

KfK 5431
Dezember 1994

Rechnerische und experimentelle Ermittlung der Konstitution von keramischen Vielstoffsystemen

M. Rother
Institut für Materialforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Materialforschung

KfK 5431

**Rechnerische und experimentelle Ermittlung
der Konstitution von keramischen Vielstoffsystemen**

M. Rother

**Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte
Dissertation**

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003

Rechnerische und experimentelle Ermittlung der Konstitution von keramischen Vielstoffsystemen

Zusammenfassung

Die Untersuchung von Mehrstoffsystemen keramischer Vielstoffsysteme gewinnt im Zuge der heutigen Werkstoffentwicklung sowohl bei den kompakten Ingenieurkeramiken als auch bei keramischen Schichten immer mehr an Bedeutung. Die Kenntnis dieser Mehrstoffsysteme ist Voraussetzung für das Verständnis des Aufbaus von Werkstoffen und deren gezielte Weiterentwicklung und Optimierung. Insbesondere das Gebiet der höherkomponentigen Systeme ist jedoch weitgehend unbekannt.

Es wird über Arbeiten berichtet mit dem Ziel, aufbauend auf dem jeweils aktuellen Kenntnisstand durch Verbindung von Rechnung und Experiment ein einheitliches Bild über die Konstitution von Metall/Nichtmetall-Vielstoffsystemen zu erstellen. Hierzu werden umfangreiche Literaturdaten kritisch bewertet und als Grundlage für eigene Berechnungen und Experimente aufbereitet.

Folgende Mehrstoffsysteme werden behandelt:

1. Mehrstoffsysteme "keramischer" Materialien mit teilweise metallischen Charakter (Carbide, Nitride, Oxide, Boride, Carboxide, Carbonitride, Borocarbide, Oxinitride der Übergangsmetalle)
2. Mehrstoffsysteme nichtmetallischer Materialien mit vorwiegend kovalentem Charakter (SiC , Si_3N_4 , SiB_6 , BN , Al_4C_3 , Be_2C)
3. Mehrstoffsysteme nichtmetallischer Materialien mit vorwiegend heteropolarem Charakter (Al_2O_3 , TiO_2 , BeO , SiO_2 , ZrO_2).

Auch die Übergänge 1. und 2., 1. und 3. sowie 2. und 3. werden berücksichtigt.

Weiterhin wird erstmalig ein Vergleich und eine Bewertung der derzeit verfügbaren Rechenprogramme zur Berechnung thermodynamischer Gleichgewichte insbesondere im Hinblick auf die Nutzung durch den Praktiker vorgenommen.

Mit Hilfe von bestehenden Rechenprogrammen und ausgesuchten thermodynamischen Daten werden Phasendiagramme für viele nicht bekannte Systeme berechnet und für teilweise bekannte Systeme vervollständigt. Zur Verifizierung der Rechnungen dienen zahlreiche experimentelle Untersuchungen pulver- und schmelzmetallurgischer Art.

Dem Praktiker werden Hinweise gegeben, sich selbst einen Überblick über die Konstitution von Mehrstoffsystemen zu verschaffen. Es werden insgesamt 690 Systeme ausgewertet, 126 erstmals errechnet sowie 52 Systeme zusätzlich in wesentlichen Teilen experimentell abgesichert.

Als Basis für die Rechnungen dienen eigene, neue Daten für über 60 ternäre Phasen, wobei die Datenbereiche für die Freien Bildungsenthalpien abgeschätzt und eingegrenzt werden.

Durch eine Synthese von kritischer Literaturbewertung, Berechnung und Experiment wird gezeigt, wie mit geringem Aufwand ein Überblick über die Gleichgewichte und das Reaktionsverhalten von Mehrstoffsystemen erhalten werden kann, der als Grundlage für die rechnerische Behandlung stabiler und metastabiler Werkstoffzustände anzusehen ist.

Zur Vervollständigung der Arbeit werden im Anhang für die oben genannten Materialgruppen neueste Daten zu den technologischen Eigenschaften wie z.B. Härte, E-Modul, spezifischer elektrischer Widerstand und Ausdehnungskoeffizient kritisch ausgewertet und in tabellarischer Form dargestellt.

CALCULATION AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF MULTI-COMPONENT CERAMIC SYSTEMS

Abstract

The investigation of multi-component ceramic systems becomes increasingly important when compact engineer ceramics and ceramic layers are considered. Furthermore the constitution of multi-component systems is a preliminary condition for developing and tailoring new materials. However, there is a lack of information concerning these systems.

This work shows a way to combine thermodynamic calculations and experiments in order to get useful information on the constitution of metal/non-metal systems. Many data from literature are critically evaluated and used as a basis for experiments and calculations.

The following multi-component systems are treated:

1. multi-component systems of "ceramic" materials with partially metallic bonding (carbides, nitrides, oxides, borides, carbonitrides, borocarbides, oxinitrides of the 4-8th transition group metals)
2. multi-component systems of non-metallic materials with dominant covalent bonding (SiC , Si_3N_4 , SiB_6 , BN , Al_4C_3 , Be_2C)
3. multi-component systems of non-metallic materials with dominant heteropolar bonding (Al_2O_3 , TiO_2 , BeO , SiO_2 , ZrO_2)

The interactions between 1. and 2., 2. and 3., 1. and 3. are also considered.

The latest commercially available programmes for the calculation of thermodynamical equilibria and phase diagrams are evaluated and compared considering their facilities and limits.

New phase diagrams are presented for many presently unknown multi-component systems; partly known systems are completed on the basis of selected thermodynamic data. The calculations are verified by experimental investigations (metallurgical and powder technology methods).

Altogether 690 systems are evaluated, 126 are calculated for the first time and 52 systems are experimentally verified.

New data for 60 ternary phases are elaborated by estimating the data limits for the Gibbs energy values.

A synthesis of critical evaluation of literature, calculations and experiments leads to new important information about equilibria and reaction behaviour in multi-component systems. This information is necessary to develop new stable and metastable materials.

To complete the investigations the latest data concerning technological properties such as for example hardness, Young's modulus, specific electrical resistivity and expansion coefficients are presented in form of tables in the annex.

Inhaltsverzeichnis

0.	Nomenklatur	
1.	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Bedeutung und Anwendung von Phasendiagrammen	1
2.	Literaturübersicht	5
2.1	Binäre Systeme	8
2.1.1	Binäre Carbidsysteme	8
2.1.2	Binäre Nitridsysteme	11
2.1.3	Binäre Oxidsysteme	15
2.1.4	Binäre Boridsysteme	26
2.1.5	Binäre Metallsysteme	34
2.2	Ternäre Systeme	35
2.2.1	Ternäre Carbidsysteme	35
2.2.2	Ternäre Nitridsysteme	38
2.2.3	Ternäre Oxidsysteme	41
2.2.4	Ternäre Boridsysteme	43
2.2.5	Ternäre Carbonitridsysteme	44
2.2.6	Ternäre Carboxidsysteme	45
2.2.7	Ternäre Borocarbidsysteme	46
2.2.8	Ternäre Boronitridsysteme	48
2.2.9	Ternäre Boroxidsysteme	48
2.2.10	Ternäre Oxinitridsysteme	49
2.2	Quaternäre, quinäre und senäre Systeme	49
3.	Rechnerische Untersuchungsmethoden und Abschätzungsverfahren	50
3.1	Grundlagen der Berechnung von Phasendiagrammen	50
3.1.1	Berechnung von Phasengleichgewichten	50
3.2	Rechenprogramme	52
3.2.1	EquiTherm	52
3.2.2	TerQuat (Berechnungen nach dem Miedema-Schema)	52
3.2.3	Das Lukas-Programm	53
3.2.4	SOLGASMIX und ChemSage	53
3.2.5	Das MTDATA-Programm	54
3.2.6	Thermo-Calc	54

4.	Experimentelle Untersuchungsmethoden	55
4.1	Verfahren und Parameter bei der Probenherstellung	55
4.2	Analysemethoden	57
4.2.1	Röntgenbeugungsanalyse	57
4.2.2	Gefügeanalyse	58
4.2.3	Chemische Analyse	58
4.2.4	Analyse mit der Röntgenmikrosonde	59
5.	Einsatz von thermodynamischen Daten und Rechenprogrammen in der Praxis	60
5.1	Ermittlung von Daten und Modellierung von Lösungen	60
5.2	Praktische Informationen aus Phasendiagrammen	63
6.	Ergebnisse	65
6.1	Gegenüberstellung und Bewertung der unterschiedlichen Rechenprogramme	65
6.2	Methode der rationellsten Phasendiagrammermittlung und Schaffung einer Datenbasis	67
6.3	Phasendiagramme	72
6.3.1	Binäre Systeme	76
6.3.1.1	Binäre Carbidsysteme	76
6.3.1.1.1	Binäre Carbidsysteme der Seltenen Erden	76
6.3.1.1.2	Binäre Carbidsysteme der Actiniden	76
6.3.1.1.3	Binäre Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	77
6.3.1.1.4	Binäre Carbidsysteme des Si, Al, Be, B	77
6.3.1.2	Binäre Nitridsysteme	80
6.3.1.2.1	Binäre Nitridsysteme der Seltenen Erden	80
6.3.1.2.2	Binäre Nitridsysteme der Actiniden	80
6.3.1.2.3	Binäre Nitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	80
6.3.1.2.4	Binäre Nitridsysteme des Si, Al, Be, B	81
6.3.1.3	Binäre Oxidsysteme	81
6.3.1.3.1	Binäre Oxidsysteme der Seltenen Erden	82
6.3.1.3.2	Binäre Oxidsysteme der Actiniden	82
6.3.1.3.3	Binäre Oxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	82
6.3.1.3.4	Binäre Oxidsysteme des Si, Al, Be, B	83
6.3.1.4	Binäre Boridsysteme	84
6.3.1.4.1	Binäre Boridsysteme der Seltenen Erden	85

6.3.1.4.2	Binäre Boridsysteme der Actiniden	85
6.3.1.4.3	Binäre Boridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	85
6.3.1.4.4	Binäre Boridsysteme des Si, Al, Be	85
6.3.1.5	Binäre Metallsysteme	85
6.3.2	Ternäre Systeme	87
6.3.2.1	Ternäre Carbidsysteme	87
6.3.2.1.1	Ternäre Carbidsysteme der Seltenen Erden	87
6.3.2.1.2	Ternäre Carbidsysteme der Actiniden	87
6.3.2.1.3	Ternäre Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	87
6.3.2.1.4	Ternäre Carbidsysteme des Si, Al, Be	87
6.3.2.1.5	Ternäre Carbidsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	88
6.3.2.1.6	Ternäre Carbidsysteme der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	88
6.3.2.1.7	Ternäre Carbidsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden	89
6.3.2.1.8	Ternäre Carbidsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	91
6.3.2.2	Ternäre Nitridsysteme	93
6.3.2.2.1	Ternäre Nitridsysteme der Seltenen Erden	93
6.3.2.2.2	Ternäre Nitridsysteme der Actiniden	93
6.3.2.2.3	Ternäre Nitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	93
6.3.2.2.4	Ternäre Nitridsysteme des Si, Al, Be	93
6.3.2.2.5	Ternäre Nitridsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	95
6.3.2.2.6	Ternäre Nitridsysteme der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	95
6.3.2.2.7	Ternäre Nitridsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden	95
6.3.2.2.8	Ternäre Nitridsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	97
6.3.2.3	Ternäre Oxidsysteme	100
6.3.2.3.1	Ternäre Oxidsysteme der Seltenen Erden	100
6.3.2.3.2	Ternäre Oxidsysteme der Actiniden	101
6.3.2.3.3	Ternäre Oxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	103
6.3.2.3.4	Ternäre Oxidsysteme des Si, Al, Be	103
6.3.2.3.5	Ternäre Oxidsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	104
6.3.2.3.6	Ternäre Oxidsysteme der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	105

6.3.2.3.7	Ternäre Oxidsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden	106
6.3.2.3.8	Ternäre Oxidsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	109
6.3.2.4	Ternäre Boridsysteme	113
6.3.2.4.1	Ternäre Boridsysteme der Seltenen Erden	113
6.3.2.4.2	Ternäre Boridsysteme der Actiniden	114
6.3.2.4.3	Ternäre Boridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	114
6.3.2.4.4	Ternäre Boridsysteme des Si, Al, Be	115
6.3.2.4.5	Ternäre Boridsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	117
6.3.2.4.6	Ternäre Boridsysteme der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	118
6.3.2.4.7	Ternäre Boridsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden	119
6.3.2.4.8	Ternäre Boridsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	119
6.3.2.5	Ternäre Carbonitridsysteme	122
6.3.2.5.1	Ternäre Carbonitridsysteme der Seltenen Erden	122
6.3.2.5.2	Ternäre Carbonitridsysteme der Actiniden	122
6.3.2.5.3	Ternäre Carbonitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	123
6.3.2.5.4	Ternäre Carbonitridsysteme des Si, Al, Be	123
6.3.2.6	Ternäre Carboxidsysteme	124
6.3.2.6.1	Ternäre Carboxidsysteme der Seltenen Erden	124
6.3.2.6.2	Ternäre Carboxidsysteme der Actiniden	125
6.3.2.6.3	Ternäre Carboxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	125
6.3.2.6.4	Ternäre Carboxidsysteme des Si, Al, Be	129
6.3.2.7	Ternäre Borocarbidsysteme	130
6.3.2.7.1	Ternäre Borocarbidsysteme der Seltenen Erden	130
6.3.2.7.2	Ternäre Borocarbidsysteme der Actiniden	130
6.3.2.7.3	Ternäre Borocarbidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	130
6.3.2.7.4	Ternäre Borocarbidsysteme des Si, Al, Be	130
6.3.2.8	Ternäre Boronitridsysteme	130
6.3.2.8.1	Ternäre Boronitridsysteme der Seltenen Erden	131
6.3.2.8.2	Ternäre Boronitridsysteme der Actiniden	131
6.3.2.8.3	Ternäre Boronitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	131
6.3.2.8.4	Ternäre Boronitridsysteme des Si, Al, Be	132
6.3.2.9	Ternäre Boroxidsysteme	133
6.3.2.9.1	Ternäre Boroxidsysteme der Seltenen Erden	133
6.3.2.9.2	Ternäre Boroxidsysteme der Actiniden	133
6.3.2.9.3	Ternäre Boroxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	134

6.3.2.9.4	Ternäre Boroxidsysteme des Si, Al, Be	135
6.3.2.10	Ternäre Oxinitridsysteme	135
6.3.2.10.1	Ternäre Oxinitridsysteme der Seltenen Erden	135
6.3.2.10.2	Ternäre Oxinitridsysteme der Actiniden	136
6.3.2.10.3	Ternäre Oxinitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	136
6.3.2.10.4	Ternäre Oxinitridsysteme des Si, Al, Be	137
7.	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick	139
8.	Literaturverzeichnis	147
9.	Anhang	
9.1	Tabellarische Aufschlüsselung der Literatur nach Informationsgehalt	189
9.2	Technologische Eigenschaften und thermodynamische Daten der bedeutendsten Elemente und Verbindungen	272
9.3	Thermodynamische Datenbank für das System Ti-Zr-C-B-N-O	295
9.4	Chemische Analysen und Röntgenbeugungsergebnisse	314

0. Nomenklatur

c_p :	Spezifische Wärme
d :	Netzebenenabstand
G :	Freie Enthalpie
e_{xg} :	Exzeßterm
$\Delta G_{\text{Formation}}$:	Standardbildungsenthalpie (Bezeichnung nach Miedema /Mie89/)
$f\Delta G^{\circ}_{1273}$:	Standardbildungsenthalpie bei 1273 K (freie Bildungsenthalpie)
H :	Enthalpie
$\Delta H_{\text{Miedema}}$:	Abgeschätzter Wert für die Bildungsenthalpie nach Miedema /Mie89/
k :	Komponente
λ :	Wellenlänge
m_1, m_2, \dots :	Koeffizienten
μ :	Chemisches Potential
n :	Ordnungszahl des Beugungsstrahls
p :	Druck
R :	Allgemeine Gaskonstante
S :	Entropie
θ :	Beugungswinkel
T :	Temperatur
x :	Konzentration

1. Einleitung und Problemstellung

Die Kenntnis von Mehrstoffsystemen ist eine Voraussetzung für die Entwicklung neuer keramischer und metallischer Werkstoffe. Mit Hilfe der jeweiligen Phasendiagramme ist man in der Lage, das Werkstoffverhalten gezielt einzustellen und somit Werkstoffeigenschaften zu steuern.

Im Bereich der binären Systeme liegen zahlreiche experimentelle und rechnerische Untersuchungen der Phasenverhältnisse vor; die höherkomponentigen Systeme sind jedoch bislang nur unzureichend untersucht.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, aufbauend auf dem jeweils aktuellen Kenntnisstand ein einheitliches Bild über die Konstitution von Mehrstoffsystemen im Bereich nichtmetallischer Materialien zu erstellen. Hierzu sollen die umfangreichen Literaturdaten kritisch bewertet und für die Berechnung und Darstellung von Phasendiagrammen verwendet werden. Weiterhin sollen mit Hilfe von bestehenden Rechenprogrammen und ausgesuchten thermodynamischen Daten Phasendiagramme für die nicht bekannten Systeme berechnet und für teilweise bekannte vervollständigt werden. Für die Verifizierung der Rechnungen sind zahlreiche experimentelle Untersuchungen pulver- und schmelzmetallurgischer Art vorgesehen.

Die zu untersuchenden Mehrstoffsysteme beinhalten sowohl die Systeme "keramischer" Materialien mit teilweise metallischem Charakter (Carbide, Nitride, Oxide, Boride, Carboxide, Carbonitride, Borocarbide, Oxinitride der Übergangsmetalle) als auch die Systeme nichtmetallischer Materialien mit vorwiegend kovalentem Charakter (SiC , Si_3N_4 , C , BN , Al_4C_3 , Be_2C). Als dritte Gruppe sollen die Mehrstoffsysteme nichtmetallischer Materialien mit vorwiegend heteropolarem Charakter (Al_2O_3 , TiO_2 , BeO , SiO_2 , ZrO_2) untersucht werden. Berücksichtigt werden sollen auch die Übergänge zwischen den drei genannten Gruppen von Mehrstoffsystemen.

