937, 1023 und 1173 K	XRD
Tagaya und Nenno, 1955 [171]	Phasengrenze zwischen σ +A2 bei 5 Temperaturen: 773, 873, 973, 1073 und 1173 K	Härte, XRD
Pratt und Raynor, 1951 [169]	Zwei isotherme Schnitte in der Al-reichen Ecke bei: 698 und 873 K	XRD
Kornilov et al., 1945 [166, 167]	Zwei isotherme Schnitte bei RT und 1423 K im Al-armen Bereich. Zusätzlich sieben isoplethe Schnitte: Al ₅ Fe ₉₅ –Al ₅ Cr ₆₅ Fe ₃₀ , Al ₁₅ Fe ₈₅ –Al ₁₅ Cr ₆₅ Fe ₂₀ , Al ₂₅ Fe ₇₅ –Al ₂₅ Cr ₇₀ Fe ₅ , Cr ₁₅ Fe ₈₅ –Al ₈₈ Cr ₂ Fe ₁₀ , Cr ₂₅ Fe ₇₅ –Al ₆₁ Cr ₁₀ Fe ₂₉ , Cr ₅₀ Fe ₅₀ –Al ₈₀ Cr ₁₀ Fe ₁₀ und Cr ₇₅ Fe ₂₅ –Al ₆₀ Cr ₃₀ Fe ₁₀ (Masseprozent)	AK ^a , XRD

^a Abkühlkurven

Tabelle A.5: Überblick zu Veröffentlichungen von Liquidus- und Solidustemperaturen.

Quelle	Untersuchungsbereich	Experimentelle Methode
Pavlyuchkov et al., 2014 [112]	Al-reiche Ecke	EDS
Khoruzha et al., 2011 [180]	Al-reiche Ecke	EPMA
Khoruzha et al., 2011 [181]	Al-reiche Ecke	DTA
Tretyachenko et al., 1991 [173]	Al ₅₀ Fe ₅₀ –Al ₁₅ Cr ₇₀ Fe ₁₅	DTA
Kozheurov et al, 1970 [174, 175]	Ganzer Konzentrationsbereich	AK ^a

Kornilov et al., 1945 [167]	Ganzer Konzentrationsbereich	AK ^a
Grunert, 1935 [198]	eine Legierung	-
Taillandier, 1932 [197]	Al-reiche Ecke	AK ^a

^a Abkühlkurven

In Tabelle A.6 werden die von Khoruzha et al. [181] gemessenen oder extrapolierten invarianten Temperaturen aufgeführt. Dabei bedeutet e,E – eutektische Umwandlung, p,P – peritektische und U – Umwandlungsreaktion. Die Kleinbuchstaben geben Dreiphasengleichgewichte an, die bei Temperaturmaxima oder -minima entstehen und Großbuchstaben Vierphasengleichgewicht bzw. ternäre invariante Reaktionen. Insgesamt existieren nach Khoruzha et al. [181] drei ternäre Eutektika, zwei Peritektika und neun Übergangsebenen.

Tabelle A.6: Invariante Reaktionen im Al–Cr–Fe System basierend auf einer Veröffentlichung von Khoruzha et al. [181].

Reaktion	Typ	Temp. (K)	Zusammensetzung		
			Al	Cr	Fe
$L + Al_8M_5 \leftrightarrow \alpha Al_8Cr_5$	p ₃ (max.)	1458	-	-	-
$L \leftrightarrow \alpha Al_8Cr_5 + Al_5Fe_2$	e ₂ (max.)	1409	-	-	-
$L \leftrightarrow \alpha Al_8Cr_5 + Al_8M_5 + Al_5Fe_2$	E ₁	1398	66,0	10,0	24,0
$L \leftrightarrow \alpha Al_8Cr_5 + Al_{13}Fe_4$	e ₃ (max.)	1388	-	-	-
$L \leftrightarrow Al_{13}Fe_4 + Al_5Fe_2 + \alpha Al_8Cr_5$	E ₂	1378	69,2	10,0	20,8
$L + \alpha Al_8Cr_5 \leftrightarrow D_3$	p ₅ (max.)	1369	-	-	-
$L \leftrightarrow D_3 + Al_{13}Fe_4$	e ₄ (max)	1366	-	-	-
$L + \alpha Al_8Cr_5 \leftrightarrow O_1$	p ₆ (max)	1360	-	-	-
$L \leftrightarrow \alpha Al_8Cr_5 + D_3 + Al_{13}Fe_4$	E ₃	1358	71,0	11,0	18,0
$L + \alpha Al_8Cr_5 \leftrightarrow O_1 + D_3$	U ₁	1358	74,3	14,5	11,2
$L + D_3 \leftrightarrow O_1 + Al_{13}Fe_4$	U ₂	1348	74,8	13,0	12,2
$L + \alpha Al_8Cr_5 \leftrightarrow \varepsilon$	p ₈ (max)	1328	-	-	-
$L + \alpha Al_8Cr_5 \leftrightarrow \varepsilon + O_1$	U ₃	1318	82,4	14,3	3,3
$L + \alpha Al_8Cr_5 \leftrightarrow \varepsilon + Al_4Cr$	U ₄	1308	83,0	15,0	2,0
$L + \varepsilon + O_1 \leftrightarrow Al_{11}Cr_2$	P _q	1299	84,0	12,6	3,4
$L + Al_{13}Fe_4 + O_1 \leftrightarrow H$	P ₂	1271	84,0	9,0	7,0
$L + \varepsilon \leftrightarrow Al_4Cr + Al_{11}Cr_2$	U ₅	1258	84,5	13,2	2,3
$L + O_1 \leftrightarrow Al_{11}Cr_2 + H$	U ₆	1253	85,0	9,5	5,5
$L + Al_{11}Cr_2 \leftrightarrow Al_7Cr + H$	U ₇	1023	~98,0	~1,5	~0,5
$L \leftrightarrow (Al) + H$	e ₅ (max)	933,1 < T < 933,5	~99,3	~0,3	~0,4
$L + H \leftrightarrow (Al) + Al_7Cr$	U ₈	933	~99,4	~0,4	~0,2
$L + H \leftrightarrow (Al) + Al_{13}Fe_4$	U ₉	930	~99,2	~0,2	~0,6

A4. Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von Al-Fe Legierungen

In Tabelle A.7 sind Gitterparameter, die aus röntgenographischen Messungen abgeleitet wurden, den entsprechenden Literaturwerten gegenübergestellt. Aus den Gitterparametern kann mithilfe der Gleichungen (A.1) – (A.3) zusätzlich das Volumen der Elementarzelle für die jeweilige Kristallstruktur berechnet werden.

$$V_{ort} = a \cdot b \cdot c \quad (\text{A.1})$$

$$V_{mon} = a \cdot b \cdot c \cdot \sin(\beta) \quad (\text{A.2})$$

$$V_{tr} = a \cdot b \cdot c \cdot \sqrt{1 - \cos(\alpha)^2 - \cos(\beta)^2 - \cos(\gamma)^2 + 2 \cdot \cos(\alpha) \cdot \cos(\beta) \cdot \cos(\gamma)} \quad (\text{A.3})$$

Tabelle A.7: Mit MAUD abgeleitete Gitterparameter der untersuchten Legierungen #1 – 6 im wärmebehandelten Zustand, reproduziert von [2]. Die aus den Gitterparametern berechneten Volumina der EZ (Gleichungen (A.1) – (A.3)) sind ebenfalls angegeben sowie Literaturdaten.

Phase	Gitterparameter						V _{EZ} (Å ³)	Quelle
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)		
Al ₂ Fe	4,8745(6)	6,4545(8)	8,7361 (10)	87,930(9)	74,396(9)	83,062(9)	262,79	[158]
	4,850(4)- 4,872(6)	6,463(5)- 6,520(6)	8,71(1)- 8,74(1)	88,20(5)- 87,19(5)	74,36(5)- 74,28(7)	82,99(6)- 83,20(6)	261,0- 265,3	[145]
	4,878(1)	6,461(2)	8,800(3)	91,75(5)	73,27(5)	96,89(3)	263,69	[281]
	4,862(1)	6,446(2)	8,791(2)	91,56(2)	73,39(2)	96,86(2)	262,12	[150]
	4,8643(3)	6,4502(4)	8,7533(5)	87,88(5)	74,44(5)	83,13(5)	262,67	#1
	4,8640(7)	6,4562(9)	8,7449 (13)	88,04(1)	74,41(1)	83,11(1)	262,60	#2
Al ₅ Fe ₂	7,6559(8)	6,4154(6)	4,2184(4)	-	-	-	207,19	[159]
	7,647(3)- 7,657(2)	6,414(3)- 6,404(2)	4,208(2)- 4,229(1)	-	-	-	206,4- 297,4	[145]
	7,6573(6)	6,4087(2)	4,2265(3)	-	-	-	207,41	[282]
	7,6486 (12)	6,4131(9)	4,2165(8)	-	-	-	206,82	[283]
	7,6570(4)	6,4160(4)	4,2171(3)	-	-	-	207,17	#3
	7,6544(4)	6,4134(4)	4,2167(3)	-	-	-	207,00	#4
Al ₁₃ Fe ₄	15,492(2)	8,078(2)	12,471(1)	-	107,69(1)	-	1486,88	[214]
	15,496(5)	8,052(6)	12,477(8)	-	107,69(4)	-	1483	[145]
	15,500(2)	8,074(1)	12,475(1)	-	107,70(1)	-	1487,30	[282]
	15,489(1)	8,0831(5)	12,476(2)	-	107,43(1)	-	1490,26	[161]
	15,5020 (8)	8,0750(4)	12,4700 (7)	-	107,72(5)	-	1486,92	#5
	15,5009 (8)	8,0630(4)	12,4602 (7)	-	107,73(5)	-	1483,35	#6

A5. Atompositionen von Kristallstrukturen im Al–Cr–Fe System

Für die thermodynamische Modellierung ist die Kenntnis der Atompositionen entscheidend, daher werden diese in den folgenden Tabellen aufgelistet. In Tabelle A.8 werden die Atompositionen der relevanten Phasen für das binäre Al–Fe System aufgeführt, in Tabelle A.9 für das Al–Cr System und in A.10 für das Fe–Cr System. Aus Tabelle A.11 sind zusätzlich die bekannten Atompositionen ternärer Phasen zu entnehmen.

Tabelle A.8: Atompositionen und Besetzungen von relevanten Phasen im Al–Fe System, reproduziert von [3].

Phase	Label	Multiplizität	Wyckoffsymbol	Atomkoordinaten			Besetzung
				x	y	z	
Al ₂ Fe [158]	Fe1	2	i	0,1424(2)	0,15941(18)	0,41723(13)	1
	Fe2	2	i	0,2297(3)	0,35270(19)	0,87318(14)	1
	Fe3	1	a	0	0	0	1
	Al1	2	i	0,4923(6)	0,0078(4)	0,1649(3)	1
	Al2	2	i	0,0427(6)	0,1135(4)	0,7098(3)	1
	Al3	2	i	0,6015(6)	0,1853(4)	0,5262(3)	1
	Al4	2	i	0,0189(6)	0,2916(4)	0,1677(3)	1
	Al5	2	i	0,3095(5)	0,6629(4)	0,0357(3)	1
	Al6	2	i	0,4221(6)	0,4438(4)	0,2981(3)	1
	M1(Fe/Al)	2	i	0,1632(3)	0,4731(2)	0,59169(17)	0,705(10)/ 0,295(10)
η-Al ₅ Fe ₂ [159]	Al1	4	b	0	0,5	0	0,32(4)
	Al2	8	f	0	0,534(2)	0,830(7)	0,24(2)
	Al3	8	g	0,1880(2)	0,1467(2)	0,25	1
	Fe1	4	c	0	0,8277(1)	0,25	1
Al ₁₃ Fe ₄ [214]	Fe1	4	i	0,0851(1)	0	0,3821(2)	1
	Fe2	4	i	0,4018(2)	0	0,6234(2)	1
	Fe3	4	i	0,0906(1)	0	0,9889(2)	1
	Fe4	4	i	0,4031(1)	0	0,9859(2)	1
	Fe5	8	j	0,3195(1)	0,2938(2)	0,2777(1)	1
	Al1	4	i	0,0649(3)	0	0,1743(4)	1
	Al2	4	i	0,3232(4)	0	0,2819(4)	0,92(2)
	Al3	4	i	0,2377(3)	0	0,5349(4)	1
	Al4	4	i	0,0736(3)	0	0,5803(4)	1
	Al5	4	i	0,2406(3)	0	0,9608(4)	1
	Al6	4	i	0,4792(3)	0	0,8288(4)	1
	Al7	2	d	0,5	0	0,5	1
	Al8	4	i	0,3057(3)	0	0,7728(4)	1
	Al9	4	i	0,0870(3)	0	0,7885(4)	1
Al10	8	j	0,1850(2)	0,2168(5)	0,1106(2)	1	

	Al11	8	j	0,3677(2)	0,2113(4)	0,1097(2)	1
	Al12	8	j	0,1783(2)	0,2210(4)	0,3346(2)	1
	Al13	8	j	0,4916(2)	0,2334(4)	0,3296(2)	1
	Al14	8	j	0,3634(2)	0,2188(4)	0,4786(2)	1
	Al15	4	g	0	0,2496(6)	0	1
Al ₈ M ₅ [150]	Fe1	8	c	0,8292(5)	0,8292(5)	0,8292(5)	1
	Fe2	12	e	0,3541(6)	0	0	1
	Al1	8	c	0,1368(8)	0,1368(8)	0,1368(8)	1
	M1(Fe/Al)	24	g	0,3121(5)	0,3121(5)	0,0156(6)	0,05/0,95

Tabelle A.9: Atompositionen und Besetzungen von relevanten Phasen im Al–Cr System.

Phase	Label	Multiplizität	Wyckoff-Symbol	Atomkoordinaten			Besetzung
				x	y	z	
Al ₈ M ₅ [89]	Al1	24	g	0,3087	0,3087	0,0394	1
	Cr1	8	c	0,83	0,83	0,83	1
	M1(Al/Cr)	8	c	0,1062	0,1062	0,1062	0,75/0,25
	M2(Al/Cr)	12	e	0,3522	0	0	0,167/0,833
αAl ₈ Cr ₁₅ [90]	Cr1	1	a	0,1795	0,1795	0,1795	0,5
	Cr2	1	a	-0,3071	-0,3071	-0,3071	1
	Cr3	3	b	0	0	0,3451	1
	M1(Al/Cr)	3	b	0,0055	0,0055	-0,2096	0,5/0,5
	M2(Al/Cr)	3	b	0,3699	0,3699	0,0306	0,333/0,667
	M3(Al/Cr)	3	b	0,3608	0,3608	0,5720	0,5/0,5
	Al1	3	b	-0,3608	-0,3608	-0,0095	1
	Al2	3	b	-0,2709	-0,2709	-0,6270	1
AlCr ₂ [88]	Al1	2	a	0	0	0	1
	Cr1	4	e	0	0	0,319	1

Tabelle A.10: Atompositionen und Besetzungen der relevanten Phase im Cr–Fe System.

Phase	Label	Multiplizität	Wyckoff-Symbol	Atomkoordinaten			Besetzung
				x	y	z	
σ [120]	M1(Fe/Cr)	2	a	0	0	0	0,6/0,4
	M2(Fe/Cr)	4	f	0,3981(6)	0,3981(6)	0	0,45/0,55
	M3(Fe/Cr)	8	i	0,4632(7)	0,1316(6)	0	0,6/0,4
	M4(Fe/Cr)	8	i	0,7376(6)	0,0653(6)	0	0,65/0,35
	M5(Fe/Cr)	8	j	0,1823(6)	0,1823(6)	0,2524(6)	0,5/0,5

Tabelle A.11: Atompositionen und Besetzungen von relevanten Phasen im Al-Cr-Fe System.

Phase	Label	Multiplizität	Wyckoff-Symbol	Atomkoordinaten			Besetzung
				x	y	z	
O ₁ [187]	Al1	Nicht angegeben		0	0,3845(2)	0,1462(2)	0,99
	Al2			0	0,3975(2)	0,2852(2)	0,97
	Al3			0	0	0,2885(3)	0,96
	Al4			0	0,5	0,0631(3)	1,01
	Al5			0	0,0994(2)	0,07061(2)	1,06
	Al6			0,1945(2)	0,5	0,1738(2)	1
	Al7			0,1881(2)	0,3115(2)	0,3082(2)	0,94
	Al8			0,1137(2)	0,3146(2)	0,2199(2)	0,98
	Al9			0,1845(2)	0	0,0897(2)	0,97
	Al10			0,1118(2)	0,5	0,3485(2)	0,98
	Al11			0,1127(2)	0,3798(2)	0	0,99
	Al12			0	0,1223(2)	0,2081(2)	0,99
	Al13			0	0,3021(4)	0	0,87
	Al14			0,1804(2)	0,1211(2)	0,2618(2)	0,99
	Al15			0,1811(2)	0	0,1816(2)	0,96
	Al16			0,3137(2)	0,1191(2)	0,4088(2)	0,99
	Al17			0,1148(2)	0,1230(2)	0,3500(2)	0,95
	Al18			0,3866(2)	0,3078(2)	0,3653(2)	0,98
	Al19			0,1224(8)	0,4034(7)	0,4298(7)	0,28
	Al20			0,3209(3)	0,0885(3)	0,0210(3)	0,48
	Al21			0,1862(5)	0	0,5250(4)	0,48
	Al22			0,1809(3)	0,1883(3)	0,5196(3)	0,475
	Al23			0,1151(3)	0,1771(3)	0,4313(3)	0,49
	Al24			0,1156(5)	0	0,5642(4)	0,48
	Al25			0,1861(2)	0,3199(2)	0,3950(2)	0,96
	Al26			0	0	0,4209(6)	0,47
	Al27			0	0,1889(5)	0,4252(4)	0,48
	Al28			0	0,416(1)	0,4241(7)	0,34
	Al28B			0	0,520(3)	0,426(1)	0,17
	Cr1			0	0,5	0,5	0,96
	Cr2			0	0	0,1444	1,04
	Cr3			0	0,1047(3)	0,5	0,98
	Cr4			0	0,3066(2)	0,3622(2)	0,99
	Cr5			0	0,5	0,2114(3)	1,03
	Cr6			0	0,1976(3)	0	0,95
	Cr7			0,1775(2)	0,1966(1)	0,0454(2)	1,028
	Cr8			0,1118(3)	0	0	0,91
	Fe1			0,1877(2)	0	0,3929(2)	0,493
	Fe2			0	0,1942(2)	0,2846(2)	0,402
	Fe3			0	0,3048(2)	0,0721(2)	0,442
Fe4	0,3250(2)	0	0,2375(2)	0,437			

ε [188]	Cr1	8	F	0	0,31485	0,3728	1
	Cr2	8	f	0	-0,12786	0,6864	1
	Cr3	4	c	0,5	0,31246	0,25	1
	Cr4	16	h	0,6717	0,16767	0,4365	1
	Cr5	8	f	0	0,24856	0,4374	1
	Cr6	8	f	0,5	0,06197	0,3735	1
	Cr7	8	g	0,8291	0,02121	0,25	1
	Cr8	8	f	0,5	0,18929	0,1273	1
	Cr9	8	f	0	-0,12479	0,4414	1
	Cr10	4	c	0,5	-0,06084	0,25	1
	Cr11	8	g	0,6704	0,35684	0,25	1
	Cr12	16	h	0,2995	-0,05420	0,4477	0,440
	Al1	8	f	0	-0,11961	0,5645	1
	Al2	16	h	0,1805	0,21535	0,4410	1
	Al3	8	g	0,3071	0,27862	0,25	1
	Al4	8	g	0,8149	0,10201	0,25	1
	Al5	4	c	0,5	0,18285	0,25	1
	Al6	4	c	0,5	0,07444	0,25	1
	Al7	8	f	0	0,19124	0,3674	1
	Al8	8	f	0,5	0,25398	0,1792	1
	Al9	4	c	0	0,30850	0,25	1
	Al10	8	g	0,8216	0,40143	0,25	1
	Al11	16	h	0,6821	0,04884	0,3216	1
	Al12	16	h	0,6139	0,24406	0,4399	1
	Al13	16	h	0,8144	0,29440	0,4435	1
	Al14	8	f	0	0,19190	0,5139	1
	Al15	8	g	0,8831	0,18239	0,25	1
	Al16	16	h	0,6135	0,12811	0,3251	1
	Al17	8	e	0,8038	0	0,5	0,89
	Al18	16	h	0,8186	0,14117	0,1330	1
	Al19	16	h	0,8186	0,33339	0,3253	1
	Al20	16	h	0,6939	0,20636	0,3214	1
	Al21	16	h	0,1875	-0,10351	0,3686	1
	Al22	16	h	0,1868	-0,01760	0,3641	1
	Al23	8	g	0,6792	-0,02333	0,25	0,95
Al24	16	h	0,3872	0,01140	0,4367	1	
Al25	16	h	0,8835	0,25494	0,3235	1	
Al26	16	h	0,6898	0,08808	0,4406	1	
Al27	16	h	0,6122	0,31918	0,3659	1	
Al28	8	f	0	0,37893	0,3229	0,89	
Al29	16	h	0,1832	-0,14307	0,4879	1	
Al30	16	h	0,1107	-0,06642	0,4923	0,94	
Al31	16	h	0,6166	-0,06052	0,3631	0,56	
Al32	16	h	0,8875	0,06135	0,3643	1	
Al33	8	f	0,5	0,00060	0,3165	0,82	
M1(Al/Cr)	8	f	0	-0,00013	0,3136	0,38/0,62	
M2(Al/Cr)	4	c	0	0,06432	0,25	0,84/0,16	
M3(Al/Cr)	8	f	0	0,00534	0,4387	0,6/0,4	