Die Verbindung von Literaturoswertung, Berechnungen und experimentellen Untersuchungen soll dazu führen, neue Phasendiagramme bislang nicht untersuchter Systeme konkret zu bestimmen oder aufgrund gesicherter Informationen einen Vorschlag für Phasendiagramme zu erstellen. Hierdurch soll eine Grundlage für Entwicklung und Optimierung von Hochleistungswerkstoffen erhalten werden.

1.1 Bedeutung und Anwendung von Phasendiagrammen

Die Konstitutionsforschung ist für den Anwender in der Praxis und somit im Bereich der Materialentwicklung von außerordentlich großer Bedeutung. Der Zustand eines Materials ist abhängig von Temperatur, Druck und den Konzentrationen der beteiligten Komponenten; hieraus ergibt sich, daß das Phasengleichgewicht in direkter Beziehung zu Gefügeausbildung und allen physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Materials steht.

Mit Hilfe von thermochemischen Grundlagen für die Beschreibung von Phasengleichgewichten ist es möglich, die Abhängigkeit der Zustandsfunktionen von den Zustandsvariablen Temperatur, Druck und Konzentration zu beschreiben (siehe auch Kap. 3.1) und so die Stabilitätsbereiche der Gleichgewichtsphasen zu ermitteln.

Die experimentelle Bestimmung von Zustandsgleichgewichten ist für den Praktiker besonders im Hochtemperaturbereich ($\geq 1273\text{K}$) interessant. Hier ist es beispielsweise wichtig, die

Herstellungsbedingungen für einen Werkstoff sehr genau zu charakterisieren und die entsprechenden Meßgeräte (z.B. für genaue Druck- und Temperaturmessungen) zur Verfügung zu haben.

Nach Aldinger und Seifert /Ald93/ wurden bisher 3000 binäre, 12000 ternäre und eine nicht unbeträchtliche Zahl höherkomponentiger Systeme ermittelt. Diese Daten stehen in zahlreichen Nachschlagewerken zur Verfügung /Han58/, /Eli65/, /Shu69/, /Hul73a/, /Hul73b/, /Mof76/, /Jan85/, /Ans87/, /Bar89/, /Mas90/, /Ond91/, /Pet92/. Die Zahl der bisher untersuchten Systeme ist jedoch im Vergleich zur Anzahl theoretisch möglicher Systeme äußerst gering (siehe Abb. 1-1). Auch der Aufbau einer Vielzahl technisch sehr wichtiger Systeme ist gar nicht oder nur unzureichend bekannt.

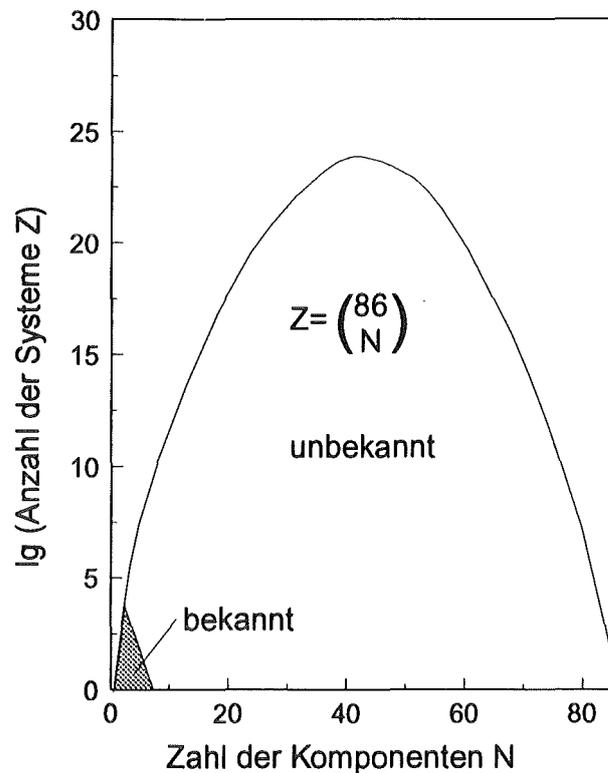


Abb. 1-1: Anzahl der möglichen Systeme als Funktion der Komponentenzahl nach Petzow und Lukas /Pet70/

Als Folge der Konstitutionsforschung sollen erzielte Ergebnisse in die Praxis umgesetzt werden und zur Entwicklung von Werkstoffen mit gezielten Eigenschaften führen. Beispiele für eine direkte Anwendung der Konstitutionsforschung werden im folgenden von Aldinger und Seifert /Ald93/ genannt: man konnte z.B. die Wärmeleitfähigkeit von AlN aufgrund der Kenntnis des Zustandsdiagramms $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ deutlich erhöhen, indem man höhere Zusätze von oxidischen Sinteradditiven zufügte. Man erreichte so einen AlN-Mischkristall mit geringem Sauerstoffgehalt und demzufolge hohen Wärmeleitfähigkeitswerten. AlN findet Anwendung als hochwärmeleitfähiges Substrat für integrierte Schaltkreise in der Computertechnik. Ein weiteres Beispiel sind Strukturwerkstoffe auf der Basis von Siliziumnitrid, welche in einem Flüssigphasensinterprozeß unter Additivzusatz dichtgesintert werden /Ald93/. Die zu erzielenden Werkstoffzusammensetzungen mit

dem Additivsystem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ liegen im Dreiphasengebiet Schmelze+ Si_3N_4 +Apatit (Apatit: $\text{Y}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$). Da die Grenzen der einzelnen Phasengleichgewichtsräume jedoch sehr eng beieinander liegen, ist es wichtig, die experimentellen Bedingungen so zu wählen, daß keine unerwünschten Phasen auftreten. Hierbei können entsprechende Phasendiagramme sehr hilfreich sein.

Eine Übersicht mit Materialien aus dem Gebiet der Hochleistungskeramiken, für die Phasendiagramme genutzt werden können, zeigt Abb. 1-2.

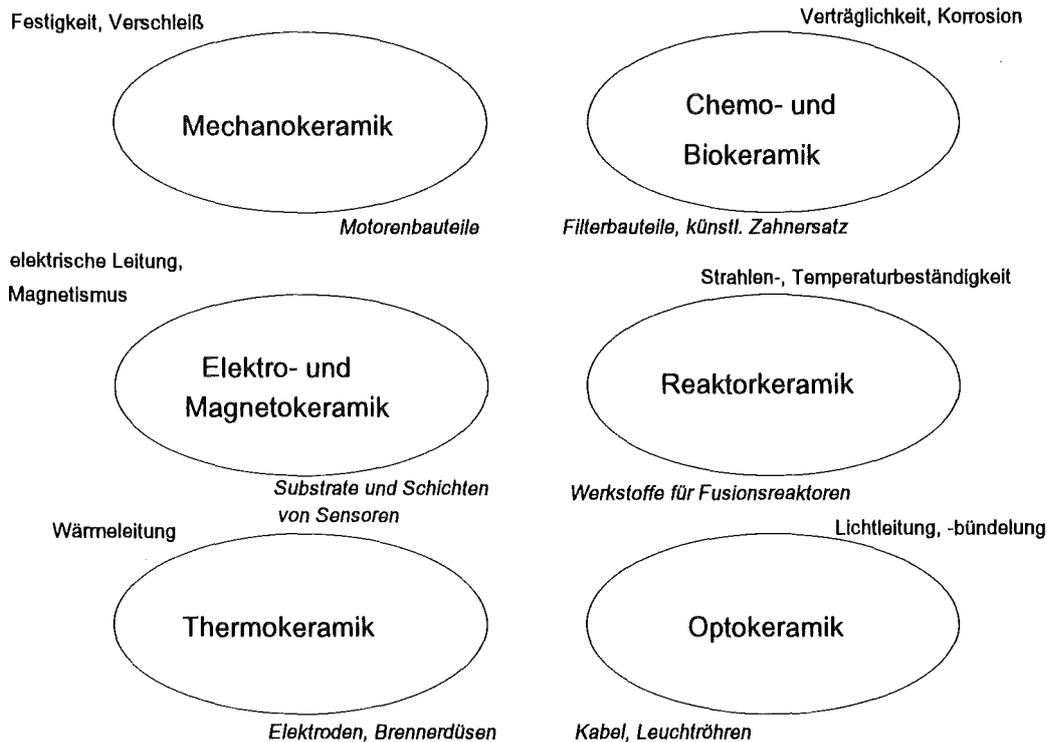


Abb. 1-2: Einsatzgebiete von Hochleistungskeramiken mit relevanten Materialeigenschaften /Pet93/

Ein weiteres bedeutsames Gebiet der Konstitutionsforschung ist die Charakterisierung von metastabilen Gleichgewichtszuständen. Hier unterdrückt man das eigentlich stabile Gleichgewicht und behandelt das metastabile Gleichgewicht wie ein stabiles. Als Beispiel hierfür sollen die sogenannten PVD-Phasendiagramme (PVD=Physical Vapour Deposition) dienen. Abb. 1-3 zeigt ein abgeschätztes PVD-Phasendiagramm für die Systeme TiN-AIN , ZrN-AIN und HfN-AIN , welches die Phasenfelder in qualitativer Weise wiedergibt. Dieses Diagramm beruht auf errechneten thermodynamischen Werten für die Nitride in der kubisch-flächenzentrierten Struktur (NaCl-Typ) und in der hexagonalen Struktur (ZnS-Typ). Bei Fixierung der Herstellungsbedingungen ist es dann sogar möglich, Temperatur und Phasenbereiche quantitativ festzulegen und neue metastabile Schichtmaterialien mit vielversprechenden Eigenschaften gezielt herzustellen.

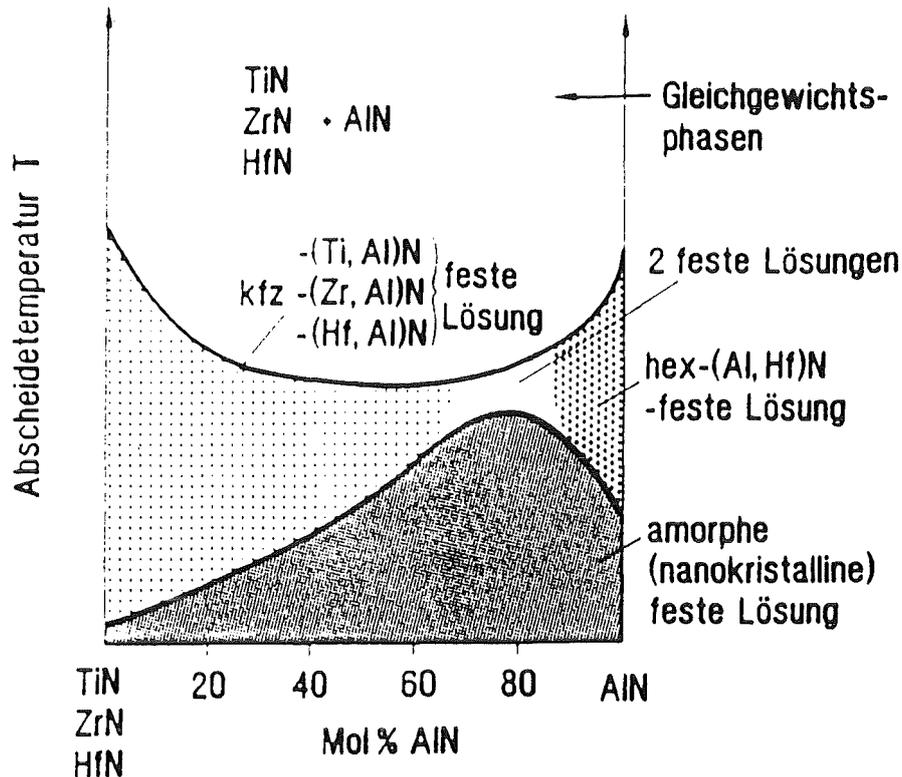


Abb. 1-3: PVD-Diagramm (PVD-Phasenfelder) für die Systeme TiN, ZrN, HfN-AlN (schematisch) nach Holleck /Hol89/

Es hat sich gezeigt, daß Phasendiagramme als Basis für die Entwicklung jeglicher Werkstoffgruppen dienen und ein breites Spektrum von Materialien abdecken. Mit der Kenntnis von Phasenbeziehungen können Werkstoffeigenschaften gezielt optimiert und somit zugeschnitten werden für die geforderten Einsatzzwecke. Physikalische Größen, wie z.B. mechanische Eigenschaften, Oxidationsbeständigkeit, Wärmeleitfähigkeit oder Ionenleitfähigkeit, stehen in direkter Abhängigkeit zum Gefügestand eines Materials und lassen sich, sofern man das Phasendiagramm kennt, gezielt einstellen.

Die vorliegende Arbeit soll daher einen Beitrag zur Konstitutionsforschung im Bereich bedeutsamer Metall/Nichtmetall-Systeme liefern, die eine Schlüsselrolle bei der Umsetzung in die Praxis spielen. Sie soll gleichzeitig dem Praktiker Wege aufzeigen, sich einen Überblick über den Aufbau eines Vielstoffsystems zu verschaffen.

2. Literaturübersicht

In diesem Kapitel soll ein Überblick über Literatur, die sich allgemein und überblicksmäßig auf Phasendiagramme, thermodynamische Daten sowie auf kristallographische Daten bezieht, gegeben werden. Weiterhin werden Informationen, die derzeit in der Literatur verfügbar sind, zu einzelnen binären und höherkomponentigen Systemen ausführlich erläutert.

Phasendiagramme

Eine ausführliche Übersicht über Phasendiagramme und ihre Anwendung im Bereich der Werkstoffkunde findet sich bei Alper /Alp70/. Zur Zeit wird von der *American Society of Metals* eine Veröffentlichung von Phasendiagrammen speziell für den ingenieurwissenschaftlichen Bereich vorbereitet /ASM92/.

Machlin /Mac91/ beschäftigte sich mit der allgemeinen Thermodynamik und Vorhersagemöglichkeiten für Phasendiagramme. Auch Hemminger und Lukas /Hem78/ sowie Prince /Pri66/ liefern eine Einführung in die Thermodynamik mit speziellem Verweis auf Phasendiagramme.

Als Basis für die vorliegende Arbeit wurden die Ergebnisse von Holleck /Hol84/ verwendet. /Hol84/ beinhaltet eine umfangreiche Sammlung und kritische Auswertung von Phasenbeziehungen binärer und ternärer Carbide und Nitride der Übergangsmetalle.

Weiterhin als Basisliteratur zu betrachten ist die Sammlung von Massalski /Mas90/, die Phaseninformationen und Temperatur/Konzentrationsschnitte von ca. 3000 binären Systemen enthält. Ausführliche Phaseninformationen über metallische Systeme wurden von Ageev et al. /Age71/, Alisova et al. /Ali70/, Hawkins et al. /Haw73/ sowie Baikov /Bai72/ zusammengestellt.

Zwei der umfangreichsten kritischen Phasendiagrammsammlungen im Bereich der binären Systeme wurden von Hansen und Anderko /Han58/ sowie von Elliott /Eli65/ und Shunk /Shu69/ veröffentlicht.

Neuere Veröffentlichungen beschreiben detailliert binäre Goldsysteme /Oka87/, binäre Titansysteme /Mur87/, binäre Berylliumsysteme /Tan87/, binäre Magnesiumsysteme /Has88/, binäre Vanadiumsysteme /Smi89/, binäre Nickelsysteme /Nas91/, binäre Wolframsysteme /Nai91/, binäre Indiumsysteme /Whi91/ sowie binäre Eisensysteme /Oka93/.

Das Verhalten von Gasen und Kohlenstoff in Metallen wurde von Fromm und Gebhardt /Fro76/ erfaßt; binäre und ternäre Systeme sind hier unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit graphisch dargestellt.

Eine Übersicht über Phasendiagramme keramischer Materialien liefern Roth et al. /Rot83/. In dieser Arbeit sind hauptsächlich oxidische Werkstoffe erfaßt.

Auch Rajput et al. /Raj72/ haben Phasendiagramme für binäre Metall-Sauerstoff-Systeme zusammengestellt.

Ternäre Systeme aus der Gruppe Übergangsmetalle-Bor-Kohlenstoff-Silizium wurden von Rudy /Rud69/ ausführlich untersucht. Auch Samsonov /Sam63/, /Sam65/, /Sam67/, /Sam73/, /Sam69/, /Sam74/, /Sam 60/, /Sam75/, /Sam62/ veröffentlichte zahlreiche Untersuchungen über Carbid-, Nitrid-, Borid- sowie Metallsysteme. Über ausführliche Untersuchungen auf dem Gebiet ternärer Systeme des Typs Me-B-N sowie Me-Si-N berichten Rogl und Schuster /Rog92/. Auf dem Gebiet der ternären

Systeme, die Aluminium enthalten, wurde kürzlich ein mehrbändiges Werk mit isothermen Schnitten und Phaseninformationen über Löslichkeiten sowie auftretende binäre und ternäre Phasen veröffentlicht /Pet92/. Es ist geplant, diese Veröffentlichung systematisch auf alle möglichen ternären Systeme auszudehnen. Die für die Werkstofftechnologie sehr bedeutsamen ternären Eisensysteme wurden von Raghavan /Rag88/ ausführlich charakterisiert.

Thermodynamische Daten

Es gibt zahlreiche Sammlungen thermodynamischer Daten, wobei die von Barin, Knacke und Kubaschewski /Bar73/ eine der bedeutendsten und umfangreichsten sowohl im Bereich der Elementdaten als auch auf dem Gebiet der Daten von Verbindungen ist.

Die in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich verwendeten Daten stammen aus den JANAF-Tables /Cha85/ sowie den NBS-Tables /Wag82/. Bezüglich genauerer Angaben über thermodynamische Daten sei an dieser Stelle auf das Kapitel 5 (Einsatz von thermodynamischen Daten und Rechenprogrammen in der Praxis) sowie den Anhang verwiesen.

Kristallographische Daten

Zahlreiche Informationen über kristallographische Daten von Elementen und Verbindungen finden sich bei Pearson /Pea58//Pea67/ /Pea91/. Auch die Landolt-Börnstein-Tables /Lan61/ liefern Informationen kristallographischer Art.

Spezielle Informationen über Kristallstrukturen intermetallischer Phasen sind in /ASM91/ enthalten.

Informationen über kristallographische Eigenschaften wurden in der vorliegenden Arbeit für die meisten der hier in Phasendiagrammen und Berechnungen auftretenden Phasen kritisch überprüft und zusammengestellt (siehe Anhang).