	M4(Al/Cr)	8	f	0	-0,12281	0,3113	0,72/0,28
	M5(Al/Cr)	8	f	0	0,31198	0,4994	0,90/0,1
	M6(Al/Cr)	8	f	0,5	0,12446	0,4373	0,88/0,12
	M7(Al/Cr)	8	f	0	-0,06072	0,3761	0,84/0,16
	M8(Al/Cr)	16	h	0,8872	0,37076	0,4458	0,83/0,17
	M9(Al/Cr)	8	f	0,5	0,06149	0,5149	0,82/0,18
	M10 (Al/Cr)	8	g	0,8873	-0,06046	0,25	0,87/0,13
H [187]	AI1	Nicht angegeben		0,321100	0,56877(6)	0,14219(1)	0,922
	AI2		0,65092(5)	0,23075(5)	0,098113	0,994	
	AI3		0,73232(5)	0,15659(5)	0,056399	1	
	AI4		0,22977(5)	0,57904(5)	0,056381	1	
	AI5		0,61532(4)	0,00257(5)	0,038499	0,997	
	AI6		0,39811(4)	0,48576(4)	0,066457	0,992	
	AI7		0,56559(5)	0,24721(5)	0,008797	1	
	AI8		0,39811(4)	0,48566(4)	0,010688	1	
	AI9		0,31842(5)	0,56483(5)	0,085482	1	
	AI10		0,69804(4)	-0,01132(5)	0,066927	0,997	
	AI11		0,32819(5)	0,12380(4)	0,038513	0,999	
	AI12		0,36838(4)	0,38743(4)	0,114961	1	
	AI13		0,30982(4)	0,50281(4)	0,038374	1	
	AI14		0,22937(5)	0,57825(5)	0,020530	0,999	
	AI15		0,53621(4)	0,08131(5)	0,056505	1	
	AI16		0,73079(4)	0,15465(5)	0,021112	1	
	AI17		0,30405(5)	0,11623(5)	0,118567	0,998	
	AI18		0,20884(4)	0,41719(4)	0,066289	0,996	
	AI19		0,65156(4)	0,23289(4)	0,038702	1	
	AI20		0,49561(4)	0,18919(4)	0,117734	0,998	
	AI21		0,30029(5)	0,40030(5)	0,144882	1	
	AI22		0,62472(4)	0,06606(5)	0,086759	1	
	AI23		0,56465(5)	0,24606(5)	0,068473	1	
	AI24		0,53726(4)	0,08134(5)	0,021094	1	
	AI25		0,62501(4)	0,06969(4)	0,140866	0,995	
	AI26		0,23215(5)	0,58118(4)	0,113695	0,998	
	AI27		0,19561(4)	0,31151(5)	0,117582	0,993	
	AI28		0,01207(5)	0,09721(5)	0,140607	0,988	
	AI29		0,15255(5)	0,42144(4)	0,097944	1	
	AI30		0,76213(4)	0,04073(5)	0,098628	1	
	AI31		0,64891(4)	0,22698(5)	0,133558	0,996	
	AI32		0,15808(5)	0,42635(5)	0,13234(1)	1	
	AI33		0,78561(4)	0,20209(4)	0,145571	0,997	
	AI34		0,06067(4)	0,43469(4)	0,067568	1,000(6)	
	AI35		0,19857(5)	0,31930(5)	0,038236	1	
	AI36		0,56843(4)	0,25099(4)	0,161782	0,997	
	AI37		0,38954(4)	0,02006(4)	0,038744	1	
	AI38		0,07702(4)	0,54030(4)	0,098050	0,994	
	AI39		0	0	0,06134(2)	0,994	

AI40	0,86450(4)	0,01742(5)	0,120494	0,996
AI41	0,03242(5)	0,26610(5)	0,14051(1)	0,989
AI42	0,07555(5)	0,53867(5)	0,132668	1
AI43	0,24400(5)	0,11976(4)	0,152410	0,991
AI44	0,20493(4)	0,41395(5)	0,010546	0,997
AI45	0,03649(5)	0,27440(4)	0,021235	1
AI46	0,40986(5)	0,20368(4)	0,088455	0,986
AI47	0,71401(5)	0,04676(5)	0,165880	0,991
AI48	0,90923(5)	0,01236(4)	0,087536	0,994
AI49	0,16999(5)	0,23320(5)	0,150959	0,992
AI50	0,48065(5)	0,08826(5)	0,088336	0,998
AI51	0,38140(5)	0,00428(5)	0,11797(1)	0,997
AI52	0,48437(5)	0,09040(5)	0,146255	0,995
AI53	0,28805(5)	0,01881(5)	0,087610	0,997
AI54	0,26136(5)	0,13080(5)	0,00876(1)	0,996
AI55	0,26054(4)	0,13089(4)	0,068148	1
AI56	0,14013(5)	0,26763(5)	0,085863	1
AI57	0,01422(5)	0,14994(5)	0,106081	0,992
AI58	0,03718(4)	0,27538(4)	0,056222	1
AI59	0,14473(5)	0,35680(5)	0,16656(1)	1
AI60	0,06145(4)	0,43634(4)	0,010094	0,998
AI61	0,28300(5)	0,29757(5)	0,010213	1
AI62	0,14939(5)	0,03504(5)	0,04041(1)	0,999
AI63	0,13107(5)	0,16529(5)	0,05583(1)	1
TM1A	0	0	0	0,087
TM1B	0	0	0,0095(2)	0,084
TM1C	0	0	0,03063(2)	0,396
TM1D	0	0	0,02120(6)	0,165
TM2	0,40228(2)	0,10839(2)	0,065548	0,945
TM3	0,40282(2)	0,10837(2)	0,011775	0,929
TM4	0,71775(2)	0,14727(2)	0,114797	0,912
TM5	0,02940(2)	0,17615(2)	0,166442	0,895
TM6	0,49582(2)	0,18773(2)	0,038500	0,921
TM7	0,75265(2)	0,04327(2)	0,133609	0,920
TM8	0,01637(2)	0,14784(2)	0,072813	0,997
TM9	0,54420(2)	0,08158(2)	0,114921	0,929
TM10	0,30677(2)	0,49222(2)	0,116097	0,898
TM11	0	0	0,117564	0,890
TM12	0,29353(2)	0,40267(2)	0,089164	0,907
TM13	0,77158(2)	0,03871(2)	0,038794	0,9
TM14	0,08193(2)	0,53459(2)	0,038706	0,907
TM15	0,14765(2)	0,42581(2)	0,038768	0,897
TM16	0,3333	0,6667	0,1667	0,880
TM17	0,04657(3)	0,28709(3)	0,113271	0,623
TM18A	0,05970(5)	0,42568(5)	0,15367(1)	0,526
TM18B	0,1690(1)	0,5247(1)	0,16048(2)	0,374
TM19A	0,01208(8)	0,1422(1)	0,00761(1)	0,306

	TM19B		0,0023(2)	0,1001(2)	0,00774(3)	0,157
	TM20A		0,1380(2)	0,1548(1)	0,02274(4)	0,226
	TM20B		0,1156(3)	0,1575(1)	0,01930(4)	0,229

TM: Übergangsmetalle Cr und/oder Fe

H-Phase [187]: Die Atome TM1A - TM1B, TM1C - TM1D, TM18A - TM18B, TM19A - TM19B, TM20A - TM20B weisen sehr kurze Abstände auf (zwischen 0,51 bis 0,76 Å). Die Positionen können deswegen nicht gleichzeitig vollständig (sondern jeweils $\leq 50\%$) besetzt sein.

A6. Ergebnisse der Wärmekapazitätsmessungen an den Phasen Al_2Fe , Al_5Fe_2 und $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$

In den beiden Tabellen A.12 und A.13 werden die gemessenen Wärmekapazitäten präsentiert. Hierbei wird zwischen Daten aus der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Methode unterschieden. Da bei der kontinuierlichen Methode eine Vielzahl von Messungen bei denselben Temperaturen durchgeführt wurden, können hiervon Typ-A Unsicherheiten berechnet werden. Die angegebene Unsicherheit entspricht dabei der erweiterten Standardmessunsicherheit mit Sicherheitsfaktor $k = 2$. Bei Temperaturen oberhalb von 1273 K wurde nur Einzelmessung durchgeführt, weshalb dort keine Typ-A Unsicherheit angegeben werden kann (Tabelle A.12). Die erweiterte kombinierte Messunsicherheit (Typ-B) ist in Kapitel 5.2.4 diskutiert. Die Messung 204 F1 #1 M4 findet aus genannten Gründen bei der Mittelwertbildung keine Berücksichtigung. Bei der diskontinuierlichen Methode (Tabelle A.13) ist eine statistische Fehlerabschätzung nicht möglich, da die Werte auf Einzelmessungen beruhen. Aufgrund der offensichtlich größeren Streuung im Vergleich zur kontinuierlichen Methode (Kapitel 5.2.4) muss aber von einer größeren Messunsicherheit ausgegangen werden.

Tabelle A.12: Ergebnisse der Wärmekapazitätsmessungen mit der kontinuierlichen Methode unter Verwendung der DSC 204 F1 ($T = 223 - 463\text{K}$), DSC 404 F1 ($T = 423 - 763\text{K}$) und DSC 404 C ($T = 463 - 1370\text{K}$), reproduziert von [2].

DSC		Temperatur (K)	C_p von Al_2Fe ($\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	C_p von Al_5Fe_2 ($\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	C_p von $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ($\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
DSC 204 F1		223	21,14±0,68	20,14±0,71	20,47±0,40
		243	21,88±0,60	21,01±0,55	21,11±0,31
		263	22,52±0,51	21,77±0,48	21,70±0,52
		283	22,97±0,49	22,42±0,45	22,30±0,52
		303	23,38±0,52	22,87±0,38	22,74±0,65
		323	23,79±0,44	23,31±0,43	23,15±0,63
		343	24,10±0,50	23,71±0,33	23,51±0,57
		363	24,43±0,54	24,06±0,35	23,82±0,64
		383	24,74±0,52	24,36±0,28	24,09±0,59
		403	25,00±0,47	24,60±0,33	24,31±0,57
DSC 404 F1		423	25,15±0,54	24,71±0,40	24,63±0,55
		443	25,37±0,52	24,99±0,41	24,83±0,59
		463	25,46±0,60	25,24±0,43	25,03±0,51
		483	25,48±0,59	25,41±0,36	25,22±0,52
		503	25,63±0,62	25,75±0,38	25,37±0,55
		523	25,80±0,61	Umwandlungs- reaktion	25,50±0,56
		543	25,94±0,67		25,65±0,57
563	26,10±0,69	25,80±0,58			
DSC 404 C		583	26,26±0,72	25,96±0,59	
		603	26,37±0,70	26,92±0,57	26,11±0,56

623	26,54±0,75	27,07±0,54	26,25±0,57
643	26,71±0,71	27,21±0,60	26,36±0,58
663	26,84±0,77	27,34±0,60	26,52±0,58
683	26,97±0,77	27,49±0,60	26,67±0,57
703	27,14±0,81	27,63±0,64	26,81±0,55
723	27,35±0,85	27,75±0,63	26,96±0,58
743	27,65±0,51	27,92±0,64	27,11±0,58
763	27,93±0,55	28,05±0,69	27,23±0,64
783	27,94±0,52	27,98±0,45	27,15±0,76
803	28,02±0,59	28,24±0,58	27,36±0,74
823	28,19±0,66	28,44±0,59	27,53±0,87
843	28,38±0,61	28,52±0,39	27,64±0,82
863	28,60±0,70	28,63±0,33	27,77±0,78
883	28,72±0,56	28,74±0,31	27,86±0,76
903	28,96±0,48	28,83±0,24	28,01±0,76
923	29,14±0,53	29,04±0,41	28,10±0,80
943	29,32±0,59	29,12±0,28	28,25±0,81
963	29,55±0,59	29,25±0,32	28,35±0,86
983	29,53±0,36	29,28±0,37	28,63±0,75
1003	29,71±0,37	29,39±0,38	28,64±0,91
1023	29,87±0,35	29,56±0,25	28,78±0,90
1043	30,16±0,34	29,67±0,14	28,89±1,07
1063	30,26±0,38	29,76±0,11	29,14±0,69
1083	30,61±0,42	29,94±0,12	29,35±0,43
1103	30,84±0,48	29,92±0,15	29,45±0,64
1123	31,18±0,50	30,13±0,16	29,58±0,55
1143	31,36±0,61	30,13±0,06	29,84±0,25
1163	31,64±0,73	30,18±0,36	30,03±0,17
1183	31,98±0,85	30,49±0,13	30,08±0,35
1203	32,10±1,04	30,40±0,92	30,29±0,16
1223	32,61±0,93	30,68±0,45	30,41±0,11
1243	32,92±1,02	30,83±0,82	30,61±0,01
1263	33,33±1,03	30,99±0,91	30,80±0,27
1283	34,05±1,31	31,60	31,14
1303	34,67±1,79	31,83	31,24
1323	34,63	32,31	31,52
1343	35,33	32,71	31,75
1363	36,25	33,20	32,12
1370	36,69	33,30	32,29

Tabelle A.13: Ergebnisse der Wärmekapazitätsmessungen mit der diskontinuierlichen Methode unter Verwendung der DSC SENSYS evo ($T = 333 - 673$ K).

Temperatur (K)	C_p von Al_2Fe ($J K^{-1}mol^{-1}$)	C_p von Al_5Fe_2 ($J K^{-1}mol^{-1}$)	C_p von $Al_{13}Fe_4$ ($J K^{-1}mol^{-1}$)
333	24,25	23,44	23,43
353	24,50	23,37	23,56
373	23,50	23,97	23,90
393	25,23	24,13	24,06
413	24,78	24,71	24,40

433	25,53	24,83	24,80
453	25,25	25,22	24,85
473	25,20	25,58	24,78
493	25,76	25,93	25,14
513	25,72	26,32	25,63
533	25,26	Umwandlungsreaktion	25,26
553	25,97		24,82
573	25,94		25,75
593	26,73		26,40
613	26,29	26,65	26,09
633	26,36	27,09	26,26
653	26,36	27,36	26,27
673	26,69	26,88	26,54

A7. Ergebnisse der thermischen Analyse

Alle in dieser Arbeit mittels Lichtbogenschmelzofen hergestellten Legierungen wurden thermisch analysiert. Ausnahmen bilden die Legierungen #1 – 6, die lediglich auf ihre Wärmekapazitäten hin untersucht wurden und Legierung #7, die dem Bau von Diffusionspaaren dient. Zur thermischen Analyse kommt Dilatometrie, DSC und DTA zum Einsatz. Deren Ergebnisse sind in Tabelle A.14 zusammengefasst. Legierungen #8 – 37 basieren auf DSC-Messungen, falls nicht anders durch den Index angegeben. Die Feststoffumwandlungen von Legierung #9 – 15 sind in Kapitel 6.2.1 eingehend diskutiert worden. Legierungen #38 – 47 im Cr-reichen Bereich wurden ausschließlich mit der DTA vermessen (Kapitel 6.2.3). Die experimentellen Messunsicherheiten werden in den entsprechenden Kapiteln diskutiert.

Tabelle A.14: Zusammenstellung der gemessenen Umwandlungstemperaturen, die mittels thermischer Analyse (DTA-24, DSC 404 C und Dilatometrie) ermittelt wurden, reproduziert von [4].

Nr.	Nominelle Zusammensetzung (At.%)			Umwandlungstemperaturen (K)					
	Al	Cr	Fe	Feststoffumwandlung	D0 ₃ /B2	A2/B2	Solidus	Liquidus	
								Aufheizen	Abkühlen
8	41,0	0,0	59,0	-	-	1568	1635	1678	1673
9	52,5	42,5	5,0	1121, 1390, 1419	-	-	1561	1698	1695
10	52,5	32,5	15,0	990, 1041, 1392, 1422	-	-	1526	1646	1637
11	52,5	22,5	25,0	984, 1375, 1412	-	-	1503	1584	1582
12	52,5	12,5	35,0	1366, 1401, 1430, 1474	-	-	1494	1558	1550
13	70,0	17,0	13,0	-	-	-	1356	1443	1435
14	66,0	12,0	22,0	-	-	-	1385	1439	1430
15	66,0	6,0	28,0	1362	-	-	1403	1437	1425
16	25,0	5,0	70,0	-	821	1014	1762	-	-
				-	-	-	1768 ^a	1792 ^a	1777 ^a
17	29,0	5,0	66,0	-	806	1221	1738	1766	1755
				-	787 ^b	1219 ^b	-	-	-
18	33,0	5,0	62,0	-	692	1383	1704	1741	1731
19	37,0	5,0	58,0	-	640	1479	1669	1712	1703
20	41,0	5,0	54,0	-	650	1538	1628	1679	1671
21	45,0	5,0	50,0	-	670	1560	1583	1636	1633
22	25,0	15,0	60,0	-	792	936	1755	-	-
				-	-	-	1762 ^a	1787 ^a	1778 ^a

23	29,0	15,0	56,0	-	768	1141	1736	1760	1754
					770 ^b	1148 ^b	-	-	-
24	33,0	15,0	52,0	-	697	1284	1703	1739	1733
25	37,0	15,0	48,0	-	-	1386	1663	1711	1708
26	41,0	15,0	44,0	-	-	1449	1621	1678	1675
27	45,0	15,0	40,0	-	-	1466	1574	1641	1636
28	29,0	20,0	51,0	-	-	1075	1737	1771	1759
29	33,0	20,0	47,0	-	-	1229	1701	1743	1737
30	37,0	20,0	43,0	-	-	1314	1664	1720	1714
31	41,0	20,0	39,0	-	-	1372	1616	1690	1685
32	45,0	20,0	35,0	-	-	1382	1568	1653	1651
33	25,0	25,0	50,0	-	-	-	1756	-	-
				-	-	-	1765 ^a	1798 ^a	1790 ^a
34	29,0	25,0	46,0	-	-	-	1741	-	-
				-	-	-	1749 ^a	1781 ^a	1778 ^a
35	33,0	25,0	42,0	-	-	-	1709	1755	1752
36	37,0	25,0	38,0	-	-	-	1667	1732	1727
37	41,0	25,0	34,0	-	-	-	1619	1706	1703
38	40,0	50,0	10,0	978, 1082	-	-	1682	1844	1841
39	30,0	50,0	20,0	-	-	-	1796	1879	1876
40	20,0	50,0	30,0	-	-	-	1851	1890	1881
41	10,0	55,0	35,0	-	-	-	1862	1902	1896
42	30,0	60,0	10,0	1080	-	-	1840	1935	1933
43	20,0	60,0	20,0	-	-	-	1888	1939	1935
44	10,0	60,0	30,0	-	-	-	1885	1929	1926
45	20,0	70,0	10,0	-	-	-	1935	1997	1991
46	10,0	70,0	20,0	-	-	-	1933	1990	1984
47	10,0	80,0	10,0	-	-	-	1990	2041	2028

^a DTA-24

^b Dilatometer (nicht temperaturkalibriert)

A8. Ergebnisse der EPMA/WDS-Messungen an gleichgewichtsgeglühten Proben

Die quantitativen Ergebnisse der orts aufgelösten Mikrosondenmessungen an gleichgewichtsgeglühten Proben sind in Tabelle A.15 aufgeführt. Bei der angegebenen Messunsicherheit handelt es sich um die erweiterte Standardmessunsicherheit $U(x)$ einer Typ A-Auswertung. Neben der gemessenen Zusammensetzung wird die mit Röntgenographie identifizierte Phase sowie die entsprechende Wärmebehandlungstemperatur und -zeit aufgeführt.

Tabelle A.15: Mit EPMA/WDS gemessene Konzentration von Phasengleichgewichten sowie die identifizierten Phasen mittels Röntgenographie, reproduziert von [4]. Die entsprechende Wärmebehandlungstemperatur und -zeit ist für jedes Mehrphasengleichgewicht angegeben.