Bemerkungen zur Literaturrecherche

Die oben aufgeführten Literaturinformationen, welche vorwiegend aus Sammlungen stammen, wurden durch ausführliche Recherchen zu den einzelnen binären, ternären oder höherkomponentigen Systemen erweitert. Aus diesen Literaturrecherchen resultieren Hinweise auf neuere thermodynamische Daten, Phasendiagramme sowie Phaseninformationen allgemeiner Art (z.B. Randlöslichkeiten, Homogenitätsbereiche). In Abb. 2-1 und 2-2 sind die Ergebnisse, d.h. Anzahl der ermittelten Literaturstellen und Art der in ihnen enthaltenen Information, graphisch dargestellt.

Abb. 2-1 zeigt, daß im Bereich ternärer Carbid-, Nitrid-, Oxid- und Boridsysteme zahlreiche Literaturstellen ermittelt wurden, aus denen allgemeine Phaseninformationen (z.B. Randlöslichkeiten oder das Auftreten ternärer Verbindungen) entnommen werden können.

Phasendiagramme, d.h. isotherme Schnitte oder pseudobinäre Temperatur-Konzentrationschnitte, sind im Bereich vieler ternärer Carbid-, Nitrid- und Oxidsysteme vorhanden. Bei den ternären Boridsystemen zeigen sich jedoch sowohl bei der ermittelten Anzahl der Phasendiagramme als auch bei den thermodynamischen Daten deutliche Lücken.

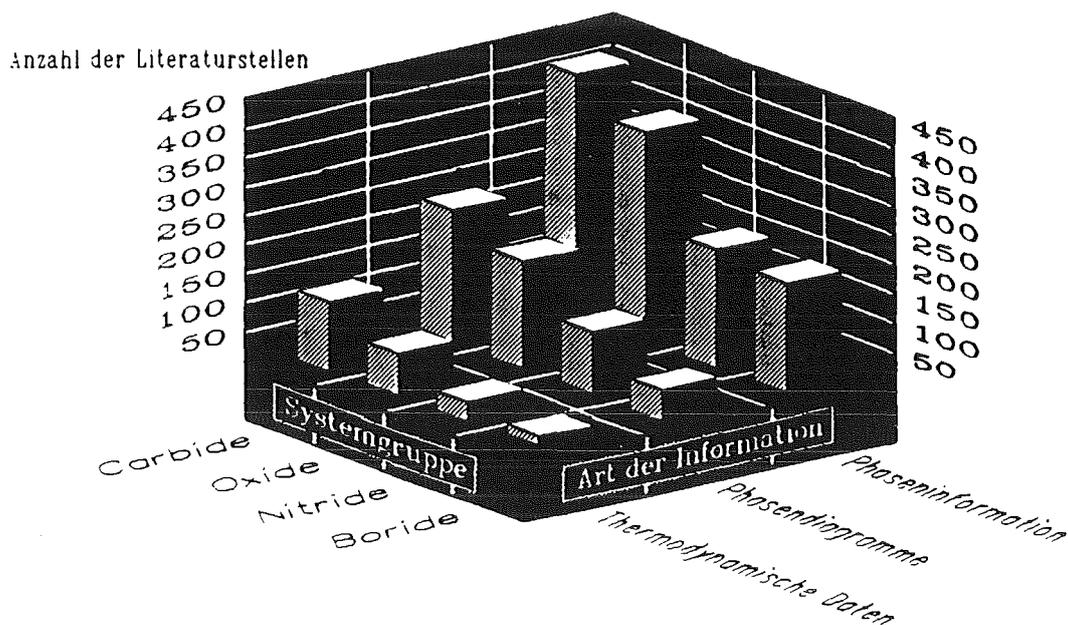


Abb. 2-1: Ergebnisse der Literaturrecherche im Bereich ternärer Carbid-, Nitrid-, Oxid- und Boridsysteme

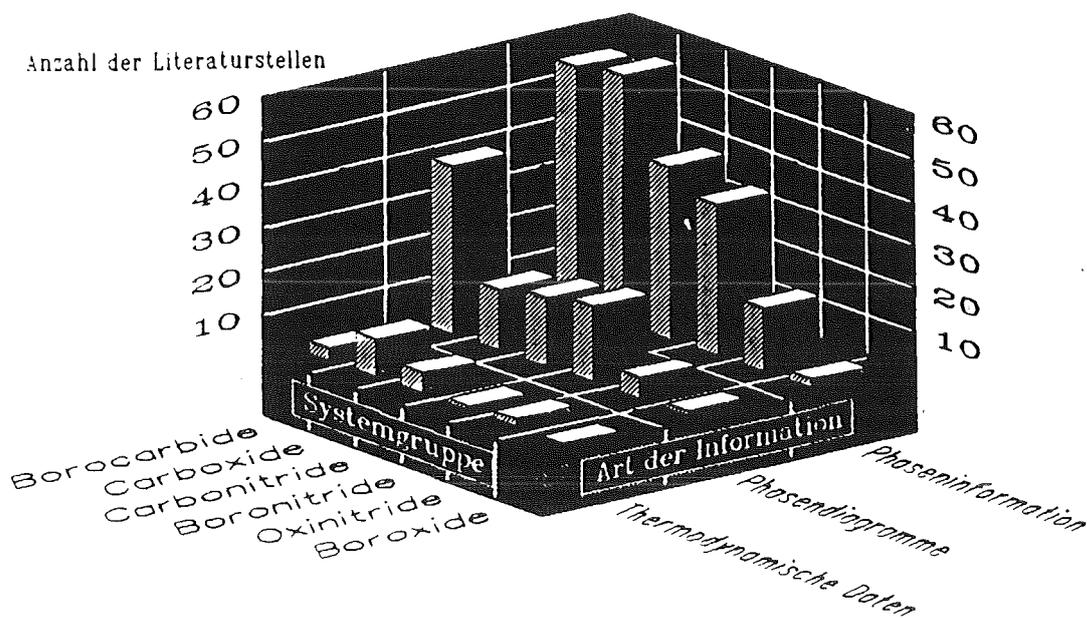


Abb. 2-2: Ergebnisse der Literaturrecherche im Bereich ternärer Carbonitrid-, Carboxid-, Borocarbid-, Boronitrid-, Boroxid- und Oxinitridsysteme

Aus Abb. 2-2 ergibt sich, daß nur relativ wenig thermodynamische Information für ternäre Carbonitrid-, Carboxid-, Borocarbid-, Boronitrid-, Boroxid- und Oxinitridsysteme vorhanden ist. Dieses gilt sowohl für Phaseninformationen allgemeiner Art als auch für das Vorhandensein von Phasendiagrammen und insbesondere für die thermodynamischen Daten.

Die in den Abbildungen 2-1 und 2-2 nach Informationsgehalt aufgeschlüsselten Literaturstellen wurden vorwiegend aus folgenden Datenbanken entnommen:

- PHYS (seit 1979)
- METADEX (seit 1966)
- CHEMICAL ABSTRACTS (seit 1967)
- CERAMIC ABSTRACTS (seit 1976)
- ENGINEERED MATERIALS ABSTRACTS (seit 1986)

Alle Literaturstellen wurden kritisch überprüft und als Basis für eigene Berechnungen und Experimente aufbereitet. Spezielle Hinweise zu einzelnen Systemen werden im folgenden Text genannt.

2.1 Binäre Systeme

2.1.1 Binäre Carbidsysteme

Binäre Carbidsysteme der Seltenen Erden

Die Seltenen Erden bilden Subcarbide der Zusammensetzung $M_{2-3}C$ mit einer NaCl-Defektstruktur und Ordnungstendenz bei tiefen Temperaturen (Sc, Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Sc und Y bilden Monocarbide /Hol84/. Alle Seltenen Erden außer Eu bilden Sesquicarbide, während Dicarbide von allen Seltenen Erden außer Sc gebildet werden. Die Dicarbide treten in tetragonaler Modifikation bei Raumtemperatur auf und in kubischer Modifikation bei hohen Temperaturen. Y und Sc besitzen bei hohen Temperaturen weite Homogenitätsbereiche. Allen Systemen gemeinsam ist ein beträchtlicher Anstieg der Schmelztemperatur von den kohlenstoffarmen Carbiden bis zu den kohlenstoffreichen Dicarbiden.

Neuere Untersuchungen im Bereich der binären Carbidsysteme der Seltenen Erden wurden von Gscheidner und Calderwood durchgeführt /Gsc86/. Das Auftreten der Dicarbide und Sesquicarbide konnte hier bestätigt werden. Vorschläge für die meisten Temperatur-Konzentrationsschnitte sind in der Phasendiagramm-Sammlung von Massalski /Mas90/ enthalten, wobei jedoch viele Bereiche gestrichelt eingezeichnet sind und somit noch weiter abgesichert werden müssen. Aus diesem Grunde wird hier auf eine graphische Darstellung verzichtet.

Binäre Carbidsysteme der Actiniden

Die leichten Actiniden (Th bis Np) bilden relativ stabile Monocarbide und weniger stabile höhere Carbide. Bei den Actiniden vom Pu aufwärts nimmt die Stabilität der höheren Carbide zu. /Hol84/ erklärt dies mit einer zunehmenden Lokalisierung der f-Elektronen.

Die Phasenbeziehungen sind nur für die Systeme Th-C, U-C und Pu-C bekannt. Thorium bildet zwei Carbide, wobei das Monocarbid bei hohen Temperaturen durch Kohlenstoff-Einbau in das Dicarbid übergeht. Auch Protactinium bildet zwei Carbide der Zusammensetzung PaC und PaC₂. Im System Uran-Kohlenstoff existiert ein Uranmonocarbid, das bei hohen Temperaturen (>2350 K) Kohlenstoff lösen kann und in das Dicarbid übergeht. Das Dicarbid hat eine kubische Hochtemperaturmodifikation

und liegt unterhalb 2050 K in tetragonaler Modifikation vor, die bei 1770 K in ein Uran-Sesquicarbide und Kohlenstoff zerfällt /Hol84/.

Neptunium bildet drei Carbide (NpC , Np_2C_3 und NpC_2), deren Existenzbereiche bisher unklar sind /Mas90/.

Plutonium bildet Carbide folgender Zusammensetzungen: Pu_3C_2 , PuC_{1-x} , Pu_2C_3 , PuC_2 /Hol84/. Hierbei sind das "Monocarbide" sowie das Sesquicarbide durch Homogenitätsbereiche gekennzeichnet. Im System Am-C tritt ein Sesquicarbide (Am_2C_3) auf; die Existenz eines Monocarbids (AmC) ist jedoch bislang noch nicht endgültig geklärt /Hol84/.

Binäre Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Die Carbide der hochschmelzenden Übergangsmetalle (4.-6. Gruppe) zeigen für die Materialentwicklung interessante Eigenschaften wie z.B. hohe Schmelzpunkte, hohe Härte, gute Wärmeleitfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit und sind daher häufig untersucht worden.

Titan, Zirkonium und Hafnium bilden Monocarbide mit weiten Homogenitätsbereichen /Oht88/ /Vis81/ /Fes71/ /Sto73/.

In den binären Carbidsystemen von Vanadium, Niob und Tantal existieren Subcarbide (M_2C) und Monocarbide (MC_{1-x}) mit weitem Homogenitätsbereich /Car85/ /Sic90/ /Sto73a/ /Kha78/ /Smi87/. Bei hohen Temperaturen sind die Kohlenstoffatome in den Subcarbiden statistisch verteilt, ordnen sich jedoch wieder bei tiefen Temperaturen unter teilweiser Verzerrung des metallischen Wirtsgitters /Hol84/. Die Monocarbide ordnen sich ebenfalls bei tiefen Temperaturen.

Das System Nb-C wurde ausführlich von Smith et al. /Smi87/ untersucht, die feststellten, daß NbC_{1-x} bei 3873 K kongruent schmilzt. Nb_2C existiert in zwei polymorphen Formen, wobei die Umwandlungstemperatur abhängig von der Zusammensetzung ist und auf der kohlenreichen Seite bei 2723 K liegt; auf der niobreichen Seite wird eine Umwandlungstemperatur von 2803 K angegeben /Smi87/.

Das System Tantal-Kohlenstoff ist ähnlich aufgebaut wie das System Niob-Kohlenstoff und wurde in letzter Zeit von Burkhanov /Bur85/ untersucht. Die Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen liegen für Ta_2C bei 3600 K und für TaC bei 4260 K und somit deutlich höher als für die übrigen Carbide der 5. Gruppe /Hol84/.

Generell läßt sich feststellen, daß der Schmelzpunkt bei der Carbidebildung von Übergangsmetallen der 4. und 5. Gruppe ansteigt, wohingegen bei der 6. Gruppe (Cr, Mo, W) die Schmelzpunkte der Carbide teilweise weit unterhalb der Schmelzpunkte der reinen Metalle liegen.

Im System Chrom-Kohlenstoff treten kompliziertere Verbindungen der Zusammensetzungen Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 und Cr_3C_2 auf. Thermodynamische Berechnungen in diesem System wurden von Andersson /And87/ durchgeführt, experimentelle Überprüfungen liegen von Berkane et al. /Ber87/ vor. Berechnungen und Experimente bestätigen, daß die Carbide im System Cr-C stöchiometrisch vorliegen.

Im System Mo-C existieren zwei Carbide mit der Zusammensetzung Mo_2C und MoC, die nur unterhalb von 1900 K (Subcarbide) bzw. unterhalb von 1453 K (Monocarbide) stabil sind /And88/.

Weiterhin liegen als Hochtemperaturphasen das hexagonale ζ - MoC_{1-x} sowie das kubisch flächenzentrierte α - MoC_{1-x} vor /Hol84/.

Das System Wolfram-Kohlenstoff ist von besonderer Bedeutung im technischen Bereich (WC in Hartmetallen). Es existieren hier ein Subcarbid (W_2C) und ein Monocarbid (WC) /Uhr84/, wobei das Subcarbid unterhalb von ungefähr 1520 K instabil ist.

Die Carbide der Übergangsmetalle der 7. und 8. Gruppe werden mit zunehmender Auffüllung der d-Schalen der Übergangsmetalle instabiler. Die Neigung zur Bildung von Carbiden nimmt innerhalb einer Gruppe mit steigender Ordnungszahl ab. Mangan bildet folgende Carbide /Hol84/: Mn_{23}C_6 , Mn_{11}C_3 , Mn_3C . Technetium bildet ein Carbid der Zusammensetzung Tc_{2-3}C /Ere90/. Im System Rh-C sind eine kubisch-flächenzentrierte und eine hexagonale Modifikation des Monocarbids ReC bekannt, die jedoch nur unter sehr hohem Druck stabil sind /Hol84/. Das System Fe-C wurde von zahlreichen Autoren untersucht /Hol84/ /Agr79/ /Gus87/ und konnte von Gustafson /Gus85/ berechnet werden, wobei ein reguläres Lösungsmodell mit zwei Untergittern für die Beschreibung der kubisch-flächenzentrierten und der kubisch-innenzentrierten Phasen verwendet wurde. Die Existenzbedingungen für die Carbide sind jedoch nicht endgültig geklärt, nach Gustafson /Gus85/ sind die Carbide nur unter metastabilen Bedingungen existent. Im System Mangan-Kohlenstoff treten Carbide der Zusammensetzungen Mn_{23}C_6 , Mn_{15}C_2 und Mn_7C_3 auf /Lee89/, wohingegen das System Co-C nur metastabile Carbide der Zusammensetzungen Co_2C bzw. Co_3C aufweist /Ish91/. Im System Nickel-Kohlenstoff sind keine stabilen Carbide bekannt /Oht84/. Die Platinmetalle bilden mit Kohlenstoff eutektische Systeme /Hol84/, stabile Carbide konnten nicht nachgewiesen werden.

Binäre Carbidssysteme des Si, Al, Be, B

Si-C

Im binären System Silizium-Kohlenstoff treten zwei Modifikationen des Siliziumcarbids auf: das kubische β -SiC (Sphalerit-Struktur) und das hexagonale α -SiC. Es gibt widersprüchliche Literaturaussagen darüber, welche Modifikation bei welcher Temperatur die stabilere ist. Neueste Untersuchungen von Kleykamp /Kle93/ ergaben, daß die eutektische Temperatur bei 1686 K liegt (0,02 At.-% C); die peritektische Bildung von SiC wurde bei 3103 K beobachtet /Kle93/. Weiterhin scheint das hexagonale α -SiC über den gesamten untersuchten Temperaturbereich (1773 bis 3273 K) hinweg stabil zu sein /Kle93/.

Al-C

Im System Al-C tritt ein stöchiometrisches Carbid der Zusammensetzung Al_4C_3 auf. Untersuchungen von Schuster /Sch91/ ergaben, daß Al_4C_3 bei 2263 ± 20 K inkongruent schmilzt. Die flüssige Phase löst bis zu 30 At.-% Kohlenstoff. Abb. 2-3 zeigt einen weitgehend abgesicherten Temperatur-Konzentrationschnitt des Systems Al-C nach Massalski /Mas90/.

Be-C

Die einzige stabile Verbindung im System Be-C ist das stöchiometrisch vorliegende Be_2C . Thermodynamische Daten zu diesem System liegen von Rinehart und Behrens /Rin80/ vor. Die Randlöslichkeiten wurden als vernachlässigbar gering angenommen /Rin80/.

B-C

B_4C hat einen sehr breiten Homogenitätsbereich /Mas90/. Nach Massalski /Mas90/ existieren eine ganze Reihe bor-reicher Verbindungen, von denen unterschiedliche Autoren /The79/ /Gos91/ /Bea83/ widersprüchlich berichten. Aus diesem Grund konnte die genaue Anzahl der vorliegenden Verbindungen bislang noch nicht ermittelt werden.

Insgesamt bleibt festzuhalten, daß das Gebiet der binären Carbidsysteme recht gut charakterisiert ist und als verlässliche Basis für die Berechnung und experimentelle Untersuchung von höherkomponentigeren Systemen verwendet werden kann.