Nr.	Nominelle Zusammensetzung	Temp. (K)	Zeit (h)	Phasen (XRD)	Zusammensetzung (At.%) EPMA/WDS		
					Al	Cr	Fe
9	$Al_{52.5}Fe_{5.0}Cr_{42.5}$	973	2000	αAl_8Cr_5	58,7±0,2	35,7±0,2	5,7±0,1
				$AlCr_2$	38,7±1,0	58,2±1,2	3,0±0,3
		1173	1200	αAl_8Cr_5	56,6±0,1	38,1±0,1	5,3±0,1
				A2	37,5±0,2	58,8±0,3	3,7±0,1
		1315	500	αAl_8Cr_5	56,4±0,1	38,4±0,1	5,2±0,1
				A2	39,5±0,2	56,1±0,1	4,3±0,1
1373	300	αAl_8Cr_5	56,2±0,1	38,6±0,1	5,2±0,1		
		A2	40,4±0,2	55,0±0,2	4,7±0,1		
10	$Al_{52.5}Fe_{15.0}Cr_{32.5}$	973	2000	αAl_8Cr_5	56,9±0,1	26,7±0,3	16,4±0,2
$AlCr_2$				39,4±4,8	51,5±6,5	9,1±1,8	
1173		1200	αAl_8Cr_5	55,4±0,1	29,1±0,1	15,5±0,1	
			A2	38,2±0,1	48,5±0,1	13,4±0,1	
1315		500	αAl_8Cr_5	54,5±0,1	30,6±0,1	14,9±0,1	
			A2	40,6±0,2	44,8±0,1	14,6±0,1	
1423	240	$\alpha Al_8Cr_5^a$	54,2±0,2	30,8±0,1	15,0±0,1		
		A2	42,9±0,2	41,5±0,1	15,6±0,1		
11	$Al_{52.5}Fe_{25.0}Cr_{22.5}$	973	2000	αAl_8Cr_5	55,6±0,3	20,3±0,4	24,2±0,2
A2/B2 ^b				42,0±1,8	30,5±5,3	27,5±3,7	
$AlCr_2$				39,9±2,1	38,3±3,2	21,9±1,6	
1173		1200	αAl_8Cr_5	55,2±0,1	20,6±0,1	24,1±0,1	
			A2	45,6±0,1	28,7±0,1	25,8±0,1	
1315		500	αAl_8Cr_5	54,3±0,3	21,8±0,1	23,9±0,1	
	A2		44,2±0,2	29,1±0,1	26,7±0,1		
1373	300	αAl_8Cr_5	53,9±0,1	21,9±0,1	24,3±0,1		
		A2	44,5±0,4	28,3±0,1	27,2±0,2		
12	$Al_{52.5}Fe_{35}Cr_{12.5}$	973	2000	αAl_8Cr_5	56,3±0,2	18,1±0,1	25,6±0,2
A2/B2 ^b				49,4±0,2	9,8±0,1	40,8±0,2	
1173		1200	αAl_8Cr_5	56,0±0,1	16,4±0,1	27,6±0,1	
			A2/B2 ^b	49,0±0,1	11,1±0,1	39,9±0,2	
1315	500	αAl_8Cr_5	55,7±0,1	15,0±0,1	29,3±0,1		

				A2/B2 ^b	49,7±0,2	12,1±0,1	38,2±0,1
		1423	240	Al ₈ M ₅ ^c	54,9±0,3	14,1±0,2	31,0±0,5
				A2/B2 ^b	49,2±0,2	12,7±0,1	38,1±0,2
13	Al _{70,0} Fe _{13,0} Cr _{17,0}	973	2000	Al ₁₃ Fe ₄	73,7±0,1	6,7±0,1	19,7±0,1
				αAl ₈ Cr ₅	64,0±0,1	30,7±0,2	5,3±0,1
		1173	1200	Al ₁₃ Fe ₄	73,9±0,2	6,9±0,1	19,2±0,1
				αAl ₈ Cr ₅	65,6±0,1	27,8±0,1	6,6±0,2
14	Al _{66,0} Fe _{22,0} Cr _{12,0}	973	2000	Al ₅ Fe ₂	71,0±0,3	3,1±0,3	25,9±0,1
				αAl ₈ Cr ₅	58,7±0,2	25,3±0,1	16,0±0,1
		1173	1200	Al ₅ Fe ₂	70,3±0,1	4,3±0,1	25,4±0,1
				αAl ₈ Cr ₅	60,4±0,2	21,6±0,1	18,0±0,1
15	Al _{66,0} Fe _{28,0} Cr _{6,0}	973	2000	Al ₅ Fe ₂	69,6±0,1	2,0±0,1	28,3±0,2
				Al ₂ Fe	66,1±0,1	3,2±0,1	30,8±0,1
				αAl ₈ Cr ₅	57,4±0,1	17,9±0,2	24,8±0,1
		1173	1200	Al ₅ Fe ₂	69,1±0,1	3,1±0,1	27,8±0,2
				Al ₂ Fe	66,3±0,2	4,1±0,1	29,6±0,2
				αAl ₈ Cr ₅	59,4±0,3	15,4±0,4	25,3±0,1

^a Nach DSC-Messungen sollte Al₈M₅ stabil sein, XRD ergibt jedoch αAl₈Cr₅, da sich die Al₈Cr₅-Struktur innerhalb der experimentellen Unsicherheit der Temperaturkalibrierung des Ofens und der DSC befindet. Entmischte Bereiche konnten nicht identifiziert werden.

^b B2-Reflexe indiziert, aber es kann sich dennoch auch um die A2-Struktur handeln.

^c Entmischte Bereiche werden über eine Fläche von 20 x 20 μm gerastert. Nach DSC-Messungen sollte Al₈M₅ stabil sein, aber Röntgenographie deutet auf αAl₈Cr₅ hin, da Al₈M₅ nicht abgeschreckt werden kann.

A9. Ergebnisse der EPMA/WDS-Messungen an Diffusionspaaren

Analog zu den Ergebnissen im Anhang A8 sind in Tabelle A.16 die Resultate der Diffusionspaarmethode aufgeführt. Die angegebenen Zusammensetzungen von Phasen im lokalen Gleichgewicht basieren auf EPMA/WDS-Studien, dargelegt in Kapitel 6.2.5. Keine Statistik konnte für das Phasenpaar $\text{Al}_5\text{Fe}_2+\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$ im DC1 erhoben werden, da die gemessenen Konzentrationen stark voneinander abweichen. Bei den übrigen Phasenpaaren wird die erweiterte Standardmessunsicherheit, gemäß einer Typ A–Auswertung angegeben. Diese ist im Vergleich zu gleichgewichtsgeglühten Proben aus Tabelle A.15 zumeist größer. Anstelle von röntgenographischen Untersuchungen konnte die Kristallstruktur der Phasen über REM/EBSD-Messungen bestätigt werden. Eine Ausnahme stellte die D_3/O_1 -Phase in DC3 dar, die deshalb in Klammern aufgeführt ist.

Tabelle A.16: Mit EPMA/WDS gemessene Konzentration im lokalen Gleichgewicht für verschiedene Phasenpaare im DC1 und DC3, reproduziert von [4].

Nr.	Phasen (EBSD)	Linie	Zusammensetzung in At.% (EPMA/WDS)					
			Phase 1			Phase 2		
			Al	Cr	Fe	Al	Cr	Fe
DC 1 (973K/ 72 h)	Al_5Fe_2 , $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$	1	70,4	3,9	25,7	58,3	20,0	21,7
		2	70,8	3,7	25,5	58,9	22,4	18,7
		3	70,2	3,6	26,2	58,0	20,9	21,1
		4	70,0	4,8	25,2	59,2	23,1	17,7
		5	70,4	4,4	25,2	59,0	25,2	15,8
		6	70,7	3,5	25,8	58,5	20,9	20,6
	$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, H	1	76,4	2,7	20,9	78,7	15,6	5,7
		2	76,1	2,8	21,1	78,9	15,0	6,1
		3	76,1	2,6	21,3	79,0	15,1	5,9
		4	76,2	3,1	20,7	78,8	15,1	6,1
		Mittelwert	76,2±0,2	2,8±0,4	21,0±0,6	78,9±0,2	15,2±0,6	6,0±0,4
DC 3 (1173 K/ 1,5 h)	$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, H	1	76,9	2,5	20,6	80,9	12,0	7,1
		2	77,0	2,6	20,4	80,6	12,2	7,2
		3	77,3	3,1	19,6	81,1	11,5	7,4
		4	77,3	3,1	19,6	80,7	12,1	7,2
		5	76,9	4,2	18,9	80,9	12,0	7,1
		6	76,4	3,2	20,4	80,9	12,0	7,1
		7	76,8	3,4	19,8	80,8	12,0	7,2
		Mittelwert	76,9±0,6	3,2±1,2	19,9±1,2	80,8±0,4	12,0±0,4	7,2±0,2
	$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, $\alpha\text{Al}_8\text{Cr}_5$	1	74,1	5,7	20,2	63,9	22,5	13,6
		2	74,4	5,7	19,9	63,8	22,9	13,3
		3	73,2	5,7	21,1	62,7	22,6	14,7
		4	73,7	5,5	20,8	63,1	23,2	13,7
		Mittelwert	73,9±1,0	5,7±0,2	20,5±1,2	63,4±1,2	22,8±0,6	13,8±1,2

	Al ₁₃ Fe ₄ , (D ₃ ,O ₁)	1	74,6	6,6	18,8	72,6	19,3	8,1
		2	75,2	7,3	17,5	72,9	19,3	7,8
		3	75,1	6,6	18,3	72,9	19,0	8,1
		Mittelwert	75,0±0,6	6,8±0,8	18,2±1,4	72,8±0,4	19,2±0,4	8,0±0,4

A10. Ergebnisse der thermodynamischen Modellierung und Optimierung im Al – Cr – Fe System

Die folgende Tabelle A.17 fasst das Endergebnis dieser Arbeit zusammen. Der Tabelle sind alle angepassten Parameter und die ohne Änderung aus der Literatur übernommenen Parameter zu entnehmen. Da die allgemein akzeptierte SGTE-Datenbank [25] zur Phasenbeschreibung der reinen Komponenten (= Al, Cr und Fe) benutzt wird, werden diese hier nicht explizit aufgeführt. Ebenfalls nicht mitaufgelistet werden die Enthalpien der Referenzzustände $H_i^\phi(298,15K)$.

Tabelle A.17: Parametersatz für alle stabilen Phasen im ternären Al–Cr–Fe System. Die Parameter der reinen Komponenten sind von Dinsdale et al. [25] übernommen.

Phase	Modell	Parameter (J·mol ⁻¹)	Quelle
LIQUID	(Al,Cr,Fe)	${}^0L_{Al,Fe}^{LIQUID} = -84735,6+17,57 \cdot T$	Diese Arbeit [3]
		${}^1L_{Al,Fe}^{LIQUID} = -13643+7,7 \cdot T$	Diese Arbeit [3]
		${}^2L_{Al,Fe}^{LIQUID} = -2484$	Diese Arbeit [3]
		${}^0L_{Al,Cr}^{LIQUID} = -26986-20,334 \cdot T$	[79]
		${}^1L_{Al,Cr}^{LIQUID} = -9579-1,405 \cdot T$	[79]
		${}^2L_{Al,Cr}^{LIQUID} = +2363-9,907 \cdot T$	[79]
		${}^3L_{Al,Cr}^{LIQUID} = +1952-2,2612 \cdot T$	[79]
		${}^0L_{Cr,Fe}^{LIQUID} = -17737+7,996546 \cdot T$	[122]
		${}^1L_{Cr,Fe}^{LIQUID} = -1331$	[122]
		${}^0L_{Al,Fe,Cr}^{LIQUID} = +125886-60,08 \cdot T$	Diese Arbeit
BCC_A2	(Al,Cr,Fe)	${}^0L_{Al,Fe}^{BCC_A2} = -122960+32 \cdot T$	[135]
		${}^1L_{Al,Fe}^{BCC_A2} = 2945,2$	[135]
		${}^0T_{C_{Al,Fe}}^{BCC_A2} = -438$	[140]
		${}^1T_{C_{Al,Fe}}^{BCC_A2} = -1720$	[140]
		${}^0L_{Al,Cr}^{BCC_A2} = -49696-12,253 \cdot T$	[79]
		${}^0T_{C_{Al,Cr}}^{BCC_A2} = -1415$	[79]
		${}^1T_{C_{Al,Cr}}^{BCC_A2} = -1700$	[79]
		${}^2T_{C_{Al,Cr}}^{BCC_A2} = -7800$	[79]
		${}^3T_{C_{Al,Cr}}^{BCC_A2} = +16300$	[79]
		${}^4T_{C_{Al,Cr}}^{BCC_A2} = +6500$	[79]

		${}^5T_{\text{Al,Cr}}^{\text{BCC}_A2} = -23000$	[79]
		${}^0\beta_{\text{Al,Cr}}^{\text{BCC}_A2} = -0,65$	[79]
		${}^0L_{\text{Cr,Fe}}^{\text{BCC}_A2} = +20500 - 9,68 \cdot T$	[121]
		${}^0\beta_{\text{Cr,Fe}}^{\text{BCC}_A2} = -0,85$	[121]
		${}^0T_{\text{Cr,Fe}}^{\text{BCC}_A2} = +1650$	[121]
		${}^1T_{\text{Cr,Fe}}^{\text{BCC}_A2} = +550$	[121]
B2_BCC	$(\text{Al,Cr,Fe})_{0.5}(\text{Al,Cr,Fe})_{0.5}$	${}^0G_{\text{Al:Fe}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = \text{GB2ALFE}$	[137]
		${}^0G_{\text{Al:Al}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = 0$	[140]
		${}^0G_{\text{Fe:Fe}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = 0$	[140]
		${}^0G_{\text{Cr:Cr}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = 0$	Diese Arbeit
		${}^0G_{\text{Fe:Al}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = \text{GB2ALFE}$	[137]
		${}^0L_{\text{Al,Fe:Al,Fe}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = -8400 - 4,8 \cdot T$	[140]
		${}^0L_{\text{Al,Fe:Al}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = 2\text{UBALFE2} + 5600$	[140]
		${}^0L_{\text{Al,Fe:Fe}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = 2\text{UBALFE2} - 1400 + 2,4 \cdot T$	[140]
		${}^0L_{\text{Al:Al,Fe}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = 2\text{UBALFE2} + 5600$	[140]
		${}^0L_{\text{Fe:Al,Fe}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = 2\text{UBALFE2} - 1400 + 2,4 \cdot T$	[140]
		${}^1L_{\text{Al,Fe:Al}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = +120$	[137]
		${}^1L_{\text{Al,Fe:Fe}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = +120$	[137]
		${}^1L_{\text{Al:Al,Fe}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = +120$	[137]
		${}^1L_{\text{Fe:Al,Fe}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = +120$	[137]
		${}^2L_{\text{Al,Fe:Al}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = -520$	[137]
		${}^2L_{\text{Al,Fe:Fe}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = -520$	[137]
		${}^2L_{\text{Al:Al,Fe}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = -520$	[137]
		${}^2L_{\text{Fe:Al,Fe}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = -520$	[137]
		${}^0T_{\text{Al:Fe}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = -250$	[140]
		${}^0T_{\text{Cr:Al}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = -250$	[140]
		${}^0\beta_{\text{Al:Fe}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = 2\text{BMALFE}$	[140]
		${}^0\beta_{\text{Fe:Al}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = 2\text{BMALFE}$	[140]
		${}^0T_{\text{Al,Fe:Al}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = 250$	[140]
${}^0T_{\text{Al,Fe:Fe}}^{\text{B2}_B\text{BCC}} = 250$	[140]		

		${}^0T_{\text{Cr:Al,Fe}}^{\text{B2_BCC}} = 250$	[140]
		${}^0T_{\text{Fe:Al,Fe}}^{\text{B2_BCC}} = 250$	[140]
		${}^0\beta_{\text{Al,Fe:Al}}^{\text{B2_BCC}} = 2\text{BLALFE0}$	[140]
		${}^0\beta_{\text{Al,Fe:Fe}}^{\text{B2_BCC}} = 2\text{BLALFE0}$	[140]
		${}^0\beta_{\text{Al:Al,Fe}}^{\text{B2_BCC}} = 2\text{BLALFE0}$	[140]
		${}^0\beta_{\text{Fe:Al,Fe}}^{\text{B2_BCC}} = 2\text{BLALFE0}$	[140]
		${}^1\beta_{\text{Al,Fe:Al}}^{\text{B2_BCC}} = 2\text{BLALFE1}$	[140]
		${}^1\beta_{\text{Al,Fe:Fe}}^{\text{B2_BCC}} = 2\text{BLALFE1}$	[140]
		${}^1\beta_{\text{Al:Al,Fe}}^{\text{B2_BCC}} = 2\text{BLALFE1}$	[140]
		${}^1\beta_{\text{Fe:Al,Fe}}^{\text{B2_BCC}} = 2\text{BLALFE1}$	[140]
		${}^2\beta_{\text{Al,Fe:Al}}^{\text{B2_BCC}} = 2\text{BLALFE2}$	[140]
		${}^2\beta_{\text{Al,Fe:Fe}}^{\text{B2_BCC}} = 2\text{BLALFE2}$	[140]
		${}^2\beta_{\text{Al:Al,Fe}}^{\text{B2_BCC}} = 2\text{BLALFE2}$	[140]
		${}^2\beta_{\text{Fe:Al,Fe}}^{\text{B2_BCC}} = 2\text{BLALFE2}$	[140]
		${}^0G_{\text{Cr:Al}}^{\text{B2_BCC}} = -8800-1,42 \cdot T$	[79]
		${}^0G_{\text{Cr:Al}}^{\text{B2_BCC}} = -8800-1,42 \cdot T$	[79]
		${}^0L_{\text{Cr,Fe:Al}}^{\text{B2_BCC}} = +9000-4 \cdot T$	Diese Arbeit
		${}^0L_{\text{Al:Cr,Fe}}^{\text{B2_BCC}} = +9000-4 \cdot T$	Diese Arbeit
		${}^0L_{\text{Al,Fe:Cr}}^{\text{B2_BCC}} = 2\text{UBALFE2}$	Diese Arbeit
		${}^0L_{\text{Cr:Al,Fe}}^{\text{B2_BCC}} = 2\text{UBALFE2}$	Diese Arbeit
		${}^1L_{\text{Al,Fe:Cr}}^{\text{B2_BCC}} = +120$	Diese Arbeit
		${}^1L_{\text{Cr:Al,Fe}}^{\text{B2_BCC}} = +120$	Diese Arbeit
		${}^2L_{\text{Al,Fe:Cr}}^{\text{B2_BCC}} = -520$	Diese Arbeit
		${}^2L_{\text{Cr:Al,Fe}}^{\text{B2_BCC}} = -520$	Diese Arbeit
FCC_A1	(Al,Fe)	${}^0L_{\text{Al,Fe}}^{\text{FCC_A1}} = -88740,7+34,14 \cdot T$	Diese Arbeit [3]
		${}^1L_{\text{Al,Fe}}^{\text{FCC_A1}} = 25071-2,06 \cdot T$	Diese Arbeit [3]
		${}^2L_{\text{Al,Fe}}^{\text{FCC_A1}} = 4801-11,6 \cdot T$	Diese Arbeit [3]
		${}^0L_{\text{Al,Cr}}^{\text{FCC_A1}} = -71760+7,789 \cdot T$	[79]
		${}^0L_{\text{Cr,Fe}}^{\text{FCC_A1}} = +10833-7,477 \cdot T$	[121]
		${}^1L_{\text{Cr,Fe}}^{\text{FCC_A1}} = +1410$	[121]

Al ₂ Fe	(Al,Fe) ₂ (Al,Cr,Fe)	${}^0G_{Al:Fe}^{Al_2Fe} = -110312+375,07 \cdot T-66,592 \cdot \ln(T) - 0,01123807 \cdot T^2+209008 \cdot T^{-1}$	Diese Arbeit [3]
		${}^0G_{Al:Al}^{Al_2Fe} = 3 \cdot GHSE_{Al}+20000$	Diese Arbeit [3]
		${}^0G_{Fe:Fe}^{Al_2Fe} = 3 \cdot GHSE_{Fe}+10000$	Diese Arbeit [3]
		${}^0G_{Fe:Al}^{Al_2Fe} = 2 \cdot GHSE_{Fe}+GHSE_{Al}+1000$	Diese Arbeit [3]
		${}^0L_{Al,Fe:Fe}^{Al_2Fe} = -49088+15,3 \cdot T$	Diese Arbeit [3]
		${}^0L_{Al:Al,Fe}^{Al_2Fe} = -14012$	Diese Arbeit [3]
		${}^0G_{Al:Cr}^{Al_2Fe} = 2 \cdot GHSE_{Al}+GHSE_{Cr}-55000$	Diese Arbeit
		${}^0G_{Fe:Cr}^{Al_2Fe} = 2 \cdot GHSE_{Fe}+GHSE_{Cr}$	Diese Arbeit
η -Al ₅ Fe ₂	(Al,Fe) ₅ (Al,Cr,Fe) ₂	${}^0G_{Al:Fe}^{Al_5Fe_2} = -268088+1068 \cdot T-183,04 \cdot T \cdot \ln(T) - 0,009950499 \cdot T^2+1296152 \cdot T^{-1}$	Diese Arbeit [3]
		${}^0G_{Al:Al}^{Al_5Fe_2} = 7 \cdot GHSE_{Al}+76700$	Diese Arbeit [3]
		${}^0G_{Fe:Fe}^{Al_5Fe_2} = 7 \cdot GHSE_{Fe}+67000$	Diese Arbeit [3]
		${}^0G_{Fe:Al}^{Al_5Fe_2} = 5 \cdot GHSE_{Fe}+2 \cdot GHSE_{Al}+1000$	Diese Arbeit [3]
		${}^0L_{Al,Fe:Fe}^{Al_5Fe_2} = -303233+95,2 \cdot T$	Diese Arbeit [3]
		${}^0L_{Al:Al,Fe}^{Al_5Fe_2} = -190900+47,8 \cdot T$	Diese Arbeit [3]
		${}^0G_{Al:Cr}^{Al_5Fe_2} = 5 \cdot GHSE_{Al}+2 \cdot GHSE_{Cr}-125000$	Diese Arbeit
		${}^0G_{Fe:Cr}^{Al_5Fe_2} = 5 \cdot GHSE_{Fe}+2 \cdot GHSE_{Cr}$	Diese Arbeit
Al ₁₃ Fe ₄	(Al,Fe) ₁₃ (Al,Cr,Fe) ₄	${}^0G_{Al:Fe}^{Al_{13}Fe_4} = -595756+2264,8 \cdot T-397,7 \cdot T \cdot \ln(T) - 0,04457995 \cdot T^2+1278483 \cdot T^{-1}$	Diese Arbeit [3]
		${}^0G_{Al:Al}^{Al_{13}Fe_4} = 17 \cdot GHSE_{Al}+170000$	Diese Arbeit [3]
		${}^0G_{Fe:Fe}^{Al_{13}Fe_4} = 17 \cdot GHSE_{Fe}+20000$	Diese Arbeit [3]
		${}^0G_{Fe:Al}^{Al_{13}Fe_4} = 13 \cdot GHSE_{Fe}+4 \cdot GHSE_{Al}+20000$	Diese Arbeit [3]
		${}^0L_{Al,Fe:Fe}^{Al_{13}Fe_4} = -328306$	Diese Arbeit [3]
		${}^0G_{Al:Cr}^{Al_{13}Fe_4} = 13 \cdot GHSE_{Al}+4 \cdot GHSE_{Cr}-220000-60 \cdot T$	Diese Arbeit
		${}^0G_{Fe:Cr}^{Al_{13}Fe_4} = 13 \cdot GHSE_{Fe}+4 \cdot GHSE_{Cr}$	Diese Arbeit
α Al ₈ Cr ₅	(Al) ₁₂ (Cr) ₅ (Al,Cr,Fe) ₉	${}^0G_{Al:Cr:Al}^{\alpha Al_8Cr_5} = 21 \cdot GHSE_{Al}+5 \cdot GHSE_{Cr}-330000+20 \cdot T$	[79]
		${}^0G_{Al:Cr:Cr}^{\alpha Al_8Cr_5} = 12 \cdot GHSE_{Al}+14 \cdot GHSE_{Cr}-250000-150 \cdot T$	[79]
		${}^0L_{Al:Cr:Al,Cr}^{\alpha Al_8Cr_5} = -700000$	[79]
		${}^0G_{Al:Cr:Fe}^{\alpha Al_8Cr_5} = 12 \cdot GHSE_{Al}+5 \cdot GHSE_{Cr}+9 \cdot GHSE_{Fe}-568500$	Diese Arbeit
		${}^0L_{Al:Cr:Al,Fe}^{\alpha Al_8Cr_5} = -800000+100 \cdot T$	Diese Arbeit