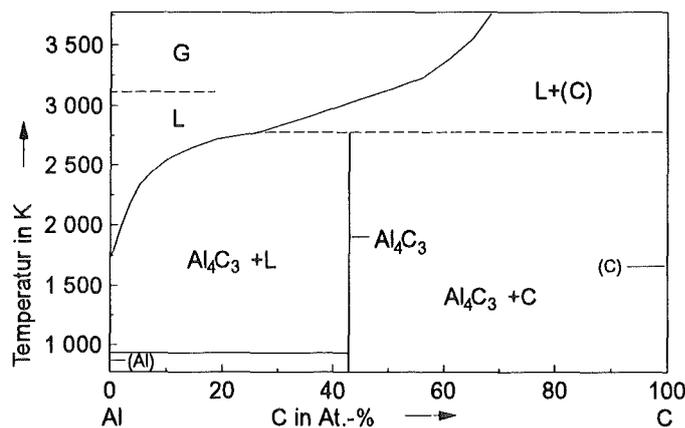


Abb. 2-3: System Al-C nach /Mas90/

2.1.2 Binäre Nitridsysteme

Binäre Nitridsysteme der Seltenen Erden

Die Seltenen Erden bilden Mononitride der Zusammensetzung SE-N, welche nahezu stöchiometrisch auftreten und im NaCl-Typ kristallisieren /Hol84/. Die Gitterkonstanten sind stark abhängig von der Sauerstoffkontamination. Untersuchungen über die Phasendiagramme der einzelnen Systeme gibt es -von Cer-Stickstoff und Yttrium-Stickstoff abgesehen- keine. Prinzipiell sehen die Phasendiagramme der Systeme SE-N jedoch so aus, daß sie eine hochschmelzende Verbindung mit geringem Homogenitätsbereich enthalten, die mit dem Metall und Stickstoff im Gleichgewicht steht.

Binäre Nitridsysteme der Actiniden

Für die meisten binären Actinid-Stickstoff-Systeme liegen wenige Informationen vor; eingehend untersucht sind nur Thorium-Stickstoff, Uran-Stickstoff und Plutonium-Stickstoff /Hol84/. Thorium

bildet zwei Nitride der Zusammensetzungen Th_3N_4 und ThN . ThN schmilzt kongruent unter einem Stickstoffdruck von 0,1 bis 0,3 MPa und hat einen sehr engen Homogenitätsbereich. Uran bildet drei Nitride der Zusammensetzungen UN , $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$, $\alpha\text{-U}_2\text{N}_{3+x}$ und $\beta\text{-U}_2\text{N}_3$. Das Mononitrid ist stöchiometrisch und kristallisiert in NaCl-Struktur. Das β -Sesquinitrid kristallisiert im La_2O_3 -Typ. Im System Plutonium-Stickstoff existiert ein Mononitrid der stöchiometrischen Zusammensetzung PuN . Von den Systemen Americium-Stickstoff, Curium-Stickstoff und Berkelium-Stickstoff ist nur bekannt, daß sie kubisch-flächenzentrierte Mononitride bilden /Hol84/.

Binäre Nitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Die Stabilität der binären Nitride nimmt von den Übergangsmetallen der 4. Gruppe über die 5. und 6. Gruppe stark ab. Innerhalb einer Gruppe werden die Nitride mit steigender Ordnungszahl des Metalls instabiler. Die Nitride der Übergangsmetalle der 4. und 5. Gruppe bilden mehrere Nitridphasen mit teilweise ausgedehnten Homogenitätsbereichen.

Das System Titan-Stickstoff wurde vielfach untersucht /Hol84/ /Etc91/ /Oht89/ /Wri87/. Titan bildet zwei Nitride der Zusammensetzung TiN_{1-x} (kubisch-flächenzentriert) und Ti_2N (tetragonal). Das Mononitrid existiert in Grenzen von einer unterstöchiometrischen Zusammensetzung $\text{TiN}_{0,41}$ bis zu einer leicht überstöchiometrischen Zusammensetzung. Unabhängig vom Stickstoffdruck schmilzt TiN bei etwa 3200 K /Hol84/ /Bac90/.

Das System Zirkonium-Stickstoff enthält eine Nitridphase mit ausgedehntem Homogenitätsbereich und Stickstoffgehalten von 35 bis 50 At.-% /Hol84/. Der Schmelzpunkt von ZrN liegt bei ca. 3200 K ($p \geq 0,1 \text{ MPa N}_2$) /Gus75/ /Gal71/.

Das System Hafnium-Stickstoff ähnelt grundsätzlich im Aufbau dem System Zirkonium-Stickstoff. Es liegen drei Nitride der Zusammensetzungen HfN_{1+x} (Grenzen zwischen 34 und 53 At.-% Stickstoff), $\text{Hf}_3\text{N}_{2-x}$ und Hf_4N_3 vor /Per87/ /Oka90/ /Len91/.

Im System Vanadium-Stickstoff sind zwei Vanadiumnitride der Zusammensetzungen V_{2-3}N bzw. VN_{1-x} bekannt /Hol84/ /Far73/ /Luk85/ /Car86/. Vanadiumnitrid schmilzt bei etwa 2600 K und erhöhtem Stickstoffdruck ($p > 0,1 \text{ MPa}$) ohne sich zu zersetzen.

Niob bildet Nitride folgender Zusammensetzungen: $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$, $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_3$, $\delta\text{-Nb}_2\text{N}$ sowie $\epsilon\text{-NbN}$ /Kie86/. Es gibt zahlreiche Hinweise auf höhere Nitride /Hol84/, wobei jedoch unklar ist, ob diese durch Sauerstoff stabilisiert werden. Die Löslichkeit von Stickstoff im kubisch-raumzentrierten Niob wird bei tiefen Temperaturen als gering angegeben /Hol84/, nimmt jedoch bei hohen Temperaturen bis zu 18 At.-% bei 2570 K zu.

Das System Tantal-Stickstoff bildet Nitride der Zusammensetzungen Ta_2N (hexagonal) und TaN_{1-x} (kubisch-flächenzentriert) /Ett83/ /Hol84/. Höhere Stickstoffverbindungen (Ta_5N_6 , Ta_4N_5 , Ta_3N_5) werden nur bei tiefen Temperaturen und hohen Stickstoffdrücken angegeben /Hol84/ /Gei73/ /Ett86/.

Neueste Untersuchungen im System Chrom-Stickstoff bestätigen, daß zwei Nitridverbindungen stabil sind: Cr_2N und CrN /Fri91/.

Nitride des Molybdäns sind bei Normaldruck wenig stabil und können nur unter hohem Druck erzeugt werden /Hol84/ /Fri91/.

Auch Wolframnitride sind sehr instabil und treten bei Normaldruck nicht auf /Hol84/ /Wri89/.

Mangan bildet vier Nitride der Zusammensetzungen ϵ - Mn_4N , Mn_2N , Mn_3N_2 sowie Mn_6N_5 /Hol84/ /Gok90/ /Bur84/.

Über das System Technetium-Stickstoff ist recht wenig bekannt. Informationen aus /Hol84/ weisen auf ein kubisch-flächenzentriertes Mononitrid der Zusammensetzung TcN hin.

Auch Rhenium bildet ein Mononitrid mit kubisch-flächenzentrierter Struktur; hier wurde eine Zusammensetzung mit der Formel $ReN_{0,49}$ ermittelt /Hol84/.

Das System Eisen-Stickstoff wurde ausführlich von Frisk /Fri87/ /Fri91/ und Kunze /Kun86/ untersucht. Folgende Nitride treten auf: $Fe_{16}N_{12}$ (tetragonal), Fe_4N (kubisch-flächenzentriert), ϵ - Fe_3N (hexagonal) und Fe_2N (orthorhombisch).

Cobalt bildet zwei Nitride der Zusammensetzungen Co_3N und Co_2N /Mas90/. Für die Löslichkeit von Stickstoff in flüssigem Cobalt wird ein Wert von 0,02 At.-% bei 1873 K angegeben /Mas90/.

Nickel bildet ein hexagonales Nitrid der Zusammensetzung Ni_3N /Mas90/. Die Nitride von Cobalt und Nickel sind jedoch nur bei Temperaturen von etwa 650 K in Ammoniak darstellbar /Hol84/.

Für die Platinmetalle sind keine Nitride bekannt /Hol84/ /Mas90/; es wird auch kein Stickstoff im Metallgitter gelöst.

Binäre Nitridsysteme des Si, Al, Be, B

Si-N

Das System Silizium-Stickstoff wurde aufgrund der bedeutsamen technologischen Eigenschaften von Siliziumnitridkeramiken in den letzten Jahren vielfach experimentell untersucht und berechnet /Jon91/ /Car90/ /Smi83/ /Lar87/ /Fis91/ /Yos90/ /Kim90/ /Ohj90/. Silizium bildet ein Nitrid der Zusammensetzung Si_3N_4 , welches in zwei Modifikationen existiert. α - Si_3N_4 besitzt eine hexagonale Struktur mit 28 Atomen pro Einheitszelle, wohingegen das β - Si_3N_4 eine hexagonale Struktur mit 14 Atomen pro Einheitszelle besitzt. /Mas90/ geht davon aus, daß die β -Modifikation die stabilere ist und daß die α -Modifikation möglicherweise durch Sauerstoff stabilisiert ist.

Al-N

Im System Aluminium-Stickstoff tritt ein Mononitrid der Zusammensetzung AlN mit hexagonaler Wurtzit-Struktur auf /Mas90/. AlN tritt stöchiometrisch auf und schmilzt kongruent bei ungefähr 3073 K. Die technologischen Eigenschaften von AlN wurden ausführlich von Ruh /Ruh85/ untersucht. Abb. 2-4 zeigt das Phasendiagramm Aluminium-Stickstoff nach /Mas90/. Die genaue Löslichkeit von Stickstoff in Aluminium ist oberhalb von etwa 1000 K noch ungeklärt und aus diesem Grunde gestrichelt eingezeichnet. Im Solidusbereich ist das Phasendiagramm sehr gut charakterisiert und somit als zuverlässig zu betrachten.

Be-N

Beryllium bildet ein Nitrid der Zusammensetzung Be_3N_2 , welches in einer kubischen α -Struktur bei niedrigen Temperaturen und in einer hexagonalen β -Struktur bei höheren Temperaturen existiert

/Mas90/. Die Löslichkeit von Stickstoff in Beryllium soll äußerst gering sein. Über den genauen Verlauf der Solidus- und Liquiduslinien gibt es nur wenig Information, so daß ein Phasendiagramm an dieser Stelle nicht gezeigt werden kann. Die Phasenverhältnisse im System Be-N sind also weitgehend ungeklärt.

B-N

Ein Phasendiagramm für das System Bor-Stickstoff ist aus Literaturinformationen derzeit nicht verfügbar, daher wird an dieser Stelle ein für die Praxis bedeutsames Druck-Temperatur-Diagramm vorgestellt (Abb. 2-5) /Mas90/. Bornitrid (BN) existiert in unterschiedlichen Modifikationen, die von Druck und Temperatur abhängig sind. Bei hohen Drucken und Temperaturen bildet sich die kubische Zinkblende-Struktur aus, die eine besonders hohe Härte aufweist. Bei Normaldruck und -temperatur liegt jedoch das hexagonale Bornitrid mit seinen weniger guten technologischen Eigenschaften vor. Der hexagonale Wurtzittyp des Bornitrids ist nur bei hohem Druck (> 110 kbar) stabil. Der prinzipielle Aufbau des Druck-Temperatur-Diagramms von Bornitrid ist zuverlässig abgesichert.

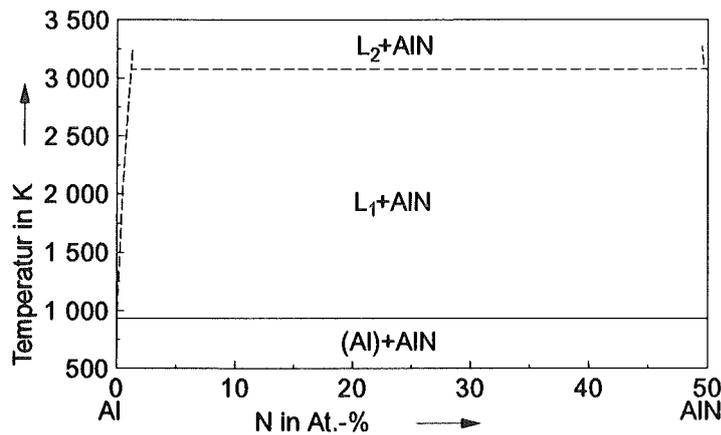


Abb. 2-4: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des Systems Aluminium-Stickstoff nach /Mas90/

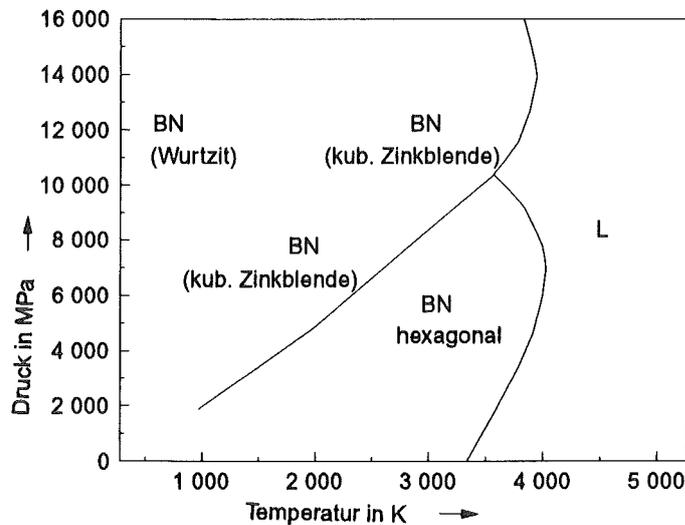


Abb. 2-5: Druck-Temperatur-Diagramm des Bornitrids nach /Mas90/

2.1.3 Binäre Oxidsysteme

Binäre Oxidsysteme der Seltenen Erden

Sc-O

Scandium bildet ein Oxid der Zusammensetzung Sc_2O_3 , welches im Mn_2O_3 -Typ kristallisiert /Jan78/ /Mas90/. Unklarheit besteht über die Existenz eines Scandiummonoxids, das im NaCl-Typ kristallisieren soll /Mas90/. Abb. 2-6 zeigt die scandium-reiche Seite des Phasendiagramms Scandium-Sauerstoff, die im Solidusbereich als weitgehend abgesichert zu betrachten ist.

Y-O

Im System Yttrium-Sauerstoff existiert nur ein Oxid der Zusammensetzung Y_2O_3 , welches bei etwa 2700 K kongruent schmilzt. Die β -Yttriumphase kann bei der eutektischen Temperatur von 1453 K bis zu 14,2 At.-% Sauerstoff lösen /Mas90/ /Kim91/. Der prinzipielle Aufbau dieses Systems entspricht dem Aufbau des Systems Sc-O.

La-O

Über das System Lanthan-Sauerstoff gibt es nur spärliche Informationen. Nach /Mas90/ und /Jan78/ bildet Lanthan ein Oxid der Zusammensetzung La_2O_3 , das in mehreren Modifikationen besteht und bei etwa 2490 K schmilzt. Über Randlöslichkeiten im System Lanthan-Sauerstoff liegen keine Informationen vor.

Ce-O

Gesicherte Informationen über das Phasendiagramm Cer-Sauerstoff sind nur im Bereich zwischen Ce_2O_3 und CeO_2 zugänglich /Mas90/. Cer bildet neben den zwei genannten Oxiden noch weitere Verbindungen der Zusammensetzungen Ce_6O_{11} sowie Ce_7O_{12} . Abb. 2-7 zeigt einen Ausschnitt aus dem Phasendiagramm Cer-Sauerstoff, der den prinzipiellen Aufbau des Diagramms im Bereich zwischen Ce_2O_3 und CeO_2 wiedergibt.

Pr-O

Im System Praseodym-Sauerstoff existieren mehrere Oxide folgender Zusammensetzungen: Pr_2O_3 , PrO_2 sowie eine Serie von Oxiden $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$ mit $n=4, 7, 9, 10, 11$ und 12 /Mas90/. Die zuletzt genannte Serie ergibt sich aus der Anordnung der Sauerstoff-Leerstellen in einer mit Defekten versehenen CaF_2 -Struktur. Der Aufbau dieses Systems ist dem System Ce-O sehr ähnlich.

Nd-O

Im System Neodym-Sauerstoff existieren zwei Oxide der Zusammensetzungen NdO (NaCl-Struktur) sowie Nd_2O_3 (Mn_2O_3 -Struktur) /Mas90/. Nd_2O_3 schmilzt bei etwa 2545 K. Die Löslichkeit von Sauerstoff in Neodym soll äußerst gering sein.

Pm-O

Es gibt nur sehr wenig Informationen über die Phasenbeziehungen im System Promethium-Sauerstoff. Nur ein Oxid der Zusammensetzung Pm_2O_3 mit drei Modifikationen ist bekannt /Mas90/. Die Umwandlungstemperatur von γ - zu β - Pm_2O_3 liegt bei etwa 2013 K, die Umwandlung von β - Pm_2O_3 nach α - Pm_2O_3 geschieht bei etwa 1073 K. Die vorliegenden Informationen reichen nicht aus, um ein Phasendiagramm zu erstellen.

Sm-O

Im System Samarium-Sauerstoff stehen ebenfalls nur wenige Informationen zur Verfügung. Samarium bildet ein Monoxid mit kubisch-flächenzentrierter Struktur (SmO) sowie ein Oxid der Zusammensetzung Sm_2O_3 , das ähnlich wie beim Promethium in drei Modifikationen vorkommt /Mas90/. SmO bildet sich peritektisch bei 1450 K. Außerdem ist noch ein weiteres Oxid der Zusammensetzung Sm_2O mit kubischer Sphalerit-Struktur bekannt.

Eu-O

Europium bildet mehrere Oxide folgender Zusammensetzungen: EuO , Eu_2O_3 , Eu_3O_4 . Das Monoxid EuO liegt in kubisch-flächenzentrierter NaCl-Struktur vor, Eu_2O_3 tritt in zwei Modifikationen als Mn_2O_3 -Typ und als Sm_2O_3 -Typ auf. Europium schmilzt bei 1095 K; die Schmelze kann bei 1673 K maximal 1,5 At.-% Sauerstoff lösen.

Gd-O

Gadolinium bildet ein Oxid der Zusammensetzung Gd_2O_3 , welches als kubisch-innenzentrierte α -Modifikation und als monokline β -Modifikation vorkommt /Mas90/. Der Schmelzpunkt von β - Gd_2O_3 liegt bei etwa 2600 K. Weitere Informationen über die Phasenbeziehungen im System Gadolinium-Sauerstoff sind nicht bekannt.

Tb-O

Das System Terbium-Sauerstoff ist gekennzeichnet durch eine Serie von intermediären Phasen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Tb}_n\text{O}_{2n-2}$ ($n=4, 7, 10, 12, 16$) /Mas90/. Das in der Serie enthaltene Oxid TbO_2 besitzt eine Flußspat-Struktur; alle anderen Oxide resultieren aus der Anordnung von Sauerstoff-Leerstellen in der CaF_2 -Struktur.

Dy-O

Dysprosium bildet ein Oxid der Zusammensetzung Dy_2O_3 , das in kubischer Mn_2O_3 α -Struktur bei tiefen Temperaturen auftritt und bei höheren Temperaturen als monokline Sm_2O_3 β -Struktur erscheint /Mas90/. Es gibt Widersprüche bei der Angabe der Umwandlungstemperatur; sie soll zwischen 2400 und 2570 K liegen. Ein Phasendiagramm konnte aus den vorliegenden Informationen nicht erstellt werden.

Ho-O

Im System Holmium-Sauerstoff existiert ein Oxid der Zusammensetzung Ho_2O_3 in Mn_2O_3 -Struktur /Mas90/. Die Schmelztemperatur dieses Oxids soll nach Schätzungen bei ca. 2620 K liegen. Weitere Informationen zum System Holmium-Sauerstoff sind nicht vorhanden.

Er-O

Erbium bildet ein Oxid der Zusammensetzung Er_2O_3 (Mn_2O_3 -Struktur) /Mas90/. Die erbiumreiche Seite des Systems Erbium-Sauerstoff ist weitgehend ungeklärt.

Tm-O

Im System Sauerstoff-Thulium gibt es nur sehr wenige Untersuchungen. Einzig bekannt ist die Existenz eines Oxids der Zusammensetzung Tm_2O_3 , welches in Mn_2O_3 -Struktur auftritt /Mas90/. Der Schmelzpunkt dieses Oxids liegt bei etwa 2673 K.

Yb-O

Ytterbium bildet zwei Oxide der Zusammensetzungen Yb_2O_3 (Mn_2O_3 -Struktur) und YbO (NaCl-Struktur) /Mas90/. Weiterhin soll eine Hochdruckphase der Zusammensetzung Yb_3O_4 auftreten. Über Löslichkeiten sowie den Verlauf von Liquidus- und Soliduslinien liegen keine weiteren Informationen vor.

Lu-O

Lu_2O_3 ist das einzige stabile Oxid im System Lutetium-Sauerstoff /Mas90/. Als Schmelzpunkt wird ein geschätzter Wert von etwa 2680 K angegeben. Weitere Informationen über Phasenbeziehungen in diesem System liegen nicht vor.

Binäre Oxidssysteme der Actiniden**Th-O**

Thorium bildet ein Oxid der Zusammensetzung ThO_2 mit kubischer CaF_2 -Struktur und einem schmalen Homogenitätsbereich, der seine größte Ausdehnung bei einer Temperatur von etwa 3013 K erreicht /Mas90/. Die Löslichkeit von Sauerstoff in Thorium ist sehr gering. Abb. 2-8 zeigt das Phasendiagramm Thorium-Sauerstoff, wobei die Homogenitätsbreite des ThO_2 bislang noch nicht endgültig geklärt ist.

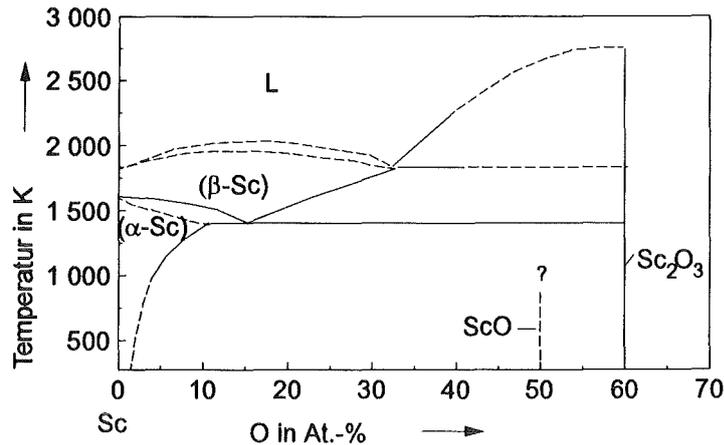


Abb. 2-6: System Sc-O nach /Mas90/

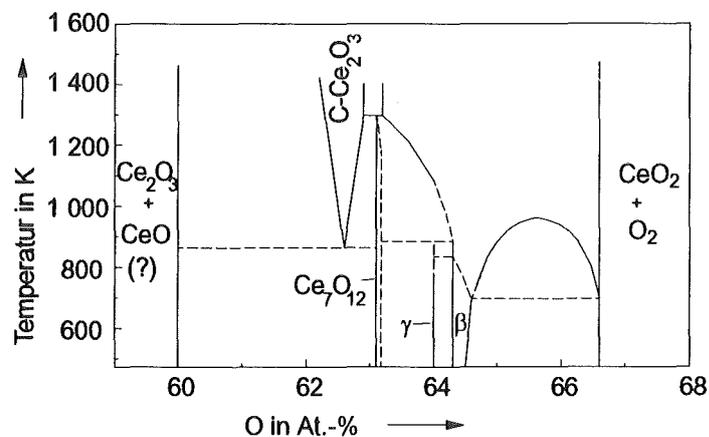


Abb. 2-7: System Ce-O nach /Mas90/

Pa-O

Im System Protactinium-Sauerstoff gibt es nur wenige Untersuchungen. Die bekannten Oxide sind hier PaO (kubisch-flächenzentrierte NaCl-Struktur), PaO_2 (CaF_2 -Struktur) und Pa_2O_5 /Mas90/. Der Existenzbereich von Pa_2O_5 ist nicht eindeutig geklärt. Weitere Informationen über Phasenbeziehungen im System Protactinium-Sauerstoff liegen nicht vor.

U-O

Im System Uran-Sauerstoff existieren folgende Oxide: UO_2 (CaF_2 -Struktur), U_4O_9 , U_3O_8 , UO_3 und U_2O_7 . Abb. 2-9 zeigt das Phasendiagramm Uran-Sauerstoff. Oberhalb des Solidusbereiches sowie auf der uran-reichen Seite des Diagramms liegen nur unzureichende experimentelle Untersuchungen vor, so daß die entsprechenden Phasenfeldgrenzen gestrichelt sind.

Np-O

Das Diagramm Neptunium-Sauerstoff ist dem des Systems Uran-Sauerstoff sehr ähnlich. Auch hier existieren mehrere Oxide mit folgenden Zusammensetzungen: NpO , NpO_{2-x} , Np_2O_5 und Np_3O_8

/Mas90/. Das bei etwa 2820 K schmelzende NpO_{2-x} hat einen Homogenitätsbereich, der seine größte Ausdehnung bei ungefähr 2420 K erreicht. Die Löslichkeit von Sauerstoff in Neptunium ist sehr gering.

Pu-O

Im System Plutonium-Sauerstoff existieren Oxide folgender Zusammensetzungen: Pu_2O_3 , $\text{PuO}_{1,52}$, $\text{PuO}_{1,61}$ und PuO_2 /Mas90/. Diese Oxide haben -von $\text{PuO}_{1,52}$ abgesehen- Homogenitätsbereiche mit variablem Sauerstoffgehalt. $\text{PuO}_{1,61}$ zersetzt sich peritektisch bei etwa 1453 K. Die genauen Verläufe der Liquidus- und Soliduslinien sind in weiten Bereichen noch unklar.

Am-O

Americium bildet drei Oxide der Zusammensetzungen AmO , Am_2O_3 sowie AmO_2 . Am_2O_3 existiert in einer hexagonalen La_2O_3 β -Struktur und einer kubischen Mn_2O_3 α -Struktur. Über die Phasenbeziehungen im System Americium-Sauerstoff gibt es keine Informationen.

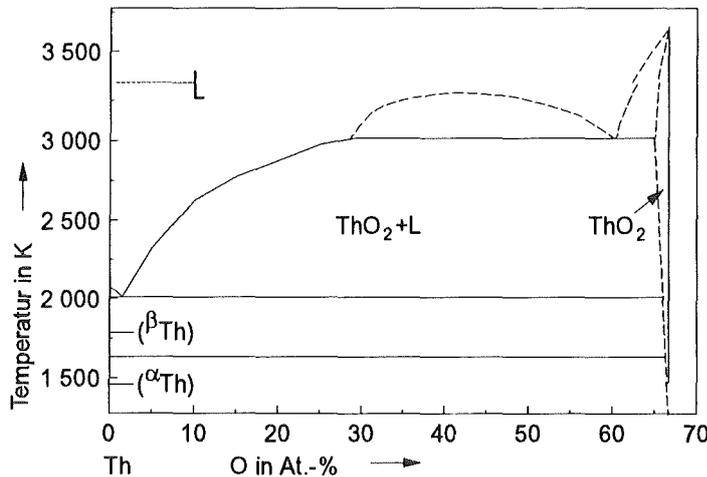


Abb. 2-8: System Th-O nach /Mas90/

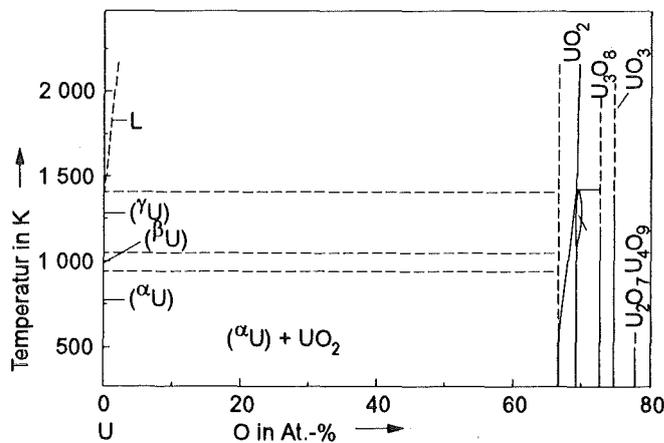


Abb. 2-9: System U-O nach /Mas90/

Binäre Oxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Ti-O

Im System Titan-Sauerstoff existieren zahlreiche Oxidphasen folgender Zusammensetzungen: Ti_2O , $\gamma-TiO$, Ti_3O_2 , $\beta-TiO$, $\alpha-TiO$, $\beta-Ti_2O_3$, $\alpha-Ti_2O_3$, $\beta-Ti_3O_5$, $\alpha-Ti_3O_5$, $\gamma-Ti_4O_7$, $\beta-Ti_4O_7$, $\alpha-Ti_4O_7$, $\gamma-Ti_5O_9$, $\beta-Ti_6O_{11}$, Ti_7O_{13} , Ti_8O_{15} , Ti_9O_{17} /Mur87/. Das System wird bestimmt durch eine sehr große Löslichkeit von Sauerstoff in $\alpha-Ti$. Die sauerstoffreichste kondensierte Phase ist TiO_2 in Rutil-Struktur. Mit abnehmendem Sauerstoffgehalt tritt eine Reihe von Oxiden mit der allgemeinen Zusammensetzung Ti_nO_{2n-1} auf (Magneli-Phasen). Die relativen Stabilitäten dieser Magneli-Phasen sind bisher unbekannt /Kiv92/. Es liegen zahlreiche Daten zur Thermodynamik des Systems Ti-O vor /Mur87/ /Sly73/ /Jun80/ /Alt84/ /Yok90/ /Oka91/ /Tet89/ /Gra87/ /Kha86/, die die rechnerische Behandlung erlauben.

Zr-O

Zirkon bildet ein Oxid der Zusammensetzung ZrO_{2-x} , welches in drei Modifikationen auftritt /Abr86/ /Mas90/ /Ack77/. α -Zirkon kann große Mengen Sauerstoff lösen (bis zu 35 At.-% Sauerstoff bei 2338 K) /Abr86/. Es existieren keine weiteren Zirkonoxide.

Hf-O

Hafnium bildet -ähnlich wie das System Zirkonium-Sauerstoff- ein Oxid der Zusammensetzung HfO_2 , welches in einer monoklinen Raumtemperaturmodifikation vorkommt und bei höheren Temperaturen über die tetragonale Modifikation in die kubische übergeht /Kor75/ /Mas90/ /Vas80/. Hafnium ist in der Lage, große Mengen von Sauerstoff lösen zu können (bis zu 22 At.-% bei 2473 K). Abb. 2-10 zeigt das Phasendiagramm Hafnium-Sauerstoff nach /Mas90/, wobei die Phasengrenzen im Liquidusbereich noch nicht endgültig geklärt sind.

V-O

Vanadium bildet zahlreiche Oxide und ist in der Bildung von Magneli-Phasen dem System Titan-Sauerstoff sehr ähnlich /Mas90/ /Blo83/ /Mat88/. Das System Vanadium-Sauerstoff ist durch ausgeprägte Randlöslichkeiten auf der vanadium-reichen Seite gekennzeichnet. Die genauen Verläufe der Liquiduslinien sind weitgehend unbekannt, dennoch konnte von Massalski /Mas90/ ein Phasendiagramm Vanadium-Sauerstoff aufgestellt werden, das in Abb. 2-11 gezeigt wird.

Nb-O

Im System Niob-Sauerstoff treten drei Oxide folgender Zusammensetzungen auf: NbO , NbO_2 sowie Nb_2O_5 /Mat88/ /Mas90/. NbO ist das höchstschmelzende Oxid und schmilzt bei etwa 2218 K. Niob kann bis zu 9 At.-% Sauerstoff bei 2188 K lösen.

Ta-O

Im System Tantal-Sauerstoff tritt nur ein Oxid der Zusammensetzung Ta_2O_5 auf /Jeh72/. Die Randlöslichkeit von Sauerstoff in Tantal beträgt 3 At.-% Sauerstoff bei 1373 K und steigt an bis auf 5,7 At.-% Sauerstoff bei 2153 K.

Cr-O

Im System Chrom-Kohlenstoff existieren mehrere Oxide folgender Zusammensetzungen: Cr_3O_4 , Cr_2O_3 , CrO_2 , Cr_5O_{12} , Cr_6O_{15} sowie CrO_3 /Mas90/ /Tok91/ /Blo83/. Chrom zeigt nur sehr geringe Löslichkeiten für Sauerstoff. In Abb. 2-12 ist ein Ausschnitt aus dem Phasendiagramm Chrom-Sauerstoff dargestellt, der experimentell zuverlässig abgesichert ist /Blo83/.

Mo-O

Molybdän bildet zwei Oxide der Zusammensetzungen MoO_3 (Schmelzpunkt 1073 K) und MoO_2 (Schmelzpunkt bei etwa 2873 K) /Mas90/ /Kle79/. Weiterhin existieren noch einige intermediäre Phasen, deren Zusammensetzungen sich zwischen $MoO_{1,75}$ und $MoO_{1,92}$ bewegen. Die Verläufe der Liquiduslinien sind weitgehend unbekannt.

W-O

Wolfram bildet zwei Oxide der Zusammensetzungen WO_2 und WO_3 sowie dazwischen zwei Serien von Oxiden, die mit den allgemeinen Formeln W_nO_{3n-1} und W_nO_{3n-2} erfaßt werden können /Mas90/ /Sal84/.

Mn-O

Mangan bildet zwei Oxide der Zusammensetzungen MnO sowie Mn_3O_4 , wobei das zuletzt genannte Oxid in zwei Modifikationen auftritt /Mas90/ /Qiy89/. MnO tritt in NaCl-Struktur auf und besitzt einen deutlichen Homogenitätsbereich. Die Löslichkeit von Sauerstoff in Mangan ist äußerst gering. Abb. 2-13 zeigt das Phasendiagramm Mangan-Sauerstoff nach /Mas90/, wobei sämtliche Kurvenverläufe als hinreichend gesichert anzusehen sind.

Tc-O

Über das System Technetium-Sauerstoff gibt es nur wenige Untersuchungen. Bekannt sind zwei Oxide der Zusammensetzungen TcO_2 und Tc_2O_7 /Mas90/. Die Informationen reichen nicht aus, um ein Phasendiagramm zu erstellen.

Re-O

Auch für das System Rhenium-Sauerstoff gibt es außer der Existenz einiger Oxidphasen keine weiteren Hinweise über die Phasenbeziehungen. Folgende Oxide wurden von Stuve und Ferrante /Stu76/ im Hinblick auf ihre thermodynamischen Eigenschaften charakterisiert: ReO_2 , Re_2O_5 , ReO_3 , Re_2O_7 . Da jedoch über die Verläufe der Liquiduslinien sowie über Randlöslichkeiten keine Informationen vorliegen, kann an dieser Stelle kein Phasendiagramm aufgestellt werden.

Fe-O

Im System Eisen-Sauerstoff liegen mehrere Oxidphasen folgender Zusammensetzungen vor: α - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Wüstit (Sauerstoffgehalt zwischen 51,2 und 54,6 At.-%) /Wri91/. Die Randlöslichkeit von Sauerstoff in Eisen ist sehr gering. Abb. 2-14 zeigt das Phasendiagramm Eisen-Sauerstoff, welches von zahlreichen Autoren /Now89/ /Val89/ /Goe80/ /Tok91/ /One87/ /Tet87/ zuverlässig charakterisiert wurde.

Ru-O

Das System Ruthenium-Sauerstoff ist nur unzureichend untersucht. /Mas90/ berichtet, daß Ruthenium ein Oxid der Zusammensetzung RuO_2 bildet, welches eine tetragonale Struktur besitzt. Weitere Informationen liegen derzeit nicht vor.

Os-O

Auch im System Osmium-Sauerstoff liegen außer Informationen über das Vorhandensein von zwei Oxiden der Zusammensetzungen OsO_2 sowie OsO_4 keine weiteren Untersuchungen vor /Mas90/.

Co-O

Cobalt bildet Oxide folgender Zusammensetzungen: CoO (NaCl-Struktur), Co_3O_4 (AlMgO_4 -Struktur) sowie Co_2O_3 /Jac85/ /Mas90/ /Nar85/. Die Löslichkeit von Sauerstoff in Cobalt ist äußerst gering. Über den Verlauf der Liquiduslinie im Phasendiagramm liegen keine präzisen Angaben vor.

Rh-O

Im System Rhodium-Sauerstoff gibt es nur wenige Untersuchungen. Die bisher bekannten Oxide haben folgende Zusammensetzungen: α - Rh_2O_3 , β - Rh_2O_3 und RhO_2 /Mas90/. Informationen über Randlöslichkeiten und weitere Phasenbeziehungen im System Rhodium-Sauerstoff liegen derzeit nicht vor.

Ir-O

Iridium bildet ein Oxid der Zusammensetzung IrO_2 mit Rutil-Struktur /Mas90/. Informationen über die Phasenbeziehungen im System Iridium-Sauerstoff liegen derzeit nicht vor.