Al_8M_5	$(\text{Al,Cr,Fe})_2(\text{Al,Cr,Fe})_3(\text{Cr,Fe})_2(\text{Al})_6$	${}^0G_{\text{Al:Fe:Fe:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = 8 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 5 \cdot \text{GHSE}_{\text{Fe}} - 310626 - 4,98 \cdot T$	Diese Arbeit [3]
		${}^0G_{\text{Fe:Fe:Fe:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = 6 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 7 \cdot \text{GHSE}_{\text{Fe}} - 313712$	Diese Arbeit [3]
		${}^0G_{\text{Al:Al:Fe:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = 11 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 2 \cdot \text{GHSE}_{\text{Fe}} - 191733$	Diese Arbeit [3]
		${}^0G_{\text{Fe:Al:Fe:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = 9 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 4 \cdot \text{GHSE}_{\text{Fe}} - 200677$	Diese Arbeit [3]
		${}^0G_{\text{Al:Al:Cr:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = 11 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 2 \cdot \text{GHSE}_{\text{Cr}} - 110000$	[79]
		${}^0G_{\text{Cr:Al:Cr:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = 9 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 4 \cdot \text{GHSE}_{\text{Cr}}$	[79]
		${}^0G_{\text{Al:Cr:Cr:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = 8 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 5 \cdot \text{GHSE}_{\text{Cr}} - 195000 - 112 \cdot T$	[79]
		${}^0G_{\text{Cr:Cr:Cr:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = 11 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 2 \cdot \text{GHSE}_{\text{Cr}} - 112 \cdot T$	[79]
		${}^0L_{\text{Al,Cr:Al:Cr:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = -200450$	[79]
		${}^0L_{\text{Al,Cr:Cr:Cr:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = -200450$	[79]
		${}^0L_{\text{Al:Al,Cr:Cr:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = -134700$	[79]
		${}^0L_{\text{Cr:Al,Cr:Cr:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = -134700$	[79]
		${}^0G_{\text{Cr:Fe:Cr:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = 3 \cdot \text{GHSE}_{\text{Fe}} + 6 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 4 \cdot \text{GHSE}_{\text{Cr}}$	Diese Arbeit
		${}^0G_{\text{Fe:Cr:Cr:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = 2 \cdot \text{GHSE}_{\text{Fe}} + 6 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 5 \cdot \text{GHSE}_{\text{Cr}}$	Diese Arbeit
		${}^0G_{\text{Fe:Fe:Cr:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}} = 5 \cdot \text{GHSE}_{\text{Fe}} + 6 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 2 \cdot \text{GHSE}_{\text{Cr}}$	Diese Arbeit
		${}^0G_{\text{Fe:Al:Cr:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = 2 \cdot \text{GHSE}_{\text{Fe}} + 9 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 2 \cdot \text{GHSE}_{\text{Cr}}$	Diese Arbeit
		${}^0G_{\text{Cr:Fe:Fe:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = 5 \cdot \text{GHSE}_{\text{Fe}} + 6 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 2 \cdot \text{GHSE}_{\text{Cr}}$	Diese Arbeit
		${}^0G_{\text{Fe:Cr:Fe:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = 4 \cdot \text{GHSE}_{\text{Fe}} + 6 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 3 \cdot \text{GHSE}_{\text{Cr}}$	Diese Arbeit
		${}^0G_{\text{Cr:Al:Fe:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = 2 \cdot \text{GHSE}_{\text{Fe}} + 9 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 2 \cdot \text{GHSE}_{\text{Cr}}$	Diese Arbeit
		${}^0G_{\text{Cr:Cr:Fe:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = 2 \cdot \text{GHSE}_{\text{Fe}} + 6 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 5 \cdot \text{GHSE}_{\text{Cr}}$	Diese Arbeit
		${}^0G_{\text{Al:Fe:Cr:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = 3 \cdot \text{GHSE}_{\text{Fe}} + 8 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 2 \cdot \text{GHSE}_{\text{Cr}} - 71055 - 143 \cdot T$	Diese Arbeit
		${}^0G_{\text{Al:Cr:Fe:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = 2 \cdot \text{GHSE}_{\text{Fe}} + 8 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 3 \cdot \text{GHSE}_{\text{Cr}} - 170000$	Diese Arbeit
		${}^0L_{\text{Al:Cr,Fe:Cr:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = 70000 - 140 \cdot T$	Diese Arbeit
		${}^1L_{\text{Al:Cr,Fe:Cr:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = -50000$	Diese Arbeit
		${}^0L_{\text{Al:Cr:Cr,Fe:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = -55000$	Diese Arbeit
		${}^0L_{\text{Fe:Fe:Cr,Fe:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = -250000$	Diese Arbeit
${}^0L_{\text{Al:Fe:Cr,Fe:Al}}^{\text{Al}_8\text{M}_5} = -90000$	Diese Arbeit		

$\gamma\text{Al}_8\text{Cr}_5$	$(\text{Al},\text{Cr})_2(\text{Al},\text{Cr})_3(\text{Cr})_2(\text{Al})_6$	${}^0G_{\text{Al:Al:Cr:Al}}^{\gamma\text{Al}_8\text{Cr}_5} = 11 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 2 \cdot \text{GHSE}_{\text{Cr}} - 110000$	[79]
		${}^0G_{\text{Cr:Al:Cr:Al}}^{\gamma\text{Al}_8\text{Cr}_5} = 9 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 4 \cdot \text{GHSE}_{\text{Cr}}$	[79]
		${}^0G_{\text{Al:Cr:Cr:Al}}^{\gamma\text{Al}_8\text{Cr}_5} = 8 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 5 \cdot \text{GHSE}_{\text{Cr}} - 200000 - 69 \cdot T$	[79]
		${}^0G_{\text{Cr:Cr:Cr:Al}}^{\gamma\text{Al}_8\text{Cr}_5} = 6 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 7 \cdot \text{GHSE}_{\text{Cr}} - 110 \cdot T$	[79]
		${}^0L_{\text{Al:Cr:Al:Cr:Al}}^{\gamma\text{Al}_8\text{Cr}_5} = -206550$	[79]
		${}^0L_{\text{Al:Al,Cr:Cr:Al}}^{\gamma\text{Al}_8\text{Cr}_5} = -133900$	[79]
		${}^0L_{\text{Al,Cr:Cr:Cr:Al}}^{\gamma\text{Al}_8\text{Cr}_5} = -206550$	[79]
		${}^0L_{\text{Cr:Al,Cr:Cr:Al}}^{\gamma\text{Al}_8\text{Cr}_5} = -133900$	[79]
$\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$	$(\text{Al})_{10}(\text{Al},\text{Cr},\text{Fe})_2$	${}^0G_{\text{Al:Al}}^{\text{Al}_{11}\text{Cr}_2} = 12 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 75000$	[79]
		${}^0G_{\text{Al:Cr}}^{\text{Al}_{11}\text{Cr}_2} = 10 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 2 \cdot \text{GHSE}_{\text{Cr}} - 163040 - 12,098 \cdot T$	[79]
		${}^0L_{\text{Al:Al,Cr}}^{\text{Al}_{11}\text{Cr}_2} = -102145 - 29,102 \cdot T$	[79]
		${}^0G_{\text{Al:Fe}}^{\text{Al}_{11}\text{Cr}_2} = 11 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 2 \cdot \text{GHSE}_{\text{Fe}}$	Diese Arbeit
		${}^0G_{\text{Al:Cr,Fe}}^{\text{Al}_{11}\text{Cr}_2} = -225000$	Diese Arbeit
$\text{Al}_{11}\text{Cr}_4$	$(\text{Al})_{11}(\text{Al},\text{Cr})_4$	${}^0G_{\text{Al:Al}}^{\text{Al}_{11}\text{Cr}_4} = 15 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 75000$	[79]
		${}^0G_{\text{Al:Cr}}^{\text{Al}_{11}\text{Cr}_4} = 11 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 4 \cdot \text{GHSE}_{\text{Cr}} - 272528 - 17,258 \cdot T$	[79]
		${}^0L_{\text{Al:Al,Cr}}^{\text{Al}_{11}\text{Cr}_4} = -150000$	[79]
Al_4Cr	$(\text{Al})_4(\text{Al},\text{Cr},\text{Fe})$	${}^0G_{\text{Al:Al}}^{\text{Al}_4\text{Cr}} = 5 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 60000$	[79]
		${}^0G_{\text{Al:Cr}}^{\text{Al}_4\text{Cr}} = 4 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + \text{GHSE}_{\text{Cr}} - 80400 - 4,876 \cdot T$	[79]
		${}^0L_{\text{Al:Al,Cr}}^{\text{Al}_4\text{Cr}} = -110000 + 35,328 \cdot T$	[79]
		${}^0G_{\text{Al:Fe}}^{\text{Al}_4\text{Cr}} = 4 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + \text{GHSE}_{\text{Fe}} + 10000$	Diese Arbeit
		${}^0L_{\text{Al:Cr,Fe}}^{\text{Al}_4\text{Cr}} = -120000$	Diese Arbeit
Al_7Cr	$(\text{Al})_{13}(\text{Al},\text{Cr},\text{Fe})_2$	${}^0G_{\text{Al:Al}}^{\text{Al}_7\text{Cr}} = 15 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 450000$	[79]
		${}^0G_{\text{Al:Cr}}^{\text{Al}_7\text{Cr}} = 13 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 2 \cdot \text{GHSE}_{\text{Cr}} - 199800 - 6,116 \cdot T$	[79]
		${}^0L_{\text{Al:Al,Cr}}^{\text{Al}_7\text{Cr}} = -500000$	[79]
		${}^0G_{\text{Al:Fe}}^{\text{Al}_7\text{Cr}} = 13 \cdot \text{GHSE}_{\text{Al}} + 2 \cdot \text{GHSE}_{\text{Fe}}$	Diese Arbeit
		${}^0L_{\text{Al:Cr,Fe}}^{\text{Al}_7\text{Cr}} = -260000$	Diese Arbeit
X	$(\text{Al},\text{Cr})(\text{Cr})_3$	${}^0G_{\text{Al:Cr}}^{\text{X}} = \text{GHSE}_{\text{Al}} + 3 \cdot \text{GHSE}_{\text{Cr}} - 41874 - 13,15 \cdot T$	[79]
		${}^0G_{\text{Cr:Cr}}^{\text{X}} = 4 \cdot \text{GHSE}_{\text{Cr}} + 20000$	[79]
		${}^0L_{\text{Al,Cr:Cr}}^{\text{X}} = -26221$	[79]

AlCr ₂	(Al,Cr)(Al,Cr,Fe) ₂	${}^0G_{Al:Al}^{AlCr_2} = 3 \cdot GHSE_{Al} + 10000$	[79]
		${}^0G_{Cr:Al}^{AlCr_2} = 2 \cdot GHSE_{Al} + GHSE_{Cr}$	[79]
		${}^0G_{Al:Cr}^{AlCr_2} = GHSE_{Al} + 2 \cdot GHSE_{Cr} - 35830 - 16,789 \cdot T$	[79]
		${}^0G_{Cr:Cr}^{AlCr_2} = 3 \cdot GHSE_{Cr} + 10000$	[79]
		${}^0G_{Al:Fe}^{AlCr_2} = GHSE_{Al} + 2 \cdot GHSE_{Fe} - 56000$	Diese Arbeit
		${}^0G_{Cr:Fe}^{AlCr_2} = GHSE_{Cr} + 2 \cdot GHSE_{Fe}$	Diese Arbeit
		${}^0T_{C_{Al:Al}}^{AlCr_2} = -619$	[79]
		${}^0T_{C_{Al:Cr}}^{AlCr_2} = -619$	[79]
		${}^0T_{C_{Cr:Al}}^{AlCr_2} = -619$	[79]
		${}^0T_{C_{Cr:Cr}}^{AlCr_2} = -619$	[79]
		${}^0\beta_{Al:Al}^{AlCr_2} = -0,92$	[79]
		${}^0\beta_{Al:Cr}^{AlCr_2} = -0,92$	[79]
		${}^0\beta_{Cr:Al}^{AlCr_2} = -0,92$	[79]
		${}^0\beta_{Cr:Cr}^{AlCr_2} = -0,92$	[79]
		${}^0L_{Al,Cr:Al}^{AlCr_2} = -10910 - 5 \cdot T$	[79]
		${}^0L_{Al,Cr:Cr}^{AlCr_2} = -10910 - 5 \cdot T$	[79]
		${}^0L_{Al:Al,Cr}^{AlCr_2} = -45507$	[79]
		${}^0L_{Cr:Al,Cr}^{AlCr_2} = -45507$	[79]
		${}^0T_{C_{Al,Cr:Al}}^{AlCr_2} = -485$	[79]
		${}^0T_{C_{Al,Cr:Cr}}^{AlCr_2} = -485$	[79]
${}^0\beta_{Al,Cr:Al}^{AlCr_2} = -0,92$	[79]		
${}^0\beta_{Al,Cr:Cr}^{AlCr_2} = -0,92$	[79]		
σ	(Fe) ₈ (Cr) ₄ (Al,Cr,Fe) ₁₈	${}^0G_{Fe:Cr:Cr}^{Sigma} = 22 \cdot GHSE_{Cr} + 8 \cdot GHSE_{Fe} + 92300 - 95,96 \cdot T$	[121]
		${}^0G_{Fe:Cr:Fe}^{Sigma} = 4 \cdot GHSE_{Cr} + 8 \cdot GHSE_{Fe} + 18 \cdot GHSE_{Fe(kfz)} + 117300 - 95,96 \cdot T$	[121]
		${}^0G_{Fe:Cr:Al}^{Sigma} = 4 \cdot GHSE_{Cr} + 8 \cdot GHSE_{Fe} + 18 \cdot GHSE_{Al}$	Diese Arbeit
		${}^0G_{Fe:Cr:Al,Cr}^{Sigma} = -1300000$	Diese Arbeit
		${}^0G_{Fe:Cr:Al,Fe}^{Sigma} = -1550000$	Diese Arbeit

O ₁	(Al) _{0,76} (Cr) _{0,16} (Fe) _{0,08}	${}^0G_{Al:Cr:Fe}^{O_1} = 0,76 \cdot GHSE_{Al} + 0,16 \cdot GHSE_{Cr} + 0,08 \cdot GHSE_{Cr} - 21550$	Diese Arbeit
D ₃	(Al) _{0,71} (Cr) _{0,16} (Fe) _{0,13}	${}^0G_{Al:Cr:Fe}^{D_3} = 0,71 \cdot GHSE_{Al} + 0,16 \cdot GHSE_{Cr} + 0,13 \cdot GHSE_{Cr} - 24000$	Diese Arbeit
ε	(Al) _{0,77} (Cr) _{0,21} (Fe) _{0,02}	${}^0G_{Al:Cr:Fe}^{\epsilon} = 0,77 \cdot GHSE_{Al} + 0,21 \cdot GHSE_{Cr} + 0,02 \cdot GHSE_{Cr} - 19900$	Diese Arbeit
H	(Al) _{0,81} (Cr) _{0,12} (Fe) _{0,07}	${}^0G_{Al:Cr:Fe}^H = 0,81 \cdot GHSE_{Al} + 0,12 \cdot GHSE_{Cr} + 0,07 \cdot GHSE_{Cr} - 23332 + 4 \cdot T$	Diese Arbeit
Funktionen			
GB2ALFE	4UBALFE1		[5]
UBALFE1	-4018-1.14·T		[9]
UBALFE2	-1973-2·T		[5]
BMALFE	-1.36		[5]
BLALFE0	-0.3		[5]
BLALFE1	-0.8		[5]
BLALFE2	0.2		[5]

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Von der freien Enthalpie ableitbare thermodynamische Größen [8].	5
Tabelle 4.1:	Feste Phasen im binären Al–Cr System. Die in dieser Arbeit verwendete Phasenbezeichnung ist durch fettgedruckte Buchstaben hervorgehoben.....	56
Tabelle 4.2:	Feste Phasen im binären Cr–Fe System. Die in dieser Arbeit verwendete Phasenbezeichnung ist durch fettgedruckte Buchstaben hervorgehoben.....	59
Tabelle 4.3:	Feste Phasen im binären Al–Fe System. Die in dieser Arbeit verwendete Phasenbezeichnung ist durch fettgedruckte Buchstaben hervorgehoben.....	63
Tabelle 4.4:	Ternäre Phasen im Al–Cr–Fe System.	67
Tabelle 5.1:	Bearbeitungsschritte und -parameter der entwickelten metallographischen Präparationsroute, welche für alle Schliffproben dieser Arbeit angewendet wird.	76
Tabelle 5.2:	Chemische Analyseergebnisse der Legierungen #1 – 6 im as-cast und wärme-behandeltem Zustand, reproduziert von [2]. Die molare Masse wurde basierend auf den ICP–OES Messungen berechnet.....	85
Tabelle 5.3:	Von der Ausgleichskurve nach Gleichung (5.2) abgeleitete Koeffizienten, basierend auf Daten der kontinuierlichen Methode. Der Gültigkeitsbereich der Koeffizienten beginnt bei 223 K und endet bei 1370 K, reproduziert von [2].	102
Tabelle 5.4:	Mögliche thermodynamische Modelle für die Phasen im Al–Fe System.	104
Tabelle 5.5:	Kristallographisch mögliche und experimentell beobachtete Stöchiometriebreiten von ausgewählten intermetallischen Phasen im Al–Fe System.....	105
Tabelle 5.6:	Untergitterformalismus für die Phasen Al_2Fe , Al_5Fe_2 und $Al_{13}Fe_4$, reproduziert von [3]......	106
Tabelle 5.7:	Temperaturen von berechneten und experimentell ermittelten invarianten Phasengleichgewichten, reproduziert von [3].	112
Tabelle 6.1:	Hergestellte Diffusionspaare sowie deren Wärmebehandlungstemperatur und -zeit, reproduziert von [4].	125
Tabelle 6.2:	Beispielhafte Gegenüberstellung von nominellen und mit ICP–OES gemessenen Zusammensetzungen. Aus DIN 38402-60:2013-12 [212] und DIN ISO 11352-2013:03 [213] berechnet sich eine erweiterte kombinierte Messunsicherheit von 3,0 % für Al, 3,2% für Cr und 2,2% für Fe. Diese weichen von den angegebenen Unsicherheiten in Kapitel 5.2.2. ab, da eine jährlich Neuberechnung stattfindet.	128
Tabelle 6.3:	Zusammenfassung der Untersuchung von Proben #9 – 15 im as-cast Zustand, reproduziert von [4]......	132
Tabelle 6.4:	Vergleich von gemessenen Umwandlungstemperaturen der binären $Al_{41}Fe_{59}$ Referenzprobe (Legierung #8) mit der vorhandenen Literatur [229].	134

Tabelle A.1:	Thermochemische Daten zum Al–Fe System, reproduziert von [3].	184
Tabelle A.2:	Bildungsenthalpien bei 0 K für Phasen im Al–Fe System basierend auf Ab-initio-Rechnungen, reproduziert von [3].	185
Tabelle A.3:	Konstitutionelle Daten im Al–Fe System, reproduziert von [3].	185
Tabelle A.4:	Experimentelle Informationen zu isothermen und isoplethen Schnitten im ternären Al–Cr–Fe System.	187
Tabelle A.5:	Überblick zu Veröffentlichungen von Liquidus- und Solidustemperaturen.	187
Tabelle A.6:	Invariante Reaktionen im Al–Cr–Fe System basierend auf einer Veröffentlichung von Khoruzha et al. [181].	188
Tabelle A.7:	Mit MAUD abgeleitete Gitterparameter der untersuchten Legierungen #1 – 6 im wärmebehandelten Zustand, reproduziert von [2]. Die aus den Gitterparametern berechneten Volumina der EZ (Gleichungen (A.1) – (A.3)) sind ebenfalls angegeben sowie Literaturdaten.	189
Tabelle A.8:	Atompositionen und Besetzungen von relevanten Phasen im Al–Fe System, reproduziert von [3].	190
Tabelle A.9:	Atompositionen und Besetzungen von relevanten Phasen im Al–Cr System.	191
Tabelle A.10:	Atompositionen und Besetzungen der relevanten Phase im Cr–Fe System.	191
Tabelle A.11:	Atompositionen und Besetzungen von relevanten Phasen im Al–Cr–Fe System.	192
Tabelle A.12:	Ergebnisse der Wärmekapazitätsmessungen mit der kontinuierlichen Methode unter Verwendung der DSC 204 F1 (T = 223 – 463K), DSC 404 F1 (T = 423 – 763 K) und DSC 404 C (T = 463 – 1370 K), reproduziert von [2].	197
Tabelle A.13:	Ergebnisse der Wärmekapazitätsmessungen mit der diskontinuierlichen Methode unter Verwendung der DSC SENSYS evo (T = 333 – 673 K).	198
Tabelle A.14:	Zusammenstellung der gemessenen Umwandlungstemperaturen, die mittels thermischer Analyse (DTA-24, DSC 404 C und Dilatometrie) ermittelt wurden, reproduziert von [4].	200
Tabelle A.15:	Mit EPMA/WDS gemessene Konzentration von Phasengleichgewichten sowie die identifizierten Phasen mittels Röntgenographie, reproduziert von [4]. Die entsprechende Wärmebehandlungstemperatur und -zeit ist für jedes Mehrphasengleichgewicht angegeben.	202
Tabelle A.16:	Mit EPMA/WDS gemessene Konzentration im lokalen Gleichgewicht für verschiedene Phasenpaare im DC1 und DC3, reproduziert von [4].	204
Tabelle A.17:	Parametersatz für alle stabilen Phasen im ternären Al–Cr–Fe System. Die Parameter der reinen Komponenten sind von Dinsdale et al. [25] übernommen.	206

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Konzept der inversen Pyramide, auf der die CALPHAD-Methode beruht.....	6
Abbildung 2.2:	Graphische Veranschaulichung der drei Beiträge $^{Ref}G_m^\varphi$, $^{Id}G_m^\varphi$ und $^E G_m^\varphi$, die zur Beschreibung einer Lösungsphase führen.....	13
Abbildung 2.3:	Graphische Veranschaulichung der Beiträge von Redlich-Kister-Polynomen zur freien Exzessenthalpie $^E G_m^\varphi$ nach Gleichung (2.24).....	14
Abbildung 2.4:	Topologische Eigenschaften von Phasendiagrammen nach dem regulären Lösungsmodell, reproduziert von Pelton und Thompson [31]. Durch die Variation von Vorzeichen und Größen der Wechselwirkungsparameter nullter Ordnung ergeben sich Grundtypen binärer Phasendiagramme.....	16
Abbildung 2.5:	Referenzfläche einer Phase mit dem Untergittermodell $(A,B)_p:(B,A)_q$, dargestellt über das Zusammensetzungs-Quadrat nach dem CEF. Die vier Stützstellen bilden die Endglieder.....	18
Abbildung 2.6:	Graphische Veranschaulichung von Ordnungs- und Unordnungszuständen mithilfe des Zusammensetzungsquadrats für das Untergittermodell: $(A,B):(A,B)$. Im ungeordneten Fall entspricht $y_A^I = y_A^{II} = x_A$ (Diagonale), da die Besetzung beider Untergitter statistisch verteilt und somit identisch ist. Im geordneten Fall liegt keine statistische Verteilung der Elemente auf den beiden Untergittern vor und $y_A^I \neq y_A^{II}$	20
Abbildung 2.7:	Graphische Veranschaulichung von Strukturtypen. (a) A2-Struktur (krz, ungeordnet, W-Typ), (b) geordnete B2-Struktur (CsCl-Typ) und (c) geordnete D0 ₃ -Struktur (BiF ₃ -Typ).....	21
Abbildung 2.8:	Graphische Veranschaulichung der vier wichtigsten Extrapolationsmethoden [41–44] in ternäre Materialsysteme.....	23
Abbildung 2.9:	Schematische Darstellung der CALPHAD-Methode, reproduziert von Seifert und Aldinger [46].....	25
Abbildung 3.1:	Schematische Darstellung des Anregungsvolumens eines Primärelektronenstrahls (PE-Strahl) in der Probe sowie die daraus resultierenden Signaltypen: SE, RE und Röntgenquanten.....	33
Abbildung 3.2:	Schematische Darstellung des Funktionsprinzips von EBSD, modifiziert von [50]. Es bilden sich Kikuchi-Linien, über die auf die vorliegende kristallographische Orientierung zurückgerechnet werden kann.....	35
Abbildung 3.3:	Schematischer Aufbau einer DTA. Die Temperaturen, die im Ofen T_O , am Probeniegel T_P und am Referenziegel T_R vorliegen, sind eingetragen.....	37
Abbildung 3.4:	Bestimmung von Umwandlungstemperaturen aus (a) den Thermoelement-Signalen T_O , T_R und T_P , aufgetragen gegen die Zeit und (b) aus der Temperaturdifferenz bzw. der daraus resultierenden Spannungsdifferenz.....	38

Abbildung 3.5: Schematische Darstellung eines Schubstangen-Dilatometers mit Wegmesssystem.....	40
Abbildung 3.6: Prinzipieller Aufbau einer Wärmefluss-DSC mit Scheibenmesssystem (1D-Sensor).....	41
Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau einer Wärmefluss-DSC mit zylindrischen Thermosäulen, die aus in Reihe geschalteten Thermoelementen bestehen (3D-Sensor).....	42
Abbildung 3.8: Veranschaulichung der individuellen Messkonfigurationen bei der klassischen Drei-Schritt-Methode.....	46
Abbildung 3.9: Gemäß der Drei-Schritt-Methode sind die drei erforderlichen Einzelmessungen zur Bestimmung der Wärmekapazität im kontinuierlichen Modus visualisiert.	47
Abbildung 3.10: Bestimmung der Wärmekapazität im diskontinuierlichen Modus mit der Drei-Schritt-Methode, bestehend aus Grundlinien-, Referenz- und Probenmessung. Die orange-schraffierte Fläche entspricht $\int_{t_i}^{t_f} \Delta U_{\text{Ref}} - \Delta U_0 dt$ und die grün-schraffierte Fläche $\int_{t_i}^{t_f} \Delta U_{\text{P}} - \Delta U_0 dt$. Die Integrale geben die Wärmemengen an, welche zum Aufheizen der Referenz und der Probe um ΔT benötigt werden.....	49
Abbildung 3.11: Schematische Veranschaulichung von Richtigkeit und Präzision (Wiederhol- oder Vergleichspräzision). (a) richtig aber schlechte Präzision und (b) falsch aber gute Präzision.....	50
Abbildung 4.1: Wärmekapazität für reines Al (fest und flüssig), basierend auf der SGTE-Beschreibung [25] (durchgezogene Linien). Die gestrichelte Linie stellt eine metastabile Extrapolation dar, wenn die GHSE_{Al} -Funktion oberhalb von 933 K nicht berücksichtigt wird.....	54
Abbildung 4.2: Wärmekapazität einer binären Al-haltigen intermetallischen Phase, basierend auf den unären SGTE-Daten [25] von Al und Fe (durchgezogene Linie). Die gestrichelte Linie zeigt die erste Ableitung der Wärmekapazität nach der Temperatur.....	55
Abbildung 4.3: Binäres Al–Cr Phasendiagramm berechnet mit dem Datensatz von Witusiewicz et al. [79].....	59
Abbildung 4.4: Binäres Cr–Fe Phasendiagramm berechnet mit dem Datensatz aus Veröffentlichung [121, 122].....	60
Abbildung 4.5: Binäres Al–Fe Phasendiagramm berechnet mit dem Datensatz von Sundman et al. [140].....	61
Abbildung 4.6: Projektion der maximalen Existenzbereiche von Phasen im Al-reichen Bereich des Al–Cr–Fe Systems, entnommen aus einer Veröffentlichung von Pavlyuchkov et al. [112].....	66
Abbildung 5.1: Messbereich der verschiedenen Kalorimeter. Die schraffierten Flächen kennzeichnen überlappende Bereiche der kontinuierlichen Messmethode.....	80
Abbildung 5.2: Beispielhafte Übersichtsbilder von Proben im as-cast und wärmebehandeltem Zustand. Die Legierung #2 ~ 66 At.% Al (Zielphase: Al_2Fe), Legierung #4 ~ 71,5 At.% Al (Zielphase: Al_5Fe_2) und Legierung #5 ~ 76 At.% Al (Zielphase: $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$) sind mit dem Polarisationskontrast des Lichtmikroskops aufgenommen.....	82
Abbildung 5.3: REM-Aufnahmen von Proben im as-cast und wärmebehandeltem Zustand, reproduziert von [2]. Die Legierung #2 ~ 66 At.% Al	

	(Zielphase: Al_2Fe), Legierung #4 ~ 71,5 At.% Al (Zielphase: Al_5Fe_2) und Legierung #5 ~ 76 At.% Al (Zielphase: $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$) sind im RE-Kontrast aufgenommen.	83
Abbildung 5.4:	Vergrößertes Schlifffbild der Legierung #2 ~ 66 At.% Al (Zielphase: Al_2Fe) im as-cast Zustand. Anhand der EDS-Linienmessung können die Grauwerte verschiedenen metastabilen Phasen zugeordnet werden, welche durch eine Abfolge von Festphasenreaktionen beim gleichgewichtsfernen Abkühlen entstehen.	84
Abbildung 5.5:	Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) Al_2Fe , (b) Al_5Fe_2 und (c) $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ nach der Wärmebehandlung [2]. Legierung #1 und #2 konnten eindeutig als Al_2Fe -Phase [158] identifiziert werden, die Legierungen #3 und #4 als Al_5Fe_2 -Phase [159] und Legierung #5 und #6 als $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -Phase [214].	89
Abbildung 5.6:	Vergleich des Sauerstoffpartialdrucks während einer Messung in der DSC 404 C mit und ohne OTS-System. Die rote Kurve stellt den Temperaturverlauf in der DSC dar (drei Messzyklen). Die Messungen werden mit leeren Tiegel durchgeföhrt, um einer möglichen Sauerstoffabsorption durch die Probe vorzubeugen.	91
Abbildung 5.7:	Temperaturkalibrationskurven für die DSC Geräte (a) 204 F1, (b) 404 F1 und (c) 404 C. Neben dem Material ist die Art der Umwandlung angegeben (s/s: fest/fest, s/l: fest/flüssig) sowie die berechnete Kalibrierfunktion, die zur Anpassung der Temperaturskala verwendet wird.	93
Abbildung 5.8:	Vergleich zwischen gemessener und theoretischer Wärmekapazität sowie deren relative Abweichung für (a) Saphir (NIST-SRM 720, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [207] und (b) Molybdän (NIST-SRM 781, Mo) [215]. Beispielhaft sind hier die Ergebnisse der DSC 404 C, betrieben im kontinuierlichen Modus zwischen 450 und 973 K, präsentiert.	94
Abbildung 5.9:	Wärmekapazitäten für die Phase Al_2Fe . Die Datenpunkte beruhen auf den Ergebnissen dieser Arbeit [2] und Literaturwerten [216]. Die gestrichelte Linie ist berechnet mit der Neumann-Kopp-Abschätzung unter Inanspruchnahme von SGTE-Daten [25]. Ausschließlich Daten der kontinuierlichen Methode werden durch die orange eingefärbte Regressionskurve berücksichtigt.	96
Abbildung 5.10:	Wärmekapazität der Phase Al_5Fe_2 im Temperaturbereich von 223 K bis 1370 K. (a) Gemessene Wärmekapazität [2] und vergleichend dazu die berechnete Wärmekapazität basierend auf der Neumann-Kopp-Abschätzung mit SGTE-Daten [25] sowie Literaturdaten von Zienert et al. [216]. (b) Erweiterte Maier-Kelley Ausgleichskurve sowie Literaturwerte von Zienert et al. [153, 216], Chi et al. [154] und Tobita et al. [217].	98
Abbildung 5.11:	Wärmefluss-Signal einer ersten Messung M1 an (a) Legierung #3 und (b) Legierung #4, reproduziert von [2]. Die Kurven wurden nach der Ofenabkühlung mit der DSC 404 F1 aufgezeichnet. Zwischen 520 und 590 K ist bei beiden Legierungen eine endotherme Reaktion im ersten Heizzyklus ersichtlich.	100
Abbildung 5.12:	Ergebnis der Wärmekapazitätsmessung für die $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -Phase im Temperaturbereich von 223 K bis 1370 K, reproduziert von [2]. Als Vergleich fungiert die Wärmekapazität basierend auf der Neumann-Kopp-Abschätzung mit SGTE-Daten [25] sowie Literaturdaten von Zienert et al. [216] und Illeková et al. [218].	101

- Abbildung 5.13: Zum Vergleich der drei intermetallischen Phasen Al_2Fe , Al_5Fe_2 und $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ist die angepasste erweiterte Maier-Kelley-Funktion nach Gleichung (5.2) als (a) molare und (b) spezifische Wärmekapazität dargestellt. Bei der Berechnung fließen nur Daten aus dem kontinuierlichen Modus ein, reproduziert von [2]..... 103
- Abbildung 5.14: Thermodynamisch modelliertes und optimiertes Al–Fe Phasendiagramm, berechnet mit der Zwei-Untergitterbeschreibung für die B2-Struktur. Die hierzu benötigten Parameter sind aus der Veröffentlichung II [3] entnommen..... 109
- Abbildung 5.15: Ausschnitte des Al–Fe Phasendiagramms für den (a) Fe-reichen Teil [144, 145, 149, 223, 229], (b) mittleren Teil [144, 145, 149, 223, 229] und (c) Al-reichen Teil [144, 145, 223, 234], berechnet mit den angepassten Parametern (durchgezogene Linien) [3]. Die Ergebnisse dieser Arbeit [3] sind überlagert mit der Beschreibung von Sundman et al. [140] (gepunktete Linien). 111
- Abbildung 5.16: Berechnete (a) partielle und (b) integrale Mischungsenthalpie der Schmelze bei 1873 K [3] (durchgezogene Linie), reproduziert von [3]. Vergleichend sind berechnete Mischungsenthalpien mit dem Datensatz von Sundman et al. [140] (gepunktete Linie), experimentellen Daten [146, 147] und evaluierte Werte von Schürmann et al. [235] (gestrichelte Linie) gezeigt. 113
- Abbildung 5.17: Berechnete Aktivität von Fe und Al (durchgezogene Linie) [3] bei (a) 1573 K (Referenzzustand: Al (Schmelze) und Fe (A1)) [225, 236] und (b) 1873 K (Referenzzustand: Al (Schmelze) und Fe (Schmelze)) [224, 226, 227]. Die aufgelisteten experimentellen Datenpunkte sowie Aktivitätsverläufe, berechnet mit der Beschreibung von Sundman et al. [140] (gepunktete Linie), dienen als Vergleich. 114
- Abbildung 5.18: Berechnete Wärmekapazitäten der Phasen (a) Al_2Fe (b) Al_5Fe_2 und (c) $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ mit den entwickelten Parametern aus dieser Arbeit (durchgezogene Linie) [3] und über Neumann-Kopp (gepunktete Linie). Als Vergleich dienen ausgewählte experimentelle Daten [2, 153, 154, 216, 218]. 116
- Abbildung 5.19: Berechnete Bildungsenthalpie bei 298 K (durchgezogene Linie) [3]. Die Datenpunkte basierend auf Ab-initio-Simulationen [137, 237–240], Kalorimetrie [152, 228, 241–245] sowie EMF und Dampfdruck [236, 246, 247] werden mit der Rechnung überlagert (Referenzzustände: Al (A1) und Fe (A2)). Zusätzlich ist die Standardbildungsenthalpie berechnet mit der Datenbank von Sundman et al. [140] dargestellt (gepunktete Linie). 117
- Abbildung 5.20: Vergrößerter Bereich des γ -loops im Al–Fe System, berechnet mit den entwickelten Parametern (durchgezogene Linien) [3] und überlagert mit experimentellen Daten [230, 248–252]. Die berechneten Phasengrenzen unter Verwendung der Datenbank von Sundman et al. [140] sind gepunktet. 118
- Abbildung 5.21: Vergrößerter Ausschnitt des Al–Fe Phasendiagramms, berechnet mit den entwickelten Parametern (durchgezogene Linien) [3]. Dargestellt ist die Löslichkeit von Fe in Al, überlagert mit experimentellen Daten [231–233, 253, 254] und dem gerechneten Diagramm unter Verwendung der Datenbank von Sundman et al. [140] (gepunktete Linien)..... 118
- Abbildung 6.1: Repräsentatives Beispiel und schematischer Aufbau der beiden realisierten Typen von Diffusionspaaren, reproduziert von [4]..... 125

- Abbildung 6.2: Positionen der hergestellten Legierungen im Gibbs'schen Phasendreieck, reproduziert von [4]. Die binäre Legierung #7 dient der Herstellung von Diffusionspaaren und #8 als Referenzprobe für die thermische Analyse. Ternäre Legierungen #9 – 15 werden gleichgewichtsgeglüht, Legierungen #16 – 37 thermisch im Hinblick auf A2/B2-Umwandlungstemperaturen vermessen und Legierungen #38 – 47 dienen ausschließlich der Untersuchung von Solidus-/Liquidustemperaturen..... 128
- Abbildung 6.3: Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Temperaturkalibrierung mit Ni. (a) Ausbildung von Wärmeeffekten unter verschiedenen Messbedingungen und (b) Ni-reicher Ausschnitt des Ni–O Phasendiagramms, gerechnet mit einer Datenbank von L. Kjellqvist. .. 130
- Abbildung 6.4: Temperaturkalibrierung für die DSC 404 C bei einer Heizrate von 10 K/min mit Al₂O₃-Tiegeln und -Deckeln..... 130
- Abbildung 6.5: DSC-Heizkurven für Legierungen Al_{52.5}Cr_{47.5-x}Fe_x mit x = 5, 15, 25 und 35 At.% Fe (Legierung #9 – 12), reproduziert von [4]..... 131
- Abbildung 6.6: Stichprobenartige Gefügeuntersuchung in Form von REM und Röntgen-Pulverdiffraktometrie an (a) Legierung #20 und (b) Legierung #37. 134
- Abbildung 6.7: DSC-Signale für die Legierungen Al₄₁Cr_yFe_{59-y} mit y = 0, 5, 15, 20 und 25 At.% Cr (Legierung #8, 20, 26, 31 und 37), reproduziert von [4]. Am Maximum des Wärmeeffektes wird die Temperatur der A2/B2-Umwandlung zweiter Ordnung abgelesen. 135
- Abbildung 6.8: Vergleich von gemessenen Umwandlungstemperaturen (DSC und Dilatometrie) [4] mit Literaturwerten [173, 190, 191, 193, 195, 229]. Die eingezeichneten Linien dienen der optischen Führung..... 136
- Abbildung 6.9: Temperaturkalibrierung der DTA–24 mit Tiegeln und Deckeln aus Wolfram sowie Al₂O₃-Pulverschüttung. Die Temperaturen werden im Aufheizsegment bei einer Heizrate von 10 K/min und konstantem He-Fluss (99,999 Vol.%) ermittelt. 138
- Abbildung 6.10: DTA–24 Messungen an Legierung #42 – 44 mit Tiegeln und Deckeln aus Wolfram sowie Al₂O₃-Pulverschüttung. Die Temperaturen werden im Aufheizsegment bei einer Heizrate von 10 K/min und konstantem He-Fluss (99,999 Vol.%) ermittelt, reproduziert von [4]. Die identifizierten Solidus- und Liquidustemperaturen sind eingezeichnet.. 139
- Abbildung 6.11: Isotherme Konturlinien, die aus der thermischen Analyse von ternären Legierungen (#8 – 12 und #16 – 47) abgeleitet sind [4]. Sowohl Liquidus- (durchgezogene Linie) als auch Solidus-Konturlinien (gestrichelte Linie) sind bei 1573, 1673, 1773, 1873 und 1973 K dargestellt. 140
- Abbildung 6.12: Interpolierte Liquidus-Konturlinien in 20 K Schritten, basierend auf Daten von dieser Arbeit (Legierungen #8 – 12 und #16 – 47). Als Vergleich dienen farbkodierte relevante Literaturdaten [168, 173–175]. Aus Darstellungsgründen ist das Diagramm von 45 – 95 At.% Cr, 0 – 95 At.% Fe und von 5 – 55 At.% Al skaliert. 141
- Abbildung 6.13: Gefügeuntersuchungen an abgeschreckten Legierungen (WQ) nach einer Wärmebehandlung von 2000 h bei 973 K, reproduziert von [4]. REM-Aufnahmen im RE-Kontrast mit einer 1000x- bzw. 5000x-Vergrößerung von (a) Legierung #9, (b) Legierung #10, (c) Legierung #11 und (d) Legierung #12 sowie in (e) die dazugehörigen Röntgen-Pulverdiffraktogramme. 143