Ni-O

Im System Nickel-Sauerstoff liegen Oxide folgender Zusammensetzungen vor: NiO , Ni_3O_4 , Ni_2O_3 sowie NiO_2 /Mas90/. Phasenbeziehungen wurden jedoch nur im Teilsystem Ni-NiO untersucht. Die Sauerstofflöslichkeit von Nickel ist äußerst gering.

Pd-O

Im System Palladium-Sauerstoff existieren zwei Oxide der Zusammensetzungen PdO und PdO_2 . Über die Phasenbeziehungen liegen keine weiteren Informationen vor /Mas90/.

Pt-O

Über die Phasenbeziehungen im System Platin-Sauerstoff ist recht wenig bekannt. Nach /Mas90/ sollen drei Oxide folgender Zusammensetzungen bestehen: PtO , Pt_3O_4 und PtO_2 . Die vorliegenden Informationen reichen nicht aus, um ein Phasendiagramm aufzustellen.

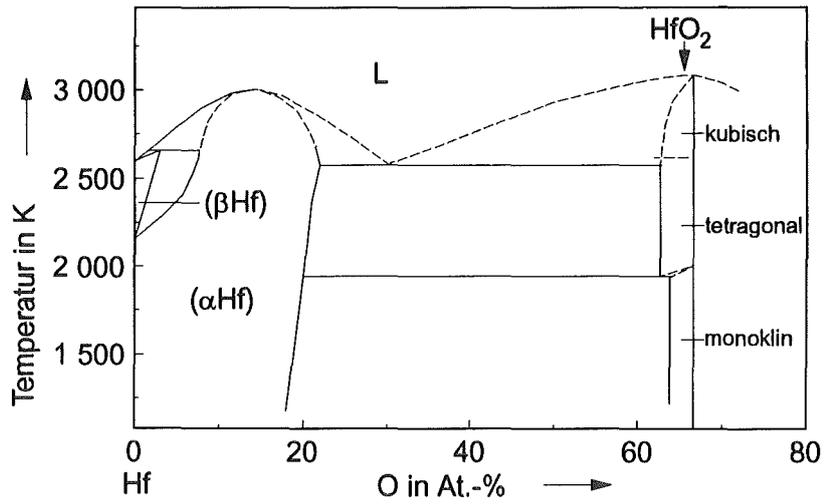


Abb. 2-10: System Hf-O nach /Mas90/

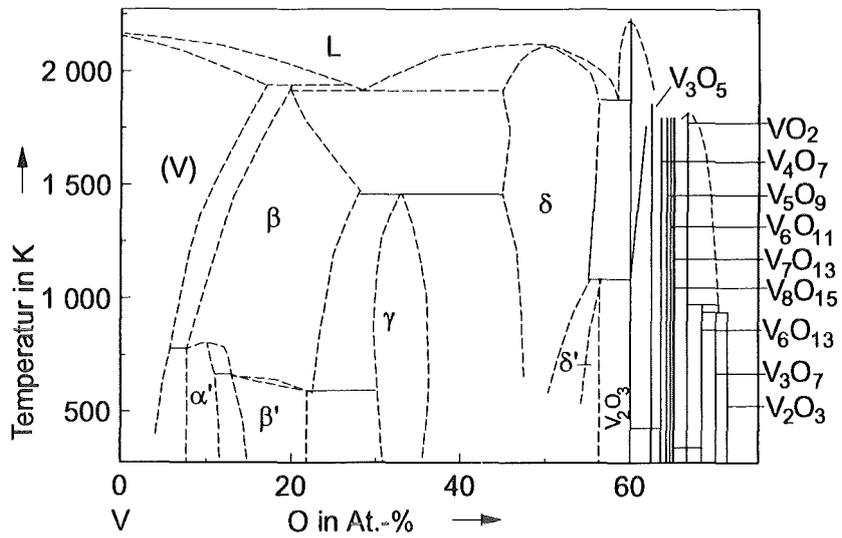


Abb. 2-11: System V-O nach /Mas90/

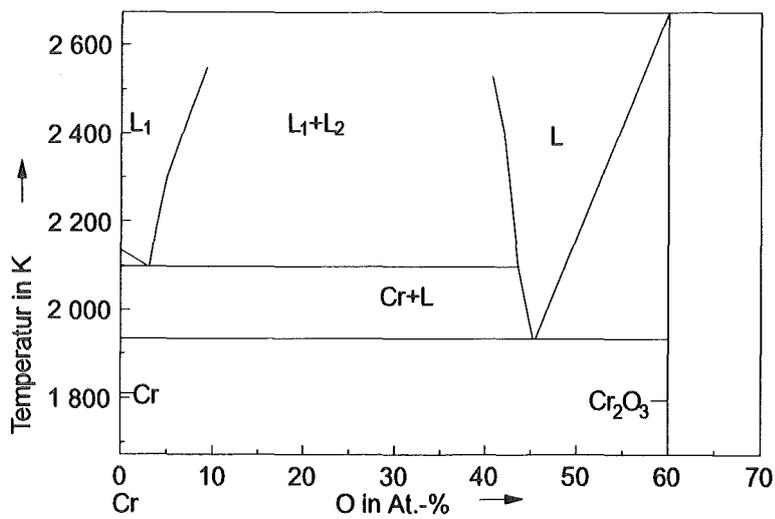


Abb. 2-12: System Cr-O nach /Mas90/

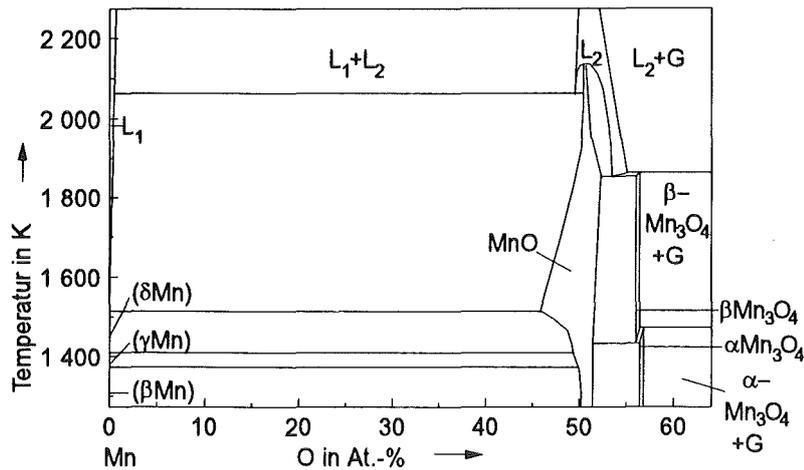


Abb. 2-13: System Mn-O nach /Mas90/

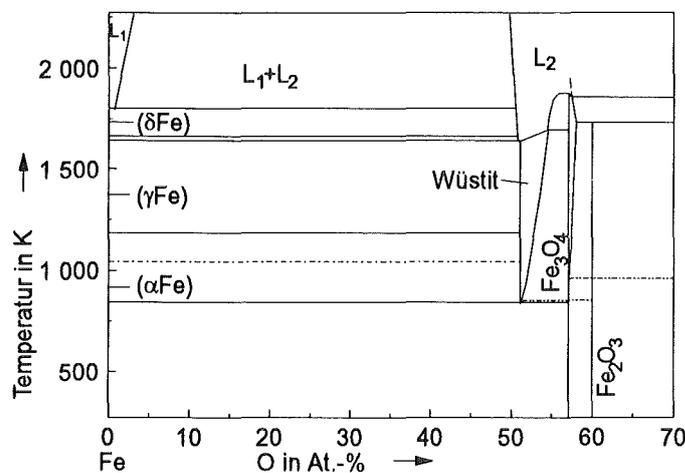


Abb. 2-14: System Fe-O nach /Mas90/

Binäre Oxidsysteme des Si, Al, Be, B

Si-O

Im System Silizium-Sauerstoff existiert ein Oxid der Zusammensetzung SiO_2 in mehreren Modifikationen. SiO_2 geht bei 847 K von der Tiefquarz- in die Hochquarzmodifikation und bei 1143 K von der Hochquarz- in die Tridymit-Modifikation über. Oberhalb von 1743 K bildet sich dann schließlich Cristobalit /Mas90/. Neueste Untersuchungen von Hallstedt /Hal92/ führen zu einem berechneten Phasendiagramm des Systems Silizium-Sauerstoff, welches in Abb. 2-15 dargestellt ist. Frühere experimentelle Untersuchungen von /Ono90/ wurden in die Berechnung einbezogen und führen zu einem zuverlässigen Temperatur-Konzentrationschnitt.

Al-O

Im System Aluminium-Sauerstoff existiert ein Oxid der Zusammensetzung Al_2O_3 mit hexagonaler Kristallstruktur, welches bei 2327 K kongruent schmilzt. Aluminium kann bis zu 0,1 At.-% Sauerstoff bei 2319 K im Gitter lösen. Die Phasenbeziehungen im System Aluminium-Sauerstoff wurden von mehreren Autoren untersucht, die zu übereinstimmenden Ergebnissen kommen /Jon91/ /Wri85/

/Coo90/. Abb. 2-16 zeigt das berechnete Phasendiagramm Aluminium-Sauerstoff nach /Jon91/, welches auf gesicherten experimentellen Untersuchungen beruht /Wri85/.

Be-O

Im System Beryllium-Sauerstoff existiert ein Oxid der Zusammensetzung BeO , welches sich bei 2378 K von der α - in die β -Struktur umwandelt /Wri85b/. Die Löslichkeit von Sauerstoff in Beryllium ist äußerst gering. Abb. 2-17 zeigt beryllium-reiche Seite des Phasendiagramms Beryllium-Sauerstoff nach /Mas90/, wobei die genauen Kurvenverläufe oberhalb des Solidusbereiches weitgehend unbekannt sind.

B-O

Bor bildet zwei Oxide der Zusammensetzung B_{13}O_2 und $\alpha\text{-B}_2\text{O}_3$ /Mas90/. Bei hohen Drucken existiert noch eine β -Modifikation des B_2O_3 . Ein Phasendiagramm Bor-Sauerstoff kann aufgrund mangelnder Informationen über die Phasenbeziehungen nicht aufgestellt werden; in Abb. 2-18 ist jedoch ein Temperatur-Druck-Diagramm des Oxids B_2O_3 verfügbar, welches sehr bedeutsam für den Praktiker ist.

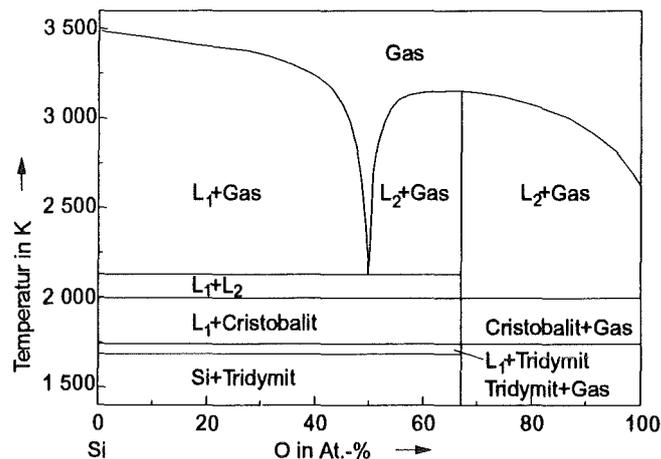


Abb. 2-15: Berechnetes System Si-O nach /Hal92/

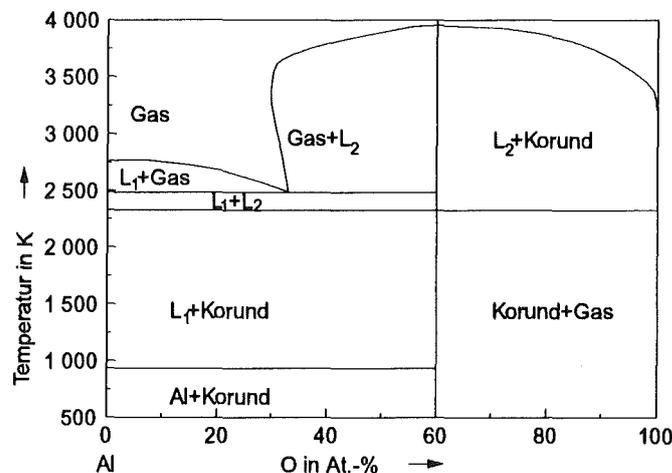


Abb. 2-16: Berechnetes System Al-O nach /Jon91/

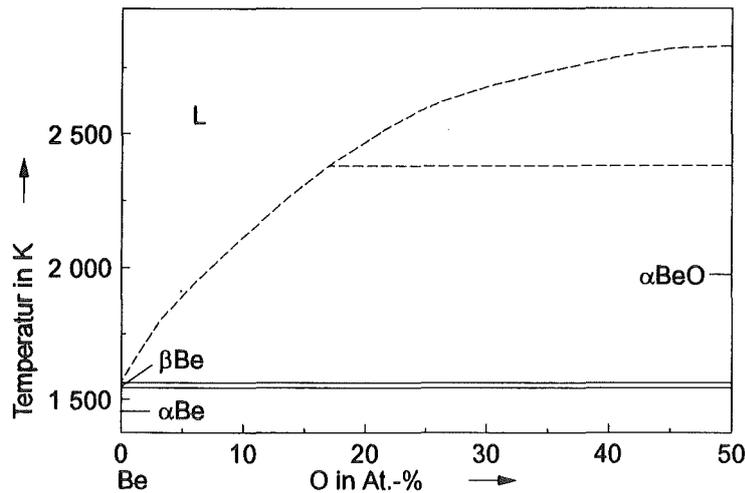
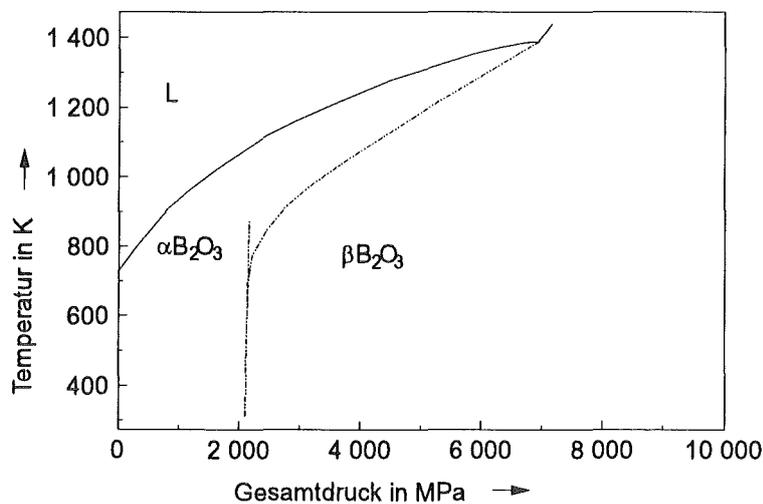


Abb. 2-17: System Be-O nach /Mas90/

Abb. 2-18: Druck-Temperatur-Diagramm des B_2O_3 nach /Mas90/

2.1.4 Binäre Boridsysteme

Binäre Boridsysteme der Seltenen Erden

Sc-B, Y-B, La-B

Scandium bildet zwei Boride der Zusammensetzungen ScB_2 (hexagonaler AlB_2 -Typ) sowie ScB_{12} , welches in seiner Struktur dem kubischen UB_{12} ähnelt /Mas90/. Bor kann bis zu 2 At.-% Scandium bei einer Temperatur von 2273 K lösen, die Löslichkeit von Bor in Scandium hingegen ist vernachlässigbar klein. Abb. 2-19 zeigt das Phasendiagramm Scandium-Bor, welches aufgrund der verfügbaren Informationen von /Mas90/ zuverlässig abgesichert ist.

Yttrium bildet neben den Boriden YB_2 und YB_{12} noch weitere Boride der Zusammensetzungen YB_4 , YB_6 und YB_{66} /Mas90/. Die gegenseitigen Randlöslichkeiten im System Yttrium-Bor sind äußerst gering.

Im System Lanthan-Bor existieren zwei Boride der Zusammensetzung LaB_6 (kubisch) sowie LaB_4 (tetragonal) /Mas90/. LaB_6 hat mit 2988 K einen sehr hohen Schmelzpunkt und vermutlich auch einen schmalen Homogenitätsbereich. Die gegenseitigen Randlöslichkeiten von Lanthan und Bor sind sehr gering.

Ce-B, Pr-B, Nd-B

Das System Cer-Bor ist im Aufbau dem System Lanthan-Bor sehr ähnlich. Es existieren zwei Boride der Zusammensetzungen CeB_4 und CeB_6 , wobei CeB_6 einen schmalen Homogenitätsbereich aufweist /Mas90/. Abb. 2-20 zeigt das Phasendiagramm Cer-Bor, das im Solidusbereich zuverlässig abgesichert ist.

Auch im System Praseodym-Bor treten die Boride PrB_4 und PrB_6 analog zum System Cer-Bor auf /Mas90/. In beiden Systemen sind die gegenseitigen Randlöslichkeiten sehr gering. Die genauen Verläufe der Liquiduslinien sind weitgehend unklar.

Im System Neodym-Bor existieren neben den Boriden NdB_4 und NdB_6 die Verbindungen Nd_2B_5 (Strukturtyp Sm_2B_5) sowie NdB_{66} (Strukturtyp ThB_{66}). NdB_6 ist hier die Verbindung mit dem höchsten Schmelzpunkt und besitzt einen schmalen Homogenitätsbereich. Die gegenseitigen Randlöslichkeiten von Neodym und Bor sind sehr gering.

Pm-B, Sm-B, Eu-B

Man nimmt an, daß Promethium analog zum System Neodym-Bor die folgenden Boride bildet: Pm_2B_5 , PmB_4 , PmB_6 , PmB_{66} /Mas90/. Weitere gesicherte Informationen gibt es jedoch zu diesem System nicht.

Im System Samarium-Bor existieren Boride der Zusammensetzungen Sm_2B_5 , SmB_4 , SmB_6 sowie SmB_{66} . SmB_6 kristallisiert in kubischer CaB_6 -Struktur und hat einen deutlichen Homogenitätsbereich /Mas90/. Die gegenseitigen Randlöslichkeiten von Samarium und Bor sind gering.

Europium bildet nur ein Borid mit der Zusammensetzung EuB_6 , welches ebenfalls in CaB_6 -Struktur kristallisiert und einen Homogenitätsbereich hat /Mas90/.

Gd-B, Tb-B, Dy-B

Gadolinium bildet Boride der Zusammensetzungen Gd_2B_5 , GdB_4 , GdB_6 und GdB_{66} , wobei GdB_4 mit 2923 K den höchsten Schmelzpunkt hat. Bis auf GdB_6 , welches einen Homogenitätsbereich aufweist, liegen alle Boride stöchiometrisch vor /Mas90/. Bis auf den Verlauf der Liquiduskurve sind alle anderen Phasenfeldgrenzen zuverlässig charakterisiert.

Im System Terbium-Sauerstoff existieren folgende Boride: TbB_2 , TbB_4 , TbB_6 , TbB_{12} und TbB_{66} . TbB_6 hat vermutlich, wie die entsprechenden Boride der anderen Seltenen Erden, einen schmalen Homogenitätsbereich /Mas90/.

Das System Dysprosium-Sauerstoff ähnelt dem System Terbium-Sauerstoff im Aufbau sehr und bildet die analogen Boride DyB_{12} , DyB_4 , DyB_6 , DyB_2 und DyB_{66} /Mas90/.

Ho-B, Er-B, Tm-B

Das System Holmium-Bor ist ebenfalls den Systemen Dysprosium-Bor und Terbium-Bor sehr ähnlich. Es werden folgende Boride gebildet: HoB_2 , HoB_4 , HoB_6 , HoB_{12} sowie HoB_{66} . HoB_6 hat einen

schmalen Homogenitätsbereich; die gegenseitigen Randlöslichkeiten von Holmium und Bor sind sehr gering /Mas90/. Bei höheren Temperaturen liegen im Bereich der flüssigen Phase keine experimentellen Untersuchungen vor.

Im System Erbium-Bor existieren Boride folgender Zusammensetzungen: ErB_2 , ErB_4 , ErB_{12} und ErB_{66} /Mas90/. Alle Verbindungen treten stöchiometrisch auf, die gegenseitigen Randlöslichkeiten von Erbium und Bor sind gering.

Das System Thulium-Bor ist dem System Erbium-Bor sehr ähnlich und bildet die analogen Boride /Mas90/. Die gegenseitigen Randlöslichkeiten von Thulium und Bor sind ebenfalls gering.

Yb-B, Lu-B

Ytterbium bildet ein Borid der Zusammensetzung YbB_{66} mit schmalen Homogenitätsbereich sowie die stöchiometrisch auftretenden Boride YbB_2 , YbB_4 , YbB_{12} und YbB_{66} /Mas90/. Die gegenseitigen Randlöslichkeiten von Ytterbium und Bor sind sehr gering.

Das System Luthetium-Bor ist dem System Ytterbium-Bor sehr ähnlich und bildet die analogen Boride LuB_2 , LuB_4 , LuB_{12} sowie LuB_{66} /Mas90/. Der genaue Verlauf der Liquiduskurve ist bislang unklar.

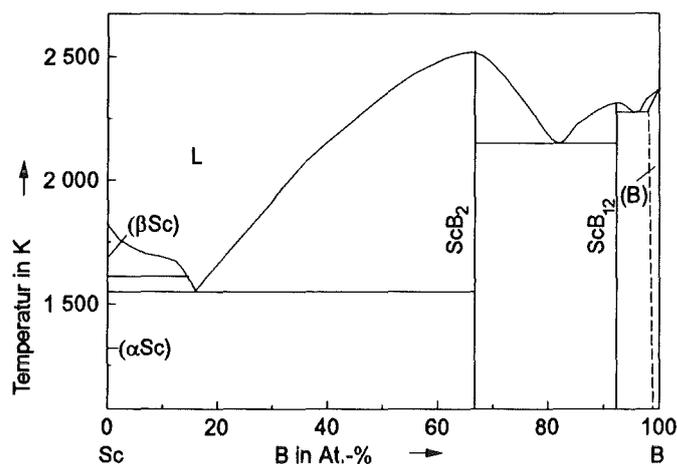


Abb. 2-19: System Sc-B nach /Mas90/

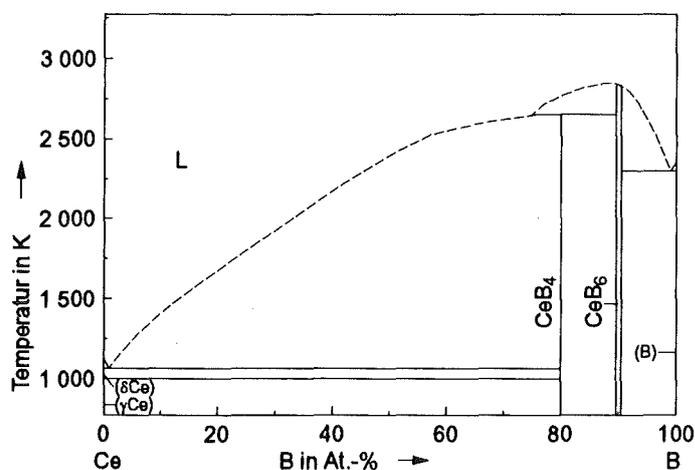


Abb. 2-20: System Ce-B nach /Mas90/

Binäre Boridsysteme der Actiniden

Th-B, Pa-B, U-B

Thorium bildet drei Boride der Zusammensetzungen ThB_4 , ThB_6 und ThB_{66} /Mas90/. Die gegenseitigen Randlöslichkeiten von Thorium und Bor sind äußerst gering. Abb. 2-21 zeigt das Phasendiagramm des Systems Thorium-Bor, welches insbesondere auf der thoriumreichen Seite bislang nur unzureichend charakterisiert ist.

Das System Protactinium-Bor ist bisher experimentell nicht untersucht worden. Man nimmt jedoch an, daß sich ähnliche Phasen wie im System Gadolinium-Bor bilden (PaB_2 , PaB_4 , PaB_6 und PaB_{66}) /Mas90/.

Im System Uran-Bor existieren drei stöchiometrische Boride der Zusammensetzungen UB_{12} , UB_4 und UB_2 /Mas90/. Die gegenseitigen Löslichkeiten von Uran und Bor sind sehr gering.

Np-B, Pu-B, Am-B

Neptunium bildet mehrere Boride der Zusammensetzungen NpB_2 , NpB_4 , NpB_6 , NpB_{12} und NpB_{66} /Mas90/, die keine Homogenitätsbereiche haben. Die gegenseitigen Löslichkeiten von Neptunium und Bor sind sehr gering.

Das System Plutonium-Bor ist dem System Neptunium-Bor sehr ähnlich; Plutonium bildet die entsprechenden Boride analoger Zusammensetzung /Mas90/.

Im System Americium-Bor gibt es keine experimentellen Untersuchungen. Es kann daher nur ein Vorschlag für das Phasendiagramm Americium-Bor /Mas90/ gemacht werden, der auf der Ähnlichkeit mit dem System Thorium-Bor basiert.

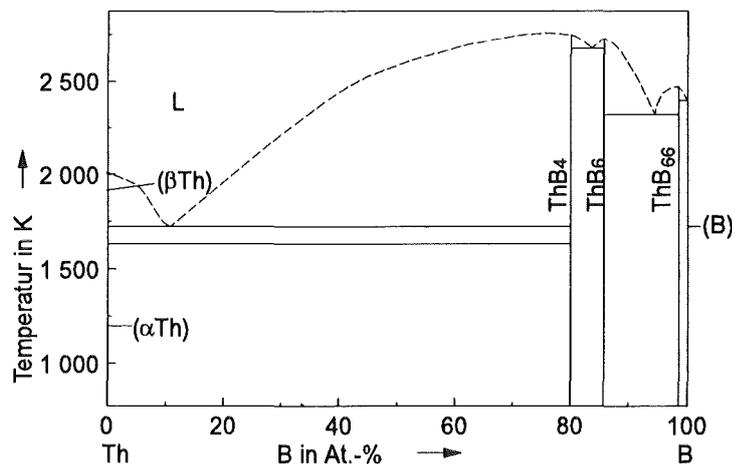


Abb. 2-21: System Th-B nach /Mas90/

Binäre Boridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Ti-B, Zr-B, Hf-B

Titan bildet Boride der Zusammensetzungen TiB , Ti_3B_4 und TiB_2 /Mas90/ /Yur79/. TiB und TiB_2 haben schmale Homogenitätsbereiche. Die gegenseitigen Löslichkeiten von Ti und Bor sind äußerst gering.

Zirkon bildet ein Borid der Zusammensetzung ZrB_2 mit geringem Homogenitätsbereich /Mas90/ /Rog88/. Massalski /Mas90/ berichtet von einem zweiten Borid der Zusammensetzung ZrB_{12} , dessen Existenzbereich aber noch ungeklärt ist.

Im System Hafnium-Bor existieren zwei Boride der Zusammensetzungen HfB und HfB_2 , die jeweils einen schmalen Homogenitätsbereich haben /Mas90/. Hafnium ist in der Lage, bei 2153 K bis zu 2 At.-% Bor im Gitter lösen zu können. Im System Hf-B existieren aufgrund des hohen Schmelzpunktes von HfB_2 und den damit verbundenen Problemen bei der Auswahl des Tiegelmaterials nur sehr wenige experimentelle Untersuchungen.

V-B, Nb-B, Ta-B

Vanadium bildet Boride der Zusammensetzungen VB_2 , V_2B_3 , V_3B_4 , V_5B_6 , VB und V_3B_2 /Mas90/, welche alle stöchiometrisch vorliegen. Die gegenseitigen Randlöslichkeiten von Vanadium und Bor sind äußerst gering. Abb. 2-22 zeigt eine Darstellung des Phasendiagramms Vanadium-Bor nach /Mas90/.

Im System Niob-Bor existieren Boride folgender Zusammensetzungen: NbB_2 , Nb_3B_4 , Nb_5B_6 , NbB , Nb_3B_2 /Mas90/. Niob kann bei 1873 K bis zu 2 At.-% Bor im Gitter lösen. Der Verlauf der Liquiduslinie auf der bor-reichen Seite des Phasendiagramms ist bislang nicht eindeutig geklärt.

Das System Tantal-Bor wurde von /Rez87/ experimentell untersucht. Es existieren mehrere Tantalboride (TaB_2 , Ta_3B_4 , TaB , Ta_3B_2 , Ta_2B), die teilweise ausgeprägte Homogenitätsbereiche besitzen.

Cr-B, Mo-B, W-B

Chrom bildet mehrere Boride in stöchiometrischen Zusammensetzungen /Mas90/. Die gegenseitigen Randlöslichkeiten betragen max. 1 At.-% Bor in Chrom bei 1903 K sowie max. 2 At.-% Chrom im Borgitter bei 2103 K. Den höchsten Schmelzpunkt in diesem System hat CrB_2 mit 2473 K. Abb. 2-23 zeigt das Phasendiagramm Chrom-Bor, welches von /Rez87/ aufgrund experimenteller Befunde berechnet wurde und somit als gesichert bezeichnet werden kann.

Molybdän bildet mehrere Boride mit deutlichen Homogenitätsbereichen /Mas90/. Außerdem existieren deutliche gegenseitige Randlöslichkeiten in diesem System. Die gebildeten Boride haben folgende Zusammensetzungen: Mo_2B , MoB , MoB_2 , Mo_2B_5 , MoB_4 .

Das System Wolfram-Bor ist dem System Molybdän-Bor sehr ähnlich und bildet die analogen Boridphasen /Mas90/.

Mn-B, Tc-B, Re-B

Mangan bildet Boride folgender Zusammensetzung: Mn_4B , Mn_2B , MnB , Mn_3B_4 , MnB_2 , MnB_4 /Mas90/. Alle Boride liegen stöchiometrisch vor. Die gegenseitigen Randlöslichkeiten von Mangan und Bor sind sehr gering. Abb. 2-24 zeigt das auf zuverlässigen Experimenten beruhende Phasendiagramm Mangan-Bor nach /Mas90/.

Im System Technetium-Bor gibt es keine experimentellen Untersuchungen.

Rhenium bildet ein Diborid der Zusammensetzung ReB_2 mit Homogenitätsbereich von 65 bis 78 At.-% Bor /Mas90/. Weiterhin liegen noch zwei Boride der Zusammensetzungen Re_7B_3 und Re_3B vor, die sehr schmale Homogenitätsbereiche haben.

Fe-B, Ru-B, Os-B

Im System Eisen-Bor existieren zwei Boride der Zusammensetzungen Fe_2B und FeB /Mas90/. Die Löslichkeit von Eisen in Bor beträgt bis zu 2,5 At.-% Eisen bei 1773 K. Abb. 2-25 zeigt das Phasendiagramm Eisen-Bor, das von unterschiedlichen Autoren zuverlässig charakterisiert wurde /Yuk89/ /Ays90/ Coc84/ /Fog80/ /Dre91/ /Kal84/.

Ruthenium bildet ein hexagonales Monoborid der Zusammensetzung RuB mit Homogenitätsbereich und zwei weitere Boride mit der Zusammensetzung Ru_2B_3 bzw. RuB_2 /Mas90/. Ruthenium kann bis zu 2 At.-% Bor bei 1933 K im Gitter lösen.

Im System Osmium-Bor gibt es keine experimentellen Untersuchungen.

Co-B, Rh-B, Ir-B

Im System Bor-Cobalt existieren drei Boride mit den Zusammensetzungen Co_3B , Co_2B und CoB /Mas90/. Die gegenseitigen Randlöslichkeiten von Cobalt und Bor sind sehr gering.

Rhodium bildet ein überstöchiometrisches Borid mit der Zusammensetzung $\text{RhB}_{1,1}$ /Mas90/ und ein weiteres Borid mit der Zusammensetzung Rh_7B_3 . Die Verläufe der Liquiduslinien sind weitgehend unbekannt.

Die Phasenbeziehungen im System Iridium-Bor sind weitgehend unklar. Ein Phasendiagramm konnte daher nicht erstellt werden.

Ni-B, Pd-B, Pt-B

Nickel bildet fünf intermetallische Verbindungen mit Bor, die alle auf der nickel-reichen Seite des Phasendiagramms liegen (Abb. 2-26). Das Phasendiagramm beruht nach /Mas90/ auf gesicherten experimentellen Untersuchungen.

Im System Palladium-Bor existieren drei Boride der Zusammensetzungen Pd_{16}B_3 , Pd_3B sowie Pd_5B_2 /Mas90/.

Platin bildet Boride der Zusammensetzungen Pt_3B_2 , Pt_2B und Pt_3B /Mas90/. Auf der platin-reichen Seite des Diagramms existieren geringe Randlöslichkeiten, die jedoch bislang experimentell noch nicht eindeutig abgesichert worden sind.