- Abbildung 6.14: REM-Aufnahmen von ausgewählten Schliften im RE-Kontrast mit einer 1000x-Vergrößerung, übernommen von [4]. (a) #12 abgeschreckt (WQ) von 1423K/240h (A2/B2(hell) + Al₈M₅(entmischt)). Die entmischten Bereiche sind als Al₈M₅ markiert, obwohl dies mit XRD nicht bestätigt werden konnte, (b) #12 WQ von 1173K/1200h (αAl₈Cr₅(grau)+A2/B2(hell)), (c) #11 WQ von 1373K/300h (αAl₈Cr₅(grau)+A2(hell)), (d) #10 WQ von 1315/500h (αAl₈Cr₅(grau)+A2(hell)), (e) #14 WQ von 1173K/1200h (Al₅Fe₂(grau)+αAl₈Cr₅(hell)) und (f) #15 WQ von 1173K/1200h (Al₅Fe₂(dunkel)+αAl₈Cr₅(grau)+Al₂Fe(hell)). 145
- Abbildung 6.15: Kombinierte Analyse der geglühten Legierung #9 mittels Röntgenographie, REM und DSC. Bei 1000x-Vergrößerung ist das Gefüge im as-cast Zustand sowie nach einer Glühung bei 1173, 1315 und 1373 K im RE-Kontrast dargestellt. Mit einer 5000x-Vergrößerung ist das Gefüge nach der Wärmebehandlung bei 973 K aufgenommen. 146
- Abbildung 6.16: Isolether Schnitt bei einem konstanten Al-Gehalt von 52,5 At.%, reproduziert von [4]. Der Schnitt wird konstruiert basierend auf einer kombinierten Analyse der Legierungen #9 – 12, Literaturdaten von Witusiewicz et al. [79] und dieser Arbeit [3]. Die eingezeichneten Liquidustemperaturen beruhen auf dem Aufheizsegment (Tabelle 6.3). 147
- Abbildung 6.17: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Legierung #11 im as-cast Zustand und nach verschiedenen Wärmebehandlungstemperaturen (973, 1173, 1315 und 1373 K). 149
- Abbildung 6.18: Untersuchung von Diffusionspaaren mittels Gefügeaufnahmen und quantitativen EPMA/WDS-Messungen, reproduziert von [4]. (a) Diffusionszone von DC1 (500x-Vergrößerung), (b) Diffusionszone von DC3 (250x-Vergrößerung), (c) stark vergrößerter Ausschnitt der Diffusionszone von DC3 (2000x-Vergrößerung) und (d) die quantitativen Daten der Linienmessung mittels WDS. 150
- Abbildung 6.19: REM-Aufnahmen im RE-Kontrast an DC3 sowie die dazugehörigen EBSD-Phasenkarten (Phasen sind farbkodiert), reproduziert von [4]. Zusätzlich werden an ausgewählten Punkten die Kikuchi-Linien gezeigt sowie der dazugehörige CI angegeben. 152
- Abbildung 6.20: Die akzeptierten binären Randsysteme [3, 79, 121, 122] und deren Extrapolation ins ternäre System bei 973 K, ausschließlich beruhend auf binären Parametern. 154
- Abbildung 6.21: Partielle isoplethe Schnitte im Al–Cr–Fe System. Verglichen werden experimentelle A2/B2-Umwandlungstemperaturen (Kapitel 6.2.2, [4]) mit Berechnungen, die auf einer Extrapolation von binären A2- und B2-Interaktionsparametern beruhen. 155
- Abbildung 6.22: Vergleich von experimentellen [4] und berechneten Liquidustemperaturen. Die berechneten Werte basieren auf einer Extrapolation von binären Interaktionsparametern der Schmelze. 155
- Abbildung 6.23: Berechnete partielle isoplethe Schnitte im Al–Cr–Fe System nach der Anpassung von ternären Interaktionsparametern der B2-Struktur. Mit der Rechnung verglichen werden experimentelle Datenpunkte [4] aus Kapitel 6.2.2. 159
- Abbildung 6.24: Isotherme Schnitte im Al–Cr–Fe System, berechnet mit den angepassten Parametern bei (a) 973 K, (b) 1173 K, (c) 1273 K, (d)

1315 K, (e) 1348 K, (f) 1373 K, (g) 1433 K und (h) 1700, 1900 sowie 2100 K in überlagert Darstellung.....	161
Abbildung 6.25: Vergleich von isothermen Schnitten bei 973 K. (a) gerechneter isothermer Schnitt und Experimente [4, 112, 170, 180, 183], (b) gerechneter partieller isothermer Schnitt und Experimente [4, 112, 180, 183], (c) evaluierter isothermer Schnitt, reproduziert von MSIT [165] und (d) konstruierter partieller Schnitt von Pavlyuchkov et al. [112].	163
Abbildung 6.26: Vergleich von isothermen Schnitten bei 1173 K. (a) gerechneter isothermer Schnitt und Experimente [4, 112, 170, 180], (b) gerechneter partieller isothermer Schnitt und Experimente [4, 112, 170, 180], (c) evaluierter isothermer Schnitt, reproduziert von MSIT [165] und (d) konstruierter partieller Schnitt von Pavlyuchkov et al. [112].	166
Abbildung 6.27: Partielle isotherme Schnitte bei 1273 K. (a) Vergleich zwischen Rechnung und experimentellen Datenpunkten [112, 176, 180] und (b) konstruierter partieller Schnitt von Pavlyuchkov et al. [112].	167
Abbildung 6.28: Partielle isotherme Schnitte bei 1315 K. (a) Vergleich zwischen Rechnung und experimentellen Datenpunkten [4, 112] und (b) konstruierter partieller Schnitt von Pavlyuchkov et al. [112].	168
Abbildung 6.29: Partielle isotherme Schnitte bei 1348 K. (a) Vergleich zwischen Rechnung und experimentellen Datenpunkten [112] und (b) konstruierter partieller Schnitt von Pavlyuchkov et al. [112].	170
Abbildung 6.30: Partielle isotherme Schnitte bei 1373 K. (a) Vergleich zwischen Rechnung und experimentellen Datenpunkten [4, 112] und (b) konstruierter partieller Schnitt von Pavlyuchkov et al. [112].	171
Abbildung 6.31: Partielle isotherme Schnitte bei 1433 K. (a) Vergleich zwischen Rechnung und experimentellen Datenpunkten [4, 112, 166, 167] und (b) konstruierter partieller Schnitt von Pavlyuchkov et al. [112].	172
Abbildung 6.32: Berechneter isoplether Schnitt bei 52,5 At.% Al. Die angegebenen Datenpunkte basieren auf der thermischen Analyse der Legierungen #9 – 12 mittels DSC 404 C (Tabelle 6.3, [4]).	173
Abbildung 6.33: Vergleich zwischen gemessenen Liquidustemperaturen (Kapitel 6.2.3, [4]) und berechneten Temperaturen. Bei den berechneten Temperaturen wird zwischen Extrapolationsrechnungen aus den binären Systemen (rote Datenpunkte) und Rechnungen mit angepassten ternären Interaktionsparametern (grüne Datenpunkte) unterschieden.	175
Abbildung 6.34: Projektion der Liquidusfläche für das Al–Cr–Fe System. (a) Komplette Projektion inklusive Isothermen, (b) partielle berechnete Projektion und (c) konstruierte Projektion, in überarbeiteter Form von Khoruzha et al. [181] übernommen.....	176

Literaturverzeichnis

- [1] A.D. Pelton und H. Schmalzried, Zur geometrischen Darstellung von Phasengleichgewichten, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **77** (1973) 90–94.
- [2] M. Rank, P. Gotcu, P. Franke und H.J. Seifert, Thermodynamic investigations in the Al–Fe system: Heat capacity measurements of three intermetallic phases, *Intermetallics* **94** (2018) 73–82.
- [3] M. Rank, P. Franke und H.J. Seifert, Thermodynamic investigations in the Al–Fe system: Thermodynamic modeling using CALPHAD, *Int. J. Mater. Res.* **110** (2019) 406–421.
- [4] M. Rank, J. Hoffmann, P. Franke und H.J. Seifert, Experimental investigation of phase equilibria in the Al–Cr–Fe system, *Calphad* **66** (2019) 101638.
- [5] J. Stuckert, M. Große, M. Steinbrück und K. Terrani, Results of the bundle test QUENCH-19 with fecral claddings, *Proceedings of GLOBAL /TOP FUEL 2019* (2020) 922–927, 14th International Nuclear Fuel Cycle Conference, GLOBAL 2019 and Light Water Reactor Fuel Performance Conference, TOP FUEL, 22.09.2019–27.09.2019, Seattle, United States.
- [6] H.L. Lukas, E.Th. Henig und B. Zimmermann, Optimization of phase diagrams by a least squares method using simultaneously different types of data, *Calphad* **1** (1977) 225–236.
- [7] F. Tang und B. Hallstedt, Using the PARROT module of Thermo-Calc with the Cr–Ni system as example, *Calphad* **55** (2016) 260–269.
- [8] H. Lukas, S.G. Fries und B. Sundman, *Computational Thermodynamics – The Calphad Method*: Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
- [9] N. Saunders und A. P. Midownik, *CALPHAD – Calculation of Phase Diagrams*: Pergamon, Amsterdam, Oxford, 1998.
- [10] K. Hack, *The SGTE casebook – Thermodynamics at work (2nd edition)*: CRC Press Inc., Boca Raton, 2008.
- [11] M. Hillert, *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations – Their Thermodynamic Basis (2nd edition)*: Cambridge University Press, Cambridge, 2008.

- [12] Z.-K. Lui und Y. Wang, *Computational Thermodynamics of Materials*: Cambridge University Press, Cambridge, 2016.
- [13] K.C. Hari Kumar und P. Wollants, Some guidelines for thermodynamic optimization of phase diagrams, *J. Alloys Compd.* **320** (2001) 189–198.
- [14] R. Schmid-Fetzer, D. Andersson, P.Y. Chevalier, L. Eleno, O. Fabrichnaya, U.R. Kattner, B. Sundman, C. Wang, A. Watson, L. Zabdyr und M. Zinkevich, Assessment techniques, database design and software facilities for thermodynamics and diffusion, *Calphad* **31** (2007) 38–52.
- [15] U.R. Kattner, The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria, *JOM* **49** (1997) 14–19.
- [16] GTT-Technologies, *FactSage*, <http://www.factsage.com/>, Zugegriffen am 04.04.2019.
- [17] G. Eriksson und K. Hack, ChemSage – A computer program for the calculation of complex chemical equilibria, *Metall. Trans. B* **21** (1990) 1013–1023.
- [18] CompuTherm LLC, *PANDAT*, <http://www.compuTherm.com/>, Zugegriffen am: 04.04.2019.
- [19] H.L. Lukas und S.G. Fries, Demonstration of the use of "BINGSS" with the Mg–Zn System as Example, *J. Phase Equilib.* **13** (1992) 532–542.
- [20] B. Sundman und B. Jansson, The Thermo-Calc databank system, *Calphad* **9** (1985) 153–190.
- [21] Thermo-Calc, *Thermo-Calc Software*, <http://www.thermocalc.com/>, Zugegriffen am 04.04.2019.
- [22] M. Hillert, Some viewpoints on the use of a computer for calculating phase diagrams, *Physica B* **103** (1981) 31–40.
- [23] H.L. Lukas, J. Weiss und E.-Th. Henig, Strategies for the calculation of phase diagrams, *Calphad* **6** (1982) 229–251.
- [24] M. Hillert, A discussion of methods of calculating phase diagrams, *Bull. Alloy Phase Diagr.* **2** (1981) 265–268.
- [25] A.T. Dinsdale, SGTE data for pure elements, *Calphad* **15** (1991) 317–425.
- [26] O. Redlich und A.T. Kister, Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions, *Ind. Eng. Chem.* **40** (1948) 345–348.

- [27] W.L. Bragg und E.J. Williams, The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys, *Proc. Roy. Soc. London A* **145** (1934) 699–730.
- [28] W.L. Bragg und E.J. Williams, The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys – II, *Proc. Roy. Soc. London A* **151** (1935) 540–566.
- [29] E.J. Williams, The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys – III, *Proc. Roy. Soc. London A* **152** (1935) 231–252.
- [30] T. Mager, H.L. Lukas und G. Petzow, Statistische Konstitutionsanalyse – Thermodynamische Konstitutionsmorphologie, *Z. Metallkde.* **63** (1972) 638–646.
- [31] A.D. Pelton und W.T. Thompson, Phase diagrams, *Prog. Solid State Chem.* **10** (1975) 119–155.
- [32] M. Hillert und L.-I. Staffansson, The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts, *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 3618–3626.
- [33] B. Sundman und J. Ågren, A regular solution model for phases with several components and sublattices suitable for computer applications, *J. Phys. Chem. Solids* **42** (1981) 297–301.
- [34] M. Hillert, The compound energy formalism, *J. Alloys Compd.* **320** (2001) 161–176.
- [35] B. Sundman, Thermo-Calc Newsletter, Division of Physical Metallurgy, KTH, Schweden Number 12 S-100 (1991).
- [36] N. Dupin und I. Ansara, On the sublattice formalism applied to the B2 phase, *Z. Metallkde.* **90** (1999) 76–85.
- [37] G. Inden, Ordering and segregation reactions in B.C.C. binary alloys, *Acta Metall.* **22** (1974) 945–951.
- [38] G. Inden, The role of magnetism in the calculation of phase diagrams, *Physica B* **103** (1981) 82–100.
- [39] M. Hillert und M. Jarl, A model for alloying effects in ferromagnetic metals, *Calphad* **2** (1978) 227–238.
- [40] M. Hillert, Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases, *Calphad* **4** (1980) 1–12.
- [41] F. Kohler, Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen, *Monatsh. Chem.* **91** (1960) 738–740.

- [42] C. Colinet, Estimation des grandeur thermodynamiques des alliages ternaires, Dissertation, Universite de Grenoble, 1967.
- [43] Y.M. Muggianu, M. Gambino und J.P. Bros, Enthalpies of formation of liquid alloys Bismuth–Gallium–Tin at 723 K: Choice of an analytic representation of integral and partial thermodynamic functions of mixing for this ternary-system, *J. Chim. Phys.* **72** (1975) 83–88.
- [44] G.W. Toop, Predicting ternary activities using binary data, *Tran. Metall. AIME* **233** (1965) 850–855.
- [45] D.V. Malakhov, A geometric model correctly reproducing both the regular term and the configurational entropy of a ternary solution, *Calphad* **35** (2011) 142–147.
- [46] H.J. Seifert und F. Aldinger, Applied phase studies, *Z. Metallkde.* **87** (1996) 841–853.
- [47] *Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)*, <https://www.vasp.at/>, Zugegriffen am 04.04.2019.
- [48] *WIEN2k*, <http://susi.theochem.tuwien.ac.at/>, Zugegriffen am 04.04.2019.
- [49] T.R. Dulski, *A Manual for the Chemical Analysis of Metals (ASTM Manual Series)*: American Society for Testing & Materials, 1997.
- [50] G. Gottstein, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (4. Auflage) – Physikalische Grundlagen*: Springer, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [51] L. Lutterotti, S. Matthies und H.R. Wenk, MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction, *IUCr: Newsl. CPD* **21** (1999) 14–15.
- [52] BRUKER, *TOPAS*, <https://www.bruker.com/de/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/xrd-software/topas.html/>, Zugegriffen am: 04.04.2019.
- [53] G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger und H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry (2nd edition)*: Springer, Berlin, Heidelberg, 2003.
- [54] P. Ehrenfest, Phasenumwandlungen im üblichen und erweiterten Sinn, klassifiziert nach den entsprechenden Singularitäten des thermodynamischen Potentials, *Proc. R. Neth. Acad. Arts Sci.* **36** (1933) 153–157.
- [55] W.J. Boettinger, U.R. Kattner, K.-W. Moon und J.H. Perepezko, DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing: NIST Recommended Practical Guide - Special Publication 960-15, 2006.

- [56] G.W.H. Höhne, H.K. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin, W. Hemminger, The temperature calibration of scanning calorimeters, *Thermochim. Acta* **160** (1990) 1–12.
- [57] G.W.H. Höhne, Remarks on the calibration of differential scanning calorimeters, *J. Therm. Anal.* **37** (1991) 1987–2000.
- [58] G. Della Gatta, M.J. Richardson, S.M. Sarge und S. Stølen, Standards, calibration, and guidelines in microcalorimetry – Part 2: Calibration standards for differential scanning calorimetry (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* **78** (2006) 1455–1476.
- [59] H. Preston-Thomas, The international temperature scale of 1990 (ITS-90), *Metrologia* **27** (1990) 3–10.
- [60] Heat capacity determination at high temperatures by TGA/DSC – Part 1: DSC standard procedures (METTLER TOLEDO), *Thermal Analysis UserCom* **27** (2008) 1–4.
- [61] S.M. Sarge, W.F. Hemminger, E. Gmelin, G.W.H. Höhne, H.K. Cammenga und W. Eysel, Metrologically based procedures for the temperature, heat and heat flow rate calibration of DSC, *J. Therm. Anal.* **49** (1997) 1125–1134.
- [62] ISO/IEC Guideline 99:2007, International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms (VIM), Genf, Schweiz, 2007.
- [63] ISO/IEC Guide 98-3:2008, Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995). Technischer Bericht, Internationale Organisation für Normung, Genf, Schweiz, 2008.
- [64] J.-O. Andersson, Thermodynamic properties of chromium, *Int. J. Thermophys.* **6** (1985) 411–419.
- [65] L.V. Gurvich, I.V. Veits und V.A. Medvedev, Calculations of thermodynamic properties, *Nauka, Moscow* (1982) 9–12.
- [66] E. Rudy und ST. Windisch, The phase diagrams Hafnium–Vanadium and Hafnium–Chromium, *J. Less-Common Met.* **15** (1968) 13–27.
- [67] R. Hultgren, R.L. Orr, P.D. Anderson und K.K. Kelley, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*: John Wiley & Sons, Inc., New-York, London, 1963.

- [68] D.S. Bloom, J.W. Putman und N.J. Grant, Melting point and transformation of pure chromium, *J. Met.* **4** (1952) S. 626.
- [69] D. Josell, D. Basak, J.L. McClure, U.R. Kattner, M.E. Williams, W.J. Boettinger und M. Rappaz, Moving the pulsed heating technique beyond monolithic specimens: Experiments with coated wires, *J. Mater. Res.* **16** (2001) 2421–2428.
- [70] J.L. Murray, Phase diagram evaluations: The Al–Cr (Aluminum–Chromium) system, *J. Phase Equilib.* **19** (1998) 368–375.
- [71] J.F. Smith, D.M. Bailey und O.N. Carson, The Cr–V (Chromium–Vanadium) System, *Bull. Alloy Phase Diagr.* **2** (1982) 469–473.
- [72] H. Kopp, Investigations of the specific heat of solid bodies, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **155** (1865) 71–202.
- [73] J.-O. Andersson, A.F. Guillermet, P. Gustafson, M. Hillert, B. Jansson, B. Jönsson, B. Sundman und J. Ågren, A new method of describing lattice stabilities, *Calphad* **11** (1987) 93–98.
- [74] A.V. Khvan; A. Watson und MSIT in G. Effenberg (ed.), MSI Eureka, *Al–Cr Binary Phase Diagram Evaluation: MSI Materials Science International Services GmbH*, Stuttgart, 2013.
- [75] H. Okamoto, Al–Cr (Aluminum–Chromium), *J. Phase Equilib. Diffus.* **29** (2008) 112–113.
- [76] N. Saunders und V.G. Rivlin, Thermodynamic characterization of Al–Cr, Al–Zr, and Al–Cr–Zr alloy systems, *Mater. Sci. Technol.* **2** (1986) 521–527.
- [77] T. Tokunaga, H. Ohtani und M. Hasebe, Thermodynamic assessment of the Al–Cr system by combining the first-principles and CALPHAD methods, *Mater. Sci. Forum* **539-543** (2007) 2407–2412.
- [78] Y. Liang, C. Guo, C. Li und Z. Du, Thermodynamic modeling of the Al–Cr system, *J. Alloys Compd.* **460** (2008) 314–319.
- [79] V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht und T.Ya. Velikanova, Thermodynamic re-modelling of the ternary Al–Cr–Ti system with refined Al–Cr description, *J. Alloys Compd.* **644** (2015) 939–958.
- [80] L.-Y. Chen, Y.-H. Gao, A.-T. Qui, C.-H. Li, X.-G. Lu, Q.-D. Zhong und W.-Z. Ding, Reselection of sublattice model and thermodynamic reassessment on intermetallic compounds of Al–Cr system, *J. Iron Steel Res.* **21** (2009) 10–16.

- [81] B. Hu, W.-W. Zhang, Y. Peng, Y. Du, S. Liu und Y. Zhang, Thermodynamic reassessment of the Al–Cr–Si system with the refined description of the Al–Cr system, *Thermochim. Acta* **561** (2013) 77–90.
- [82] S. Cui, I.-H. Jung, J. Kim und J. Xin, A coupled experimental and thermodynamic study of the Al–Cr and Al–Cr–Mg systems, *J. Alloys Compd.* **698** (2017) 1038–1057.
- [83] T. Helander und O. Tolochko, An experimental investigation of possible B2-ordering in the Al–Cr system, *J. Phase Equilib.* **20** (1999) 57–60.
- [84] L.A. Bendersky, R.S. Roth, J.T. Ramon und D. Shechtman, Crystallographic characterization of some intermetallic compounds in the Al–Cr system, *Metall. Trans. A* **22** (1991) 5–10.
- [85] B.B. Cao, On the structure of the hexagonal μ -Al₄Cr and its relation to the monoclinic η -Al₁₁Cr₂, *J. Alloys Compd.* **698** (2017) 605–610.
- [86] B.B. Cao und K.H. Kuo, Crystal structure of the monoclinic η -Al₁₁Cr₂, *J. Alloys Compd.* **458** (2008) 238–247.
- [87] M.J. Cooper, The structure of the intermetallic phase θ (Cr–Al), *Acta Cryst.* **13** (1960) 257–363.
- [88] A.J. Bradley und S.S. Lu, The crystal structures of Cr₂Al and Cr₅Al₈, *Z. Kristallogr.* **96** (1937) 20–37.
- [89] J. Braun, M. Ellner und B. Predel, Zur Struktur der Hochtemperaturphase Cr₅Al₈(h), *J. Alloys Compd.* **183** (1992) 444–448.
- [90] J.K. Brandon, W.B. Pearson, P.W. Riley, C. Chieh und R. Stokhuyzen, γ -brasses with R cells, *Acta Cryst. B* **33** (1977) 1088–1095.
- [91] M. Ellner, J. Braun und B. Predel, Röntgenographische Untersuchung an Cr–Al-Phasen der W-Familie, *Z. Metallkde.* **80** (1989) 374–383.
- [92] J.W. Visser, On the structure of Cr₅Al₈, *Acta Cryst. B* **33** (1977) S. 316.
- [93] B. Grushko, B. Przepiórżyński, E. Kowalska-Strzęciwilk und M. Surowiec, New phase in the high-Al region of Al–Cr, *J. Alloys Compd.* **420** (2006) L1–L4.
- [94] H. Wu, M. Zhang, B. Xu und G. Ling, Preparation and characterization of Al₁₁Cr₄ phase by diffusion of Al/Cr composite film, *J. Alloys Compd.* **610** (2014) 492–497.
- [95] F.J.A. Broeder, G. van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Hornstra, R. de Ridder, J. van Landuyt und H.J. van Daal, Microstructure of Cr_{100-x}Al_x alloys (10 at% < x < 33 at%)

- studied by means of transmission electron microscopy and diffraction: II. Discovery of a new phase, *Phys. Stat. Sol.* **67** (1981) 233–248.
- [96] N. Dupin, I. Ansara und B. Sundman, Thermodynamic re-assessment of the ternary system Al–Cr–Ni, *Calphad* **25** (2001) 279–298.
- [97] R. Wang, X. Zhang, H. Wang und J. Ni, Phase diagrams and elastic properties of the Fe–Cr–Al alloys: A first-principles based study, *Calphad* **64** (2019) 55–65.
- [98] W. Köster, E. Wachtel und K. Grube, Aufbau und magnetische Eigenschaften der Aluminium-Chrom-Legierung, *Z. Metallkde.* **54** (1963) 393–401.
- [99] B. Grushko, E. Kowalska-Strzęciwilk, B. Przepiórzyński und M. Surowiec, Investigation of the Al–Cr γ -range, *J. Alloys Compd.* **402** (2005) 98–104.
- [100] F. Stein, C. He und I. Wossack, The liquidus surface of the Cr–Al–Nb system and re-investigation of the Cr–Nb and Al–Cr phase diagrams, *J. Alloys Compd.* **598** (2014) 253–265.
- [101] F. Weitzer, H. Chen, Y. Du und J.C. Schuster, The crystal structure of a new triclinic ternary phase: $T_3\text{-Cr}_4(\text{Al, Si})_{11}$, *Intermetallics* **14** (2006) 224–226.
- [102] A. Almeida und R. Vilar, Al–Al₇Cr eutectic in Al–Cr alloys synthesized by laser alloying, *Scr. Mater.* **63** (2010) 811–814.
- [103] Y. Du, J. C. Schuster und Y.A. Chang, Experimental identification of the degenerated equilibrium in extreme Al end of the Al–Cr system, *J. Mater. Sci.* **40** (2005) 1023–1025.
- [104] B. Grushko, B. Przepiórzyński und D. Pavlyuchkov, On the constitution of the high-Al region of the Al–Cr alloy system, *J. Alloys Compd.* **454** (2008) 214–220.
- [105] J.G. Costa Neto, S. Gama und C.A. Ribeiro, Experimental study of the Al–Cr equilibrium diagram, *J. Alloys Compd.* **182** (1992) 271–280.
- [106] K. Mahdouk und J.-C. Gachon, Thermodynamic investigation of the aluminum–chromium system, *J. Phase Equilib.* **21** (2000) 157–166.
- [107] H. Zoller, Die Wirkung von Zink, Magnesium, Silizium, Kupfer, Eisen, Mangan und Titan auf die Primärkristallisation von Al₇Cr, *Schweiz. Arch. Angew. Wiss. u. Techn.* (1960) 437–448.
- [108] W.L. Fink und H.R. Freche, Equilibrium relations in Aluminium–chromium alloys of high purity, *T. Am. I. Min. Met. Eng.* **104** (1933) 325–334.

- [109] G. Kurtuldu, P. Jessner und M. Rappaz, Peritectic reaction on the Al-rich side of Al–Cr system, *J. Alloys Compd.* **621** (2015) 283–286.
- [110] Z. Zhou, Z. Li, X. Wang, Y. Liu, Y. Wu, M. Zhao und F. Yin, 700°C isothermal section of Al–Cr–Si ternary phase diagram, *Thermochim. Acta* **577** (2014) 59–65.
- [111] Y.I. Rusnyak, E.F. Kazakova und T.P. Loboda, Phase equilibria in the Al–Cr–Ti system, *Met. Sci. Heat Treat.* **51** (2009) 433–435.
- [112] D.V. Pavlyuchkov, B. Przepiórzyński, W. Kowalski, T. Velikanova und B. Grushko, Al–Cr–Fe phase diagram: Isothermal sections in the region above 50 at% Al, *Calphad* **45** (2014) 194–203.
- [113] M. Audier, M. Durand-Charre, E. Laclau und H. Klein, Phase equilibria in the Al–Cr system, *J. Alloys Compd.* **220** (1995) 225–230.
- [114] G. van Tendeloo, F.J.A. den Broder, S. Amelinckx, R. de Ridder, J. van Landuyt und H.L. van Daal, Microstructure of Cr_{100-x}Al_x alloys (10 at% < x < 33 at%) studied by means of transmission electron microscopy: I. Microstructure of the β -phase, *Phys. Stat. Sol.* **67** (1981) 217–232.
- [115] O. Kubaschewski und G. Heymer, Heats of formation of transition-metal aluminides, *Trans. Faraday Soc.* **56** (1960) 473–478.
- [116] S.V. Meschel und O.J. Kleppa, The standard enthalpies of formation of some 3d transition metal aluminides by high-temperature direct synthesis calorimetry, *NATO ASI Ser. E: Appl. Sci.* **256** (1994) 103–112.
- [117] P. Saltykov, V.T. Witusiewicz, I. Arpshofen, H.J. Seifert und F. Aldinger, Enthalpy of mixing of liquid Al–Cr and Cr–Ni alloys, *J. Mater. Sci. Technol.* **18** (2002) 167–170.
- [118] W. Johnson, K. Komarek und E. Miller, Thermodynamic properties of solid Cr–Al alloys at 1000 °C, *Trans. Metall. Soc. AIME* **242** (1968) 1685–1688.
- [119] N.C. Oforka und B.B. Argent, Thermodynamics of Ni–Cr–Al, *J. Less-Common Met.* **114** (1985) 97–109.
- [120] B.G. Bergman und D.P. Shoemaker, The space group of the σ -FeCr crystal structure, *J. Chem. Phys.* **19** (1951) 515–516.
- [121] J.-O. Andersson und B. Sundman, Thermodynamic properties of the Cr–Fe system, *Calphad* **11** (1987) 83–92.

- [122] B.-J. Lee, Revision of thermodynamic description of the Fe–Cr & Fe–Ni liquid phases, *Calphad* **17** (1993) 251–268.
- [123] W. Xiong, P. Hedström, M. Selleby, J. Odqvist, M. Thuvander und Q. Chen, An improved thermodynamic modeling of the Fe–Cr system down to zero kelvin coupled with key experiments, *Calphad* **35** (2011) 355–366.
- [124] A. Jacob, E. Povoden-Karadeniz und E. Kozeschnik, Revised thermodynamic description of the Fe–Cr system based on an improved sublattice model of the σ phase, *Calphad* **60** (2018) 16–28.
- [125] I. Malinsky und F. Claisse, A high-temperature calorimeter, *J. Chem. Thermodyn.* **5** (1973) 615–622.
- [126] Y. Iguchi, S. Nobori, K. Saito und T. Fuwa, A calorimetric study of heats of mixing of liquid iron alloys: Fe–Cr, Fe–Mo, Fe–W, Fe–V, Fe–Nb, Fe–Ta, *Tetsu-to-Hagane* **68** (1982) 633–640.
- [127] D.B. Downie und J.F. Martin, Heat capacities of transition-metal alloys 2. alpha- and sigma-phase $\text{Fe}_{0.525}\text{Cr}_{0.475}$, *J. Chem. Thermodyn.* **16** (1984) 743–752.
- [128] A.S. Normanton, R.H. Moore und B.B. Argent, A calorimetric and mass-spectrometric study of solid iron–chromium alloys, *Met. Sci.* **10** (1967) 207–213.
- [129] N. Maruyama und S. Ban-ya, Measurement of activities in liquid Fe–Cu, Fe–Cr and Fe–Sn alloys by a transportation method, *Tetsu-to-Hagane* **44** (1980) 1422–1431.
- [130] I.A. Pavars, B. Baum, P.V. Gel'd, Thermophysical and thermodynamic properties of liquid alloys of iron and chromium, *Teplofiz. Vysok. Temp.* **8** (1970) 72–76.
- [131] J. Vrestal, J. Tousek und A. Rek, Thermodynamic activity of components in the Fe–Cr alpha-solid solution, *Kovove Mater.* **16** (1978) 393–399.
- [132] U.R. Kattner und B.P. Burton in H. Okamoto (ed.), *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys: Al–Fe (Aluminum–Iron)*: ASM International, Materials Park, OH, 1993.
- [133] M. Turchanin, N. Kolchugina, A. Watson und A. Kroupa in G. Effenberg (ed.), *MSI Eureka, Al–Fe Binary Phase Diagram Evaluation*: MSI Materials Science International Services GmbH, Stuttgart, 2013.
- [134] M.H.G. Jacobs und R. Schmid-Fetzer, Phase behavior and thermodynamic properties in the system Fe–Al, *Calphad* **33** (2009) 170–178.

- [135] M. Seiersten in I. Ansara, A.T. Dinsdale und M.H. Rand (eds.), *COST 507: Thermochemical database for light metal alloys: Definition of thermochemical and thermophysical properties to provide a database for the development of new light alloys*: Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998.
- [136] Z. Du, C. Guo, C. Li und W. Zhang, Thermodynamic description of the Al–Mo and Al–Fe–Mo systems, *J. Phase Equilib. Diffus.* **30** (2009) 487–501.
- [137] W. Zheng, S. He, M. Selleby, Y. He, L. Li, X.-G. Lu und J. Ågren, Thermodynamic assessment of the Al–C–Fe system, *Calphad* **58** (2017) 34–49.
- [138] J. Miettinen, S. Louhenkilpi und G. Vassilev, Thermodynamic description of ternary Fe–X–P systems – Part 9: Fe–Al–P, *J. Phase Equilib. Diffus.* **36** (2015) 317–326.
- [139] A.T. Phan, M.-K. Paek und Y.-B. Kang, Phase equilibria and thermodynamics of the Fe–Al–C system: Critical evaluation, experiment and thermodynamic optimization, *Acta Mater.* **79** (2014) 1–15.
- [140] B. Sundman, I. Ohnuma, N. Dupin, U. R. Kattner und S. G. Fries, An assessment of the entire Al–Fe system including DO_3 ordering, *Acta Mater.* **57** (2009) 2896–2908.
- [141] A. Bahadur und O.N. Mohanty, Structural studies of hot dip aluminized coatings on mild steel, *Mater. Trans.* **32** (1991) 1053–1061.
- [142] R.K. Shiue, S.K. Wu und Y.L. Lee, Transient microstructural evolution of infrared brazed Fe_3Al intermetallics using aluminum foil, *Intermetallics* **13** (2005) 818–826.
- [143] M. Pouranvari, Critical assessment - Dissimilar resistance spot welding of aluminium/steel: challenges and opportunities, *Mater. Sci. Technol.* **72** (2017) 1–8.
- [144] K. Han, I. Ohnuma und R. Kainuma, Experimental determination of phase equilibria of Al-rich portion in the Al–Fe binary system, *J. Alloys Compd.* **668** (2016) 97–106.
- [145] X. Li, A. Scherf, M. Heilmaier und F. Stein, The Al-rich part of the Fe–Al phase diagram, *J. Phase Equilib. Diffus.* **37** (2016) 162–173.
- [146] F. Woolley und J.F. Elliott, Heats of solution of aluminum, copper, and silicon in liquid iron, *Trans. Metall. Soc. AIME* **239** (1967) 1872–1883.
- [147] M.S. Petrushevskiy, Y.O. Esin, P.V. Gel'd und V.M. Sandakov, Concentration dependence of the enthalpy of formation of liquid Iron–Aluminium alloys, *Russ. Metall.* **6** (1972) 149–153.

- [148] P. Saltikov, Hochtemperatur-Thermochemie im System Al–Cr–Ni–O, Dissertation, Universität Stuttgart, 2003.
- [149] X. Li, M. Palm, A. Scherf, D. Janda, M. Heilmaier und F. Stein, Microstructure and phase transformation temperatures of two-phase FeAl (B2) + FeAl₂ alloys, *MRS Proc.* **1760** (2014) 55–60.
- [150] F. Stein, S.C. Vogel, M. Eumann und M. Palm, Determination of the crystal structure of the ϵ phase in the Fe–Al system by high-temperature neutron diffraction, *Intermetallics* **18** (2010) 150–156.
- [151] S.C. Vogel, F. Stein und M. Palm, Investigation of the ϵ phase in the Fe–Al system by high-temperature neutron diffraction, *Appl. Phys. A* **99** (2010) 607–611.
- [152] W. Gašior, A. Dębski und Z. Moser, Formation enthalpy of intermetallic phases from Al–Fe system measured with solution calorimetric method, *Intermetallics* **24** (2012) 99–105.
- [153] T. Zienert, L. Amirkhanyan, J. Seidel, R. Wirnata, T. Weissbach, T. Gruber, O. Fabrichnaya und J. Kortus, Heat capacity of η -AlFe (Fe₂Al₅), *Intermetallics* **77** (2016) 14–22.
- [154] J. Chi, X. Zheng, S.Y. Rodriguez, Y. Li, W. Gou, V. Goruganti, K.D.D. Rathnayaka und J.H. Ross, Dilute magnetism and vibrational entropy in Fe₂Al₅, *Phys. Rev. B* **82** (2010) 174419.
- [155] N.L. Okamoto, J. Okumura, M. Higashi und H. Inui, Crystal structure of η' -Fe₃Al₈: low-temperature phase of η -Fe₂Al₅ accompanied by an ordered arrangement of Al atoms of full occupancy in the c-axis chain sites, *Acta Mater.* **129** (2017) 290–299.
- [156] H. Becker, L. Amirkhanyan, J. Kortus und A. Leineweber, Powder-X-ray diffraction analysis of the crystal structure of the η' -Al₈Fe₃ (η' -Al_{2.67}Fe) phase, *J. Alloys Compd.* **721** (2017) 691–696.
- [157] H. Becker und A. Leineweber, Atomic channel occupation in disordered η -Al₅Fe₂ and in two of its low-temperatures phases, η'' and η''' , *Intermetallics* **93** (2018) 251–262.
- [158] I. Chumak, K.W. Richter und H. Ehrenberg, Redetermination of iron dialuminide, FeAl₂, *Acta Cryst.* **66** (2010) 87–88.
- [159] U. Burkhardt, Y. Grin, M. Ellner und K. Peters, Structure refinement of the iron–aluminium phase with the approximate composition Fe₂Al₅, *Acta Cryst.* **50** (1994) 313–316.

- [160] P.J. Black, The structure of FeAl₃: II, *Acta Cryst.* **8** (1955) 175–182.
- [161] P.J. Black, The structure of FeAl₃: I, *Acta Cryst.* **8** (1955) 43–48.
- [162] V. Raghavan, Al–Cr–Fe (Aluminum–Chromium–Iron), *J. Phase Equilib.* **15** (1994) 409.
- [163] V. Raghavan, Al–Cr–Fe (Aluminum–Chromium–Iron), *J. Phase Equilib.* **24** (2003) 257–258.
- [164] V. Raghavan, Al–Cr–Fe (Aluminum–Chromium–Iron), *J. Phase Equilib. Diffus.* **33** (2012) 55–58.
- [165] G. Ghosh, T. Velikanova, K. Korniyenko und V. Sidorko in G. Effenberg (ed.), MSI Eureka, *Al–Cr–Fe Ternary Phase Diagram Evaluation: MSI Materials Science International Services GmbH, Stuttgart, 2007.*
- [166] I.I. Kornilov, Iron Alloys, Part I: Iron – Chrom – Aluminium (Chapter IV), *Akad. Nauk SSSR, Moscow* (1945).
- [167] I.I. Kornilov, V.S. Mikheeva, O.K. Konenko-Gracheva und R.S. Mints, Equilibrium diagram of the ternary Al–Cr–Fe, *Izv. Sekt. Fiz.-Chim. Ana.* **16** (1946) 100–115.
- [168] I.I. Kornilov, Iron Alloys, Part I: Iron – Chrom – Aluminium (Chapter III), *Akad. Nauk SSSR, Moscow* (1945).
- [169] J.N. Pratt und G.V. Raynor, The aluminium-rich alloys of the system Aluminium–Chromium–Iron, *J. Inst. Met.* **80** (1951) 449–458.
- [170] W. Chubb, S. Alfant, A.A. Bauer, E.J. Jablonowski, F.R. Shober und R.F. Dickerson, Constitution, metallurgy and oxidation resistance of Fe–Cr–Al alloys, *Batelle Memorial Institute* (1958).
- [171] M. Tagaya und S. Nenno, The effect of aluminium on the sigma formation in Iron–Chromium System, *Technol. Repts., Osaka Univ.* **150** (1955) 149–152.
- [172] M. Tagaya, S. Nenno und M. Kawamoto, The effect of aluminium on the sigma formation in Iron–Chromium system, *J. Jpn. I. Met., Nippon Kinzoku Gakkaishi* **22** (1958) 387–389.
- [173] L.A. Tretyachenko, S.B. Prima und V.M. Petyukh, Polythermal Cr–FeAl section of the phase diagram of the ternary Al–Fe–Cr system, *Diagramy Sostoyaniya v Materialoved. (Akad. Nauk Ukr. SSR., Int. Prob. Materialoved. Nauch. Sov. Akad. Nauk Ukr. SSR po Probl. "Khim. Termodinam. i Term. Anal.")*, Kiev (1991) 143–146.

- [174] V.A. Kozheurov, M.A. Ryss, S.E. Pigasov, V.I. Antonyenko, Y.S. Kuznyetsov, G.G. Mikhailov und I.Y. Pashkyev, The phase diagram of Fe–Cr–Al in the region of crystallisation of the solid solution from the melt, *Sb. Trud. Chelyab. Electromet. Kombinata* **2** (1970) 69–76.
- [175] V.A. Kozheurov, M.A. Ryss, S.E. Pigasov, V.I. Antonenko, Y.S. Kuznetsov, G.G. Mikhailov und I.Y. Pashkev, The Fe–Cr–Al phase diagram, *Sb. Nauchn. Tr. Chel. Polit. Inst.* **78** (1970) 3–15.
- [176] M. Palm, The Al–Cr–Fe system – Phases and phase equilibria in the Al-rich corner, *J. Alloys Compd.* **252** (1997) 192–200.
- [177] D.V. Pavlyuchkov, S. Balanetsky, W. Kowalski, M. Surowiec und B. Grushko, Stable decagonal quasicrystals in the Al–Fe–Cr and Al–Fe–Mn alloy systems, *J. Alloys Compd.* **477** (2009) L41–L44.
- [178] D.V. Pavlyuchkov, Hexagonal phase in Al–Cr–Fe, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* **30** (2008) 1423–1428.
- [179] D.V. Pavlyuchkov, B. Przepiórżyński, B. Grushko und T.Y. Velikanova, Complex orthorhombic phase in the Al–Cr–Fe system, *Powder Metall. Met. Ceram.* **47** (2008) 698–701.
- [180] V.G. Khoruzha, K.E. Kornienko, D.V. Pavlyuchkov, B. Grushko und T.Y. Velikanova, The Al–Cr–Fe phase diagram: I. Phase equilibria at subsolidus temperatures over composition range 58–100 at.% Al, *Powder Metall. Met. Ceram.* **50** (2011) 83–97.
- [181] V.G. Khoruzha, K.E. Kornienko, D.V. Pavlyuchkov, B. Grushko und T.Y. Velikanova, The Al–Cr–Fe phase diagram: II. Liquidus surface and phase equilibria for crystallization of 58–100 at.% Al alloys, *Powder Metall. Met. Ceram.* **50** (2011) 217–229.
- [182] B. Bauer und P. Gille, Crystal growth of Al-rich complex metallic phases in the system Al–Cr–Fe using the Czochralski method, *Z. anorg. allg. Chem.* **637** (2011) 2052–2058.
- [183] Z. Zhou, Z. Li, Y. Xie, X. Wang, Y. Liu, Z. Long und F. Yin, Experimental study of the phase relationships in the Al-rich corner of the Al–Si–Fe–Cr quaternary system at 700 °C, *Int. J. Mater. Res.* **106** (2015) 470–480.
- [184] D.V. Pavlyuchkov, B. Bauer, W. Kowalski, M. Surowiec und B. Grushko, On the constitution of Al₄(Cr,Fe), *Intermetallics* **18** (2010) 22–26.

- [185] A. Kallel, Ordre antiferromagnétique dans les alliages $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Al}$, *C. R. Acad. Sci., Paris, Série B* **268** (1969) 455–458.
- [186] D.W. Deng, Z.M. Mo und K.H. Kuo, Crystal structure of the orthorhombic $\text{Al}_4(\text{Cr},\text{Fe})$ approximant of the Al–Cr–Fe decagonal quasicrystal, *J. Phys. Condens. Matter* **16** (2004) 2283–2296.
- [187] B. Bauer, Einkristallzüchtung und Charakterisierung Al-reicher komplexer metallischer Phasen in Al–Cr–Fe und benachbarten Systemen, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2010.
- [188] X.Z. Li, A. Sato, A. Yamamoto, H.X. Sui, K.H. Kuo, K. Sugiyama und K. Hiraga, Crystal structure of orthorhombic $\varepsilon\text{-Al}_4\text{Cr}$, *Z. Kristallogr.* **212** (1997) 628–633.
- [189] B. Grushko und T.Y. Velikanova, Formation of quasicrystals and related structures in systems of aluminum with transition metals: Part 1. Binary systems formed by aluminum with 3d metals, *Powder Metall. Met. Ceram.* **43** (2004) 72–86.
- [190] Z.N. Bulycheva, V.K. Kondratyev, V.Z. Pogosov, S.I. Svezhova und M.N. Tolochko, The effect of Cr and Co on the structure and properties of ordered Fe–Al alloys, *Sb. Tr. T. N.- Inst. Chern. Met., Moscow* **71** (1969) 55–62.
- [191] Z.N. Bulycheva, S.I. Svezhova und V.K. Kondratyev, Change in the ordering temperature of Fe_3Al on adding a third element, *Ukr. Fiz. Zh., Kiev* **14** (1969) 1706–1708.
- [192] Y.P. Selisky und M.N. Tolochko, High-temperature X-ray investigation of Fe–Al–Cr, Fe–Al–Mo, Fe–Al–W alloys, *Ukrain. Fiz. Zh., Kiev* **15** (1969) 1692–1694.
- [193] R.Y. Umetsu, N. Morimoto, M. Nagasako, R. Kainuma und T. Kanomata, Annealing temperature dependence of crystal structures and magnetic properties of Fe_2CrAl and Fe_2CrGa Heusler alloys, *J. Alloys Compd.* **528** (2012) 34–39.
- [194] M. Jabłońska, M. Mikuśkiewicz, A. Śmiglewicz und E. Bernstock-Kopaczyńska, Study of phase transformation in alloys of the Al–Fe system, *Defect Diffus. Forum* **326-328** (2012) 573–577.
- [195] O.A. Lambri, J.I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, G.J. Cuello und I.S. Golovin, Order controlled dislocations and grain boundary mobility in Fe–Al–Cr alloys, *J. Alloys Compd.* **537** (2012) 117–122.
- [196] S.M. Kim und D.G. Morris, Long range order and vacancy properties in Al-rich Fe_3Al and $\text{Fe}_3\text{Al}(\text{Cr})$ alloys, *Acta Metall.* **46** (1998) 2587–2602.

- [197] M.C. Taillandier, Contribution to Al–Fe–Cr alloys: Part I, *Rev. Metal.* **29** (1932) 315–325.
- [198] A. Grunert, W. Hessenbruch und K. Schistel, Über hochhitzebeständige Chrom-Aluminium-Eisen-Legierungen mit und ohne Kobalt, *Elektrowärme* **5** (1935) 131–132.
- [199] T. Markus, V.B. Motalov, D. Kath und L. Singheiser, Thermodynamic properties of Al–Cr–Fe alloys: Experimental investigation by Knudsen Effusion Mass Spectrometry, *ECS Trans.* **46** (2013) 291–301.
- [200] K. Hilpert und M. Miller, Study of the vaporization of Ni–Cr–Al and Fe–Cr–Al base alloys by Knudsen Effusion Mass Spectrometry, *Z. Metallkde.* **83** (1992) 739–743.
- [201] V.A. Rudajevová und V. Šíma, Thermal properties of the Fe₃Al–5 at.% Cr intermetallic compound and thermal diffusivity anomaly in D0₃ phase, *Mater. Res. Bull.* **32** (1996) 441–449.
- [202] L. Kaufman und H. Nesor, Calculation of superalloy phase diagrams: Part IV, *Metall. Trans. A* **6** (1975) 2123–2131.
- [203] N. Saunders und V.G. Rivlin, A critical review and thermodynamic calculations for the Al-rich portion of the Al–Cr–Fe phase diagram, *Z. Metallkde.* **78** (1987) 795–801.
- [204] N. Subasic und B. Sundman, Thermodynamic assessment of the Al–Cr–Fe system and reassessment of the Al–Cr system, *Proc. Disc. Meet. Thermodyn. Alloys* (2000) 42.
- [205] S. Wang, Z. Li, Z. Qin, X. Lu und C. Li in The Minerals, Metals & Materials Society (eds.), *TMS 2017 – 146th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings*: Springer, Pittsburgh, USA, 2017.
- [206] *Inorganic crystal structure database (ICSD)*, <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/>, Zugegriffen am 23.11.2019.
- [207] D.G. Archer, Thermodynamic properties of synthetic sapphire (α -Al₂O₃), Standard Reference Material 720 and the effect of temperature-scale differences on thermodynamic properties, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **22** (1993) 1441–1453.
- [208] C.G. Maier und K.K. Kelley, An equation for the representation of high-temperature heat content data, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 3243–3246.
- [209] OriginLab Corporation, *Origin 2017: Grafik & Analysis*, <https://www.originlab.com/>, Zugegriffen am 02.05.2019.

- [210] P. Matysik., S. Jóźwiak und T. Czujko, Characterization of low-symmetry structures from phase equilibrium of Fe–Al system: Microstructures and mechanical properties, *Materials* **8** (2015) 914–931.
- [211] S. Balanetsky, B. Grushko und T.Y. Velinkanova, Monoclinic Al₂Fe phase, its equilibrium and nonequilibrium formation, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* **26** (2004) 407–417.
- [212] DIN 38402-60:2013-12, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Allgemeine Angaben (Gruppe A) – Teil 60: Analytische Qualitätssicherung für die chemische und physikalisch-chemische Wasseruntersuchung (A 60).
- [213] DIN ISO 11352:2013-03, Wasserbeschaffenheit – Abschätzung der Messunsicherheit beruhend auf Validierungs- und Kontrolldaten.
- [214] J. Grin, U. Burkhardt und M. Ellner, Refinement of the Fe₄Al₁₃ structure and its relationship to the quasihomological homeotypical structures, *Z. Kristallogr.* **209** (1994) 479–487.
- [215] J. Cali, Standard Reference Material 781: Molybdenum – Heat Capacity, National Bureau of Standards Certificate, Washington, D.C. (1977).
- [216] T. Zienert, A. Leineweber und O. Fabrichnaya, Heat capacity of Fe-Al intermetallics: B2-FeAl, FeAl₂ Fe₂Al₅ and Fe₄Al₁₃, *J. Alloys Compd.* **725** (2017) 848–859.
- [217] K. Tobita, N. Sato, K. Kitahara, Y. Takagiwa und K. Kimura, Effect of anomalous crystal structure of iron aluminides Fe₂Al₅ and Fe₄Al₁₃: Low lattice thermal conductivity and potentiality as thermoelectric materials, *J. Japan Inst. Met. Mater.* **79** (2015) 672–676.
- [218] E. Illeková, J.-C. Gachon und J.-J. Kuntz, The validity of the Neumann-Lopp rule, *Proceedings of Thermophysics* (2002) 71–76, Meeting of the Thermophysical Society Working Group of the Slovak Physical Society, 24.10.2002–25.10.2002, Kočovce, Slovakia
- [219] N. Saâdi, M. Harmelin und B. Legendre, Determination of the formation enthalpy of crystalline and quasicrystalline phases of the Al–Cu–Fe system by solution calorimetry, *J. Chim. Phys.* **90** (1993) 355–366.
- [220] N. Saâdi, M. Harmelin, F. Faudot und B. Legendre, Enthalpy of formation of the Al_{0.63}Cu_{0.25}Fe_{0.12} icosahedral phase, *J. Non-Cryst. Solids* **153-154** (1993) 500–503.

- [221] R. Páramo, M. Zouine und C. Casanova, New batch bells adapted to measure saturated heat capacities of liquids, *J. Chem. Eng. Data* **47** (2002) 441–448.
- [222] B. Wilthan, Uncertainty budget for high temperature heat flux DSCs, *J. Therm. Anal. Calorim.* **118** (2014) 603–611.
- [223] T. Zienert und O. Fabrichnaya, Experimental investigation and thermodynamic assessment of the Al–Fe system, *J. Alloys Compd.* **743** (2018) 795–811.
- [224] J. Chipman und T.P. Floridis, Activity of aluminium in liquid Ag–Al, Fe–Al, Fe–Al–C, and Fe–Al–C–Si alloys, *Acta Metall.* **3** (1955) 456–459.
- [225] N.S. Jacobsen und G.M. Mehrotra, Thermodynamics of iron–aluminum alloys at 1573 K, *Metall. Trans. B* **24** (1993) 481–486.
- [226] G.R. Belton und R.J. Fruehan, Mass spectrometric determination of activities in Iron–Aluminum and Silver–Aluminum liquid alloys, *Trans. Metall. Soc. AIME* **245** (1969) 113–117.
- [227] G.I. Batalin, E.A. Beloborodova, V.A. Stukalo und L.V. Goncharuk, Thermodynamic properties of liquid Aluminium–Iron alloys, *Russ. J. Phys. Chem. A* **45** (1971) 1139–1140.
- [228] W. Oelsen und W. Middel, Zur Thermochemie der Legierung: I. Unmittelbare Bestimmung der Bildungswärmen der Legierungsreihen Kobalt–Silizium, Eisen–Aluminium, Kobalt–Aluminium, Nickel–Aluminium, Kupfer–Aluminium und Antimon–Zink für den Gußzustand., *Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch. Düsseldorf* **19** (1937) 1–26.
- [229] F. Stein und M. Palm, Re-determination of transition temperatures in the Fe–Al system by differential thermal analysis, *Int. J. Mat. Res.* **98** (2007) 580–588.
- [230] P. Rocquet, G. Jegaden und J.C. Petit, The gamma loop in the Fe–Al system, *J. Iron Steel Inst.* **205** (1967) 437–441.
- [231] C. Crussard und F. Aubertin, Thermoelectric and thermodynamic study of aluminum-based alloy containing Mg, Si, Fe or Ti, *Rev. Metal.* **46** (1949) 661–675.
- [232] J.K. Edgar, Solubility of iron in solid aluminum, *T. Am. I. Min. Met. Eng.* **180** (1949).
- [233] A. Roth, Über die Löslichkeit von Eisen in Aluminium, *Z. Metallkde.* **31** (1939) 299–301.

- [234] A. Griger, A. Lendvai, V. Stefániay und T. Turmezey, On the phase diagrams of the Al–Fe and Al–Fe–Si systems, *Mater. Sci. Forum* **13-14** (1987) 331–336.
- [235] E. Schürmann, C. Zellerfeld und H.-P. Kaiser, Thermodynamics of the iron–aluminium alloys, *Arch. Eisenhüttenwes.* **52** (1981) 127–130.
- [236] L. Bencze, D.D. Raj, D. Kath, W.A. Oates, J. Herrmann und L. Singheiser, Thermodynamic investigation of the A2/B2 region of the Fe–Al system by Knudsen Effusion Mass Spectrometry, *Metall. Mater. Trans. A* **34** (2003) 2409–2419.
- [237] M. Mihalkovič und M. Widom, Structure and stability of Al₂Fe and Al₅Fe₂: First-principles total energy and phonon calculations, *Phys. Rev. B* **85** (2012).
- [238] D. Connétable und P. Maugis, First principle calculations of the κ-Fe₃AlC perovskite and iron–aluminium intermetallics, *Intermetallics* **16** (2008) 345–352.
- [239] F. Lechermann, M. Fähnle und J.M. Sanchez, First-principles investigation of the Ni–Fe–Al system, *Intermetallics* **13** (2005) 1096–1109.
- [240] P. Maugis, J. Lacaze, R. Besson und J. Morillo, Ab initio calculations of phase stabilities in the Fe–Al–C system and CALPHAD-type assessment of the iron-rich corner, *Metall. Mater. Trans. A* **37** (2006) 3397–3401.
- [241] J. Breuer, A. Grün, F. Sommer und E.J. Mittemeijer, Enthalpy of formation of B2-Fe_{1-x}Al_x and B2-(Ni,Fe)_{1-x}Al_x, *Metall. Mater. Trans. B* **32** (2001) 913–918.
- [242] Y. Feutelais, B. Legendre, M. Guymont und P. Ochin, Standard enthalpy of formation of Al_{0.28}Fe_{0.72} at 298 K, *J. Alloys Compd.* **322** (2001) 184–189.
- [243] K. Rzyman, Z. Moser, A.P. Miodownik, L. Kaufmann, R.E. Watson und M. Weinert, Enthalpies of formation of AlFe: Experiments versus theory, *Calphad* **24** (2000) 309–318.
- [244] O. Kubaschewski und W.A. Dench, The heats of formation in the systems Titanium–Aluminium and Titanium–Iron, *Acta Metall.* **3** (1955) 339–346.
- [245] W. Biltz, Über die Bildungswärme intermetallischer Verbindungen, *Z. Metallkde.* **29** (1937) 73–79.
- [246] J. Eldridge und K.L. Komarek, Thermodynamic properties of solid Iron–Aluminum alloys, *Trans. Metall. Soc. AIME* **230** (1964) 226–233.
- [247] S.V. Radcliff, B.L. Averbach und M. Cohen, Relative thermodynamic properties of solid Iron–Aluminum alloys, *Acta Metall.* **9** (1961) 169–176.

- [248] P. Rocquet, J.C. Petir und G. Urbain, Answer to Hirano and Hishinuma on the γ -loop of the Fe–Al system, *J. Iron Steel Inst.* **209** (1971) 69–70.
- [249] K. Hirano und A. Hishinuma, Interdiffusion in α -solid solution of the Fe–Al system, *J. Jpn. I. Met., Nippon Kinzoku Gakkaishi* **32** (1968) 516–521.
- [250] A.G. Lesnik und Y.P. Skvorchuk, *Dopov. Akad. Nauk Urk. RSR* **10** (1960) 1408–1412.
- [251] F. Wever und A. Müller, Über den Aufbau der Mischkristalle des Eisens mit Beryllium und Aluminium, *Z. anorg. allg. Chem.* **192** (1930) 337–345.
- [252] M. Isawa und T. Murakami, On the equilibrium diagram of Iron–Aluminium system, *Kinzoku no Kenkyu* **4** (1927) 467–477.
- [253] W. Oscarsoon, W.B. Hutchinson, H.-E. Ekström, D.P.E. Dickson, J. Simensen und G.M. Raynaud, A comparison of different procedures for determination of iron in solid solution in aluminium, *Z. Metallkde.* **79** (1988) 600–604.
- [254] M. Nishio, S. Nasu und Y. Murakami, Solid solubility of iron in aluminium by means of the Fe⁵⁷ Mössbauer effect, *J. Jpn. I. Met., Nippon Kinzoku Gakkaishi* **34** (1970) 1173–1177.
- [255] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König und G. Nénert, The HighScore suite, *Powder Diffr.* **29** (2014) 13–18.
- [256] A. Kodentsov, G. Bastin und F. van Loo, The diffusion couple technique in phase diagram determination, *J. Alloys Compd.* **320** (2001) 207–217.
- [257] EDAX, *OIM Analysis*. <https://www.edax.com/products/ebsd/oim-analysis>, Zugegriffen am 04.04.2019.
- [258] A. Taylor und R.M. Jones, Constitution and magnetic properties of iron-rich Iron–Aluminium alloys, *J. Phys. Chem. Solids* **6** (1958) 16–37.
- [259] B. Hallstedt, Thermodynamic assessment of the system MgO–Al₂O₃, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 1497–1507.
- [260] D. Raj, L. Bencze, D. Kath, W.A. Oates, J. Herrmann, L. Singheiser und K. Hilpert, Thermodynamic activity measurements in the B2 phases of the Fe–Al and Ni–Al systems, *Intermetallics* **11** (2003) 1119–1124.
- [261] N.S. Jacobsen, Twin Knudsen Cell configuration for activity measurements by mass spectrometry, *High Temp. Mat. Sci.* **35** (1996) 1–9.

- [262] E. Ichise, T. Yamauchi und T. Mori, Knudsen Cell-Mass Spectrometric study of the thermodynamics of the Iron–Aluminum alloys, *Tetsu-to-Hagane* **63** (1977) 417–422.
- [263] A. Coskun und J.F. Elliott, Activity of aluminum in Al–Fe alloys at 1315°C, *Trans. Metall. Soc. AIME* **242** (1968) 253–255.
- [264] H. Mitani und H. Nagai, Determination of the activities of aluminum in liquid Al–Fe binary by bubbling method, *J. Jpn. I. Met., Nippon Kinzoku Gakkaishi* **32** (1968) 752–755.
- [265] C.-H. Zhang, S. Huang, J. Shen und N.-X. Chen, Structural and mechanical properties of Fe–Al compounds: An atomistic study by EAM simulation, *Intermetallics* **52** (2014) 86–91.
- [266] P.G. Gonzales-Ormeño und H.M. Petrilli, Ab-initio calculations of the formation energies of BCC-based superlattices in the Fe–Al system, *Calphad* **26** (2002) 573–582.
- [267] G. Inden und W. Pepperhoff, Experimental study of the order-disorder transition in bcc Fe–Al alloys, *Z. Metallkde.* **81** (1990) 770–773.
- [268] E. Wachtel und J. Bahle, High temperature magnetic measurement on Iron–Aluminium alloys in the range 38 to 52 at.% Al, *Z. Metallkde.* **78** (1987) 229–232.
- [269] A. Lendvai, Phase diagram of the Al–Fe system up to 45 mass % iron, *J. Mater. Sci. Lett.* **5** (1986) 1219–1220.
- [270] A. Lendvai, The phase diagram of the Al–Fe system up to 45 mass % iron, *Thermochim. Acta* **93** (1985) 681–684.
- [271] W. Köster und T. Gödecke, Physical measurements on Iron–Aluminum–Alloys between 10 and 50 at.% Al: I. Confirmation of and additional contribution to the Iron–Aluminum phase diagram, *Z. Metallkde.* **71** (1980) 765–769.
- [272] E. Schürmann und H.-P. Hagen, On the melting equilibria of the Iron–Aluminium and Iron–Phosphorus alloys, *Arch. Eisenhüttenwes.* **58** (1980) 325–327.
- [273] F. Honda und K. Hirokawa, Isolation of the intermetallic compounds Al₂Cu, Al₁₂Mg₁₇, Al₃Fe, Al₉Co₂, and Al₃Ni in binary aluminium alloys by application of an organic solvent, *Z. Anal. Chem.* **262** (1972) 170–179.
- [274] R.G. Davies, An X-ray and dilatometric study of order and the "K-state" in Iron–Aluminium alloys, *J. Phys. Chem. Solids* **24** (1963) 985–992.

- [275] J.R. Lee, Liquidus-solidus relations in the system Iron–Aluminium, *J. Iron Steel Inst.* **194** (1960) 222–224.
- [276] E. Gebhardt und W. Obrowski, Reactions of solid iron with melts of aluminum alloys, *Z. Erzbergbau und Metallhuettenwesen.* **44** (1953) 154–260.
- [277] A. Osawa und T. Murata, The equilibrium diagram of the Iron–Aluminium system, *J. Jpn. I. Met., Nippon Kinzoku Gakkaishi* **5** (1941) 259–271.
- [278] A.G.C. Gwyer und H.W.L. Phillips, The constitution of alloys of aluminium with silicon and iron, *J. Inst. Met.* **38** (1927) 29–83.
- [279] N. Kurnakow, G. Urasow und A. Grigorjew, Legierungen des Eisens mit Aluminium, *Z. anorg. allg. Chem.* **125** (1922) 207–227.
- [280] A.G.C. Gwyer, Über die Legierungen des Aluminiums mit Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Blei und Cadmium, *Z. anorg. Chem.* **57** (1908) 113–153.
- [281] P. Villar und L.D. Calvert, *Pearsons's handbook of crystallographic data for intermetallic phases (Volume 2)*: ASM International, Materials Park, OH, 1991.
- [282] A. Griger, V. Stefaniay und T. Turmezey, Crystallographic data and chemical compositions of aluminium-rich Al–Fe intermetallic phases, *Z. Metallkde.* **77** (1986) 30–35.
- [283] M. Ellner und J. Mayer, X-ray and electron diffraction investigations on the liquid-quenched Fe₂Al₅, *Scr. Mater* **26** (1992) 501–504.