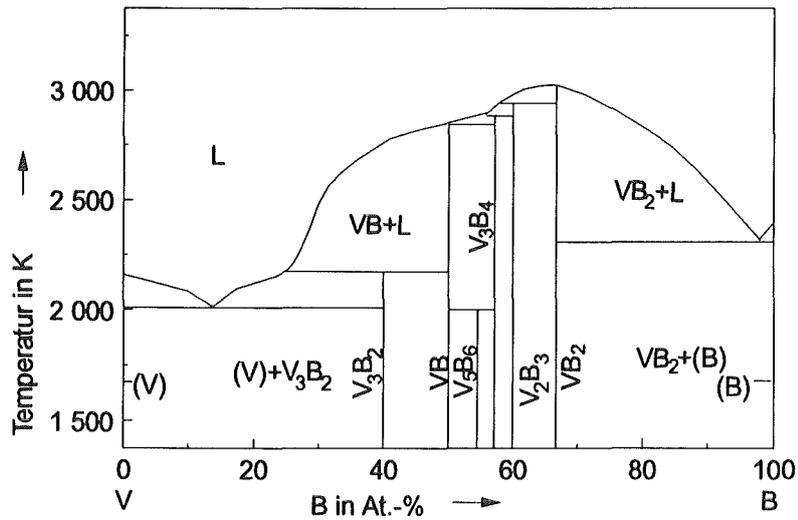


Abb. 2-22: System V-B nach /Mas90/

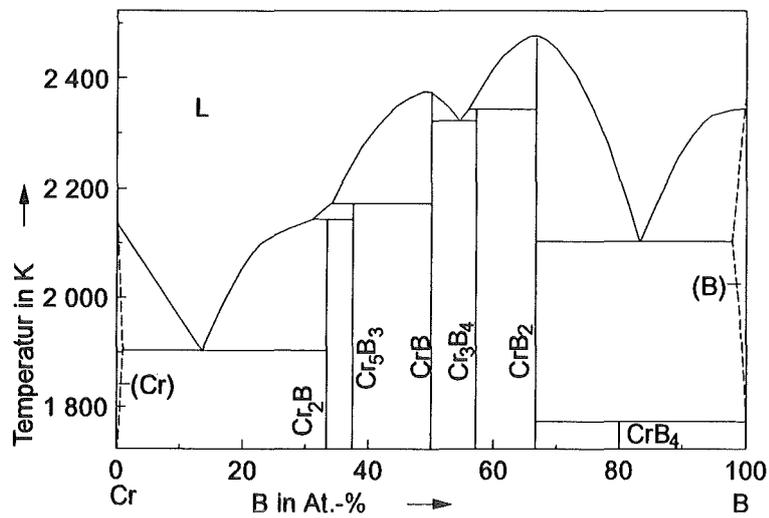


Abb. 2-23: System Cr-B nach /Mas90/

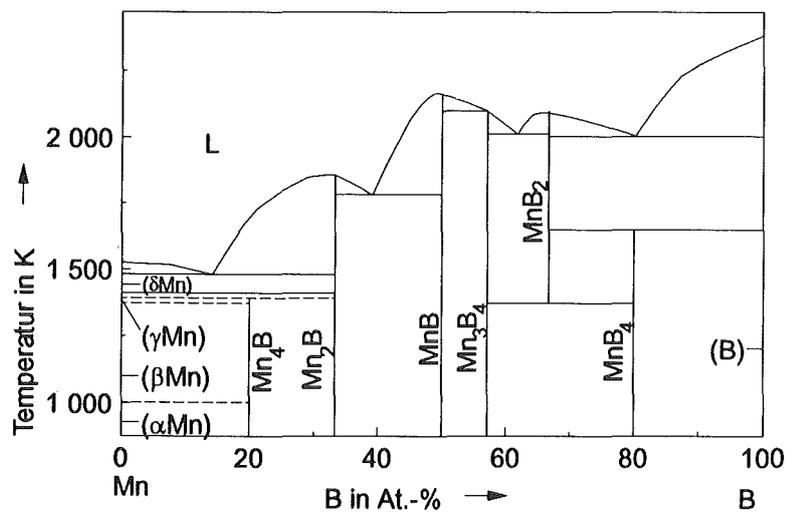


Abb. 2-24: System Mn-B nach /Mas90/

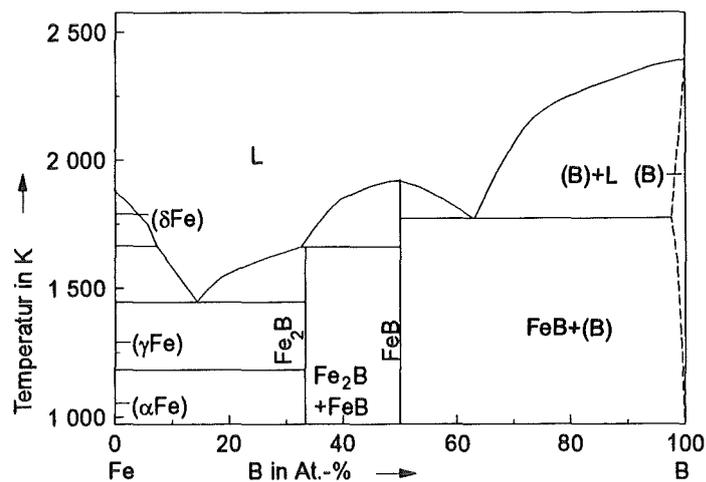


Abb. 2-25: System Fe-B nach /Mas90/

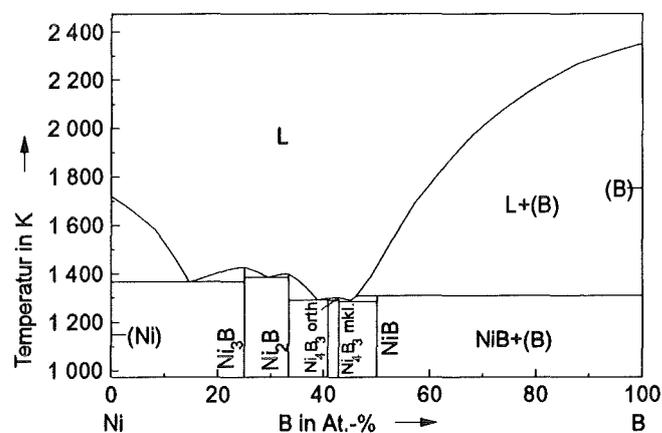


Abb. 2-26: System Ni-B nach /Mas90/

Binäre Boridsysteme des Si, Al, Be

Silizium bildet ein stöchiometrisches Borid der Zusammensetzung SiB_6 sowie wie Boride der Zusammensetzungen SiB_3 und SiB_n mit ausgeprägtem Homogenitätsbereich /Arm81/ /Mas90/. Silizium kann im Gitter bis zu 3 At.-% Bor bei 1658 K lösen. Die Löslichkeit von Silizium in Bor beträgt maximal 3 At.-% bei 2273 K. Unklarheiten existieren noch über die genaue Ausdehnung des Homogenitätsbereiches von SiB_3 sowie über den exakten Verlauf der Liquiduskurve. Abb. 2-27 zeigt das Phasendiagramm Silizium-Bor nach /Arm81/.

Aluminium bildet zwei stöchiometrische Boride der Zusammensetzungen AlB_2 und AlB_{12} /Mas90/. Im Temperaturbereich zwischen 1933 und 2123 K wird zusätzlich AlB_{10} gebildet. Die gegenseitigen Randlöslichkeiten von Aluminium und Bor sind äußerst gering. Abb. 2-28 zeigt das Phasendiagramm Aluminium-Bor nach /Mas90/, welches auf gesicherten experimentellen Daten beruht.

Im System Beryllium-Bor treten mehrere stöchiometrische Boride folgender Zusammensetzungen auf: BeB_{12} , BeB_6 , BeB_4 , BeB_2 , Be_4B /Mas90/. Auffällig ist hier, daß das hexagonale BeB_2 in einer Zusammensetzung auftritt, die verschoben ist in Richtung BeB_3 . Die gegenseitigen Randlöslichkeiten von Beryllium und Bor sind sehr gering.

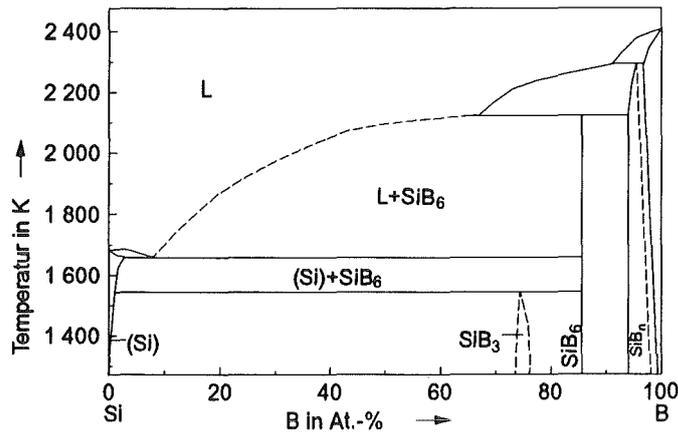


Abb. 2-27: System Si-B nach /Arm81/

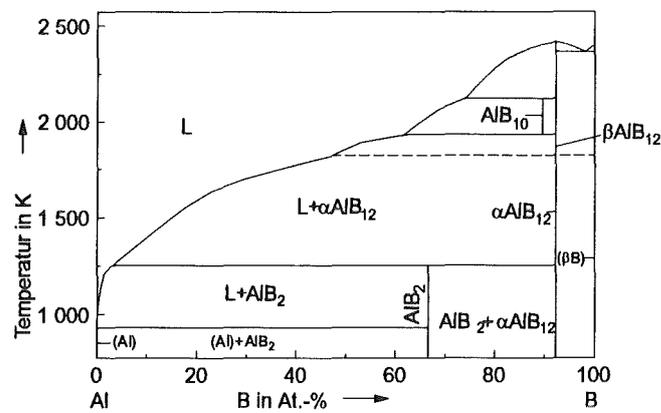


Abb. 2-28: System Al-B nach /Mas90/

2.1.5 Binäre Metallsysteme

Die binären Metallsysteme lassen sich in drei Gruppen unterteilen: eutektische Systeme, Systeme mit ausgedehnter Löslichkeit im festen Zustand und Systeme mit stabilen intermetallischen Phasen /Hol84/.

Beispiele für eutektische Systeme sind die Kombinationen Seltene Erden-Übergangsmetall der 4., 5. und 6. Gruppe; hier werden im festen Zustand keine Verbindungen gebildet, im flüssigen Zustand sind die Elemente jedoch häufig vollständig mischbar.

Ausgedehnte Löslichkeiten im festen Zustand beruhen auf ähnliche Atomradien der beteiligten Elemente sowie isotypen Kristallstrukturen. Die Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Gruppe sind in weiten Bereichen mischbar und sollen hier als Vertreter der Systeme mit ausgedehnten Löslichkeiten im festen Zustand genannt werden.

Intermetallische Phasen treten auf bei Kombinationen von Elementen, deren d-Schale noch nicht zur Hälfte aufgefüllt ist, mit Elementen, deren d-Schale über die Hälfte ausgefüllt ist.

Über den Aufbau von binären Metallsystemen gibt es zahlreiche Untersuchungen /Han58/ /Eil65/ /Shu69/ /Pea58/ /Pea67/, so daß an dieser Stelle nicht weiter auf Einzelsysteme eingegangen wird.

Generelle Aussagen über den Aufbau binärer Metall-Nichtmetall-Systeme

Über den Aufbau von binären Metall-Nichtmetallsystemen gibt es zahlreiche Literaturveröffentlichungen, die dazu beigetragen haben, die Phasenverhältnisse zu klären. Meist existieren in den binären Systemen eine oder mehrere Verbindungen, die entweder stöchiometrisch oder mit ausgeprägten Stöchiometriebreiten vorliegen und oft höhere Stabilitäten aufweisen als die Randelemente des Systems. Die Verbindungen haben auch meist sehr hohe Schmelzpunkte. Die Randlöslichkeiten sind bei Metall-Nichtmetallsystemen meist sehr gering, da Metalle und Nichtmetalle durch sehr unterschiedliche Eigenschaften (Bsp. Atomradien) gekennzeichnet sind. Die Systeme enthalten häufig mehrere Eutektika; ausgedehnte Löslichkeiten im festen Zustand liegen nicht vor.

2.2 Ternäre Systeme

2.2.1 Ternäre Carbidsysteme

Ternäre Carbidsysteme der Seltenen Erden

Über ternäre Carbidsysteme mit zwei Seltenen Erden gibt es bislang nur Untersuchungen im Bereich der Dicarbide /Hol84/. Die Dicarbide bilden eine tetragonale Tieftemperaturmodifikation und eine kubische Hochtemperaturmodifikation. Aufgrund der Isotypie liegen ausgedehnte Mischkristallbereiche vor. Auch für die Sesquicarbide der Seltenen Erden untereinander ist mit ausgedehnten Mischkristallbereichen zu rechnen.

Außer den Mischcarbiden sind innerhalb der Carbidsysteme der Seltenen Erden keine ternären Phasen bekannt.

Ternäre Carbidsysteme der Actiniden

Für die meisten ternären Carbidsysteme der Actiniden liegen keine Untersuchungen vor. Eine Ausnahme bilden hier die Systeme Th-U-C und U-Pu-C, welche recht gut charakterisiert sind. ThC und UC sind vollkommen mischbar /Hol84/, wohingegen U_2C_3 so gut wie kein Thorium lösen kann.

Im System U-Pu-C sind die Monocarbide UC und PuC_{1-x} sowie die Sesquicarbide U_2C_3 und Pu_2C_3 voll mischbar /Hol84/, die Dicarbide UC_2 und PuC_2 bilden kubische Mischkristalle in weiten Bereichen. Ausführlich wird über das System U-Pu-C von Holleck /Hol84/ berichtet, so daß hier auf diese Literaturstelle für weitere Informationen verwiesen sei.

Ternäre Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Zu den ternären Carbidsystemen der Übergangsmetalle existieren ausführliche Untersuchungen von Holleck /Hol84/. Die Carbide der Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Gruppe bilden aufgrund ähnlicher Atomradien und Kristallstrukturen Mischphasen. Ansonsten sind keine ternären Verbindungen in diesen Systemen bekannt. Auch die Carbide der 7. und 8. Übergangsmetallgruppen sind teilweise durch ausgedehnte Löslichkeitsbereiche gekennzeichnet, wobei die Mischphasen häufig nur bei bestimmten Temperaturen existent sind /Hol84/. Zu den ternären Carbidsystemen der Übergangsmetalle liegen zahlreiche zuverlässige Untersuchungen vor, welche innerhalb dieser Arbeit literaturmäßig erfaßt und in den Übersichtskatalog (Kap. 9.1) aufgenommen wurden.

Die ternären Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Gruppe wurden in neueren Arbeiten von vielen Autoren untersucht. In /Gus84/ werden die Untersuchungen von /Hol84/ bezüglich der Systeme Ti-Zr-C, Ti-Hf-C, Ti-V-C, Ti-Nb-C, Zr-Hf-C, Zr-V-C, Zr-Nb-C, Zr-Ta-C sowie Hf-Ta-C bestätigt. Eretenko /Ere86/ /Ere87/ untersuchte die Systeme Cr-Mo-C, Cr-W-C und Cr-Ti-C und ermittelte experimentell isotherme Schnitte bei jeweils 1573 K, in denen keine ternären Phasen auftreten. Die Carbide der Übergangsmetalle zeigen jedoch weite Löslichkeitsbereiche.

Ternäre Carbidsysteme mit Übergangsmetallen der 7. und 8. Gruppe wurden ebenfalls in neueren Veröffentlichungen eingehend untersucht /Hua91/ /Oht89/ /Das86/ /Hua90/ /Fra89/ /Rag85/ /And88/ /Gui88/ /Ips90/ /Jan90/ /Ere89/. Ein Schwerpunkt liegt hier auf den Systemen, die Eisen enthalten und daher technologisch besonders bedeutsam sind.

Ternäre Carbidsysteme des Si, Al, Be

Si-Al-C

Über das System Si-Al-C berichten die Autoren Yokokawa et al. /Yok87/ und Bruno /Bru83/ sowie /Via90/. Es existieren die binären Phasen SiC und Al₄C₃; ternäre Phasen sind in diesem System nicht bekannt.

Al-Be-C

Im System Aluminium-Beryllium-Kohlenstoff gibt es praktisch keine Untersuchungen. Es ist nur bekannt, daß im Teilsystem Aluminium-Beryllium keine stabilen Verbindungen vorkommen, wohingegen in den anderen zwei Teilsystemen Carbide der Zusammensetzungen Al₄C₃ bzw. Be₂C existieren. Hierbei ergaben sich keine Hinweise auf ternäre Phasen. Ein pseudobinärer Schnitt Al₄C₃-Be₂C wurde von Zangvil et al. /Zan79/ berechnet.

Si-Be-C

Safariliev /Saf78/ berichtet, daß im System Si-Be-C das Element Beryllium einen Substitutionsmischkristall in Siliziumcarbid bildet. Eine weitere Überprüfung dieses Verhaltens steht jedoch noch aus. Im Teilsystem Beryllium-Silizium existieren keine stabilen Verbindungen.

Ternäre Carbidsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

In den ternären Carbidsystemen der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen treten vielfach ternäre Komplexcarbide auf. Beispielsweise wurden in den Systemen La-Ni-C, Ce-Ni-C und Pr-Ni-C orthorhombisch kristallisierende Carbide der Zusammensetzung MeNiC₂ (Me=La, Ce, Pr) gefunden /Hol84/. Zusammenfassende Betrachtungen der ternären Carbidsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen wurden schon von Holleck /Hol84/ veröffentlicht, so daß an dieser Stelle nicht weiter auf die entsprechenden Systeme eingegangen wird.

Ternäre Carbidsysteme der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

Die Actiniden bilden mit den Übergangsmetallen und Kohlenstoff zahlreiche Komplexcarbide. Viele isotherme Schnitte ternärer Systeme der genannten Gruppe sind in /Hol84/ ausführlich erläutert.

Neuere Untersuchungen im System Th-Ni-C wurden von Moss und Jeitschko /Mos91/ durchgeführt; auch hier konnten ternäre Komplexcarbide ermittelt werden.

Ternäre Carbidsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden

Die isothermen Schnitte von ternären Carbidsystemen der Seltenen Erden mit Aluminium sind durch das Auftreten ternärer Phasen gekennzeichnet. Beispielsweise treten im System Scandium-Aluminium-Kohlenstoff Phasen der Zusammensetzungen ScAlC_3 (CaTiO₃-Struktur) sowie ScAlC auf /Pet92/. Die Seltenen Erden bilden mit Aluminium eine Reihe von binären Verbindungen, wobei die Phasenbeziehungen in allen Systemen des Typs SE-Al-C insbesondere in der SE-Ecke nur unzureichend untersucht sind. Soweit bekannt ist, bestehen in den Systemen SE-Al-C keine Randlöslichkeiten.

Es ist anzunehmen, daß auch die Systeme der Zusammensetzung Seltene Erden-Silizium-Kohlenstoff ternäre Phasen bilden. Experimentelle Untersuchungen hierzu gibt es derzeit nicht.

Ternäre Carbidsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

Die ternären Carbidsysteme der Übergangsmetalle mit Silizium wurden erst kürzlich von Schuster /Schu92/ systematisch überprüft. Für einige Systeme wurden in der zitierten Arbeit ternäre Phasen der Zusammensetzungen $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{C}_{1-x}$ (Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo) nachgewiesen.

In der Gruppe der ternären Systeme mit der Zusammensetzung Übergangsmetall-Silizium-Kohlenstoff zeigt das System Ti-Si-C eine Besonderheit, da die Löslichkeit von Kohlenstoff in der Phase Ti_5Si_3 besonders ausgeprägt ist /Wak92/. Neueste Berechnungen von Seifert /Sei93/, der isotherme Schnitte im System Ti-Si-C bei 1373 sowie bei 2700 K berechnete, zeigen, daß bei 1373 K und 0,1 MPa Gesamtdruck eine Phase der Zusammensetzung Ti_3Si auftritt, die man bislang für eine Hochdruckphase hielt. Abb. 2-29 zeigt den experimentell ermittelten isothermen Schnitt Ti-Si-C bei 1373 K nach /Rog92/.

Die Systeme V-Si-C, Nb-Si-C und Ta-Si-C haben die Existenz einer ternären Phase sowie die wesentlichen Konodenverläufe gemeinsam. Siliziumcarbid koexistiert in allen drei Fällen mit dem entsprechenden Übergangsmetall-Monocarbide und einer Metall-Disilizid-Phase. Das System Ta-Si-C wurde zuletzt von Schuster /Schu92/ untersucht. Im isothermen Schnitt Ta-Si-C koexistiert hier bei 1273 K $\text{Ta}_5\text{Si}_3\text{C}_{1-x}$ mit TaC, Ta_2C , Ta_2Si , Ta_5Si_3 und TaSi_2 .

In den Systemen W-Si-C, Re-Si-C, Fe-Si-C, Co-Si-C, Ni-Si-C, Ru-Si-C, Os-Si-C, Rh-Si-C, Ir-Si-C, Pd-Si-C und Pt-Si-C existieren keine ternären Phasen /Schu92/. Hier stehen im wesentlichen Metall-Silizide im Gleichgewicht mit Kohlenstoff bzw. Siliziumcarbid.

Die ternären Carbidsysteme der Übergangsmetalle mit Aluminium sind durch die Bildung ternärer Phasen gekennzeichnet. Im System Ti-Al-C existieren drei ternäre Phasen der Zusammensetzungen $\text{Ti}_3\text{AlC}_{1-x}$ (Perowskit-Typ), $\text{Ti}_2\text{AlC}_{1-x}$ (Typ Cr_2AlC) sowie Ti_3AlC_2 (Typ Ti_3SiC_2) /Pie92/. Auch Zirkonium und Hf bilden ternäre Phasen, diese haben jedoch eine aufgefüllte Mn_5Si_3 -Struktur /Sch80/. Weitere stabile, ternäre Phasen der Zusammensetzungen $\text{ZrAl}_3\text{C}_{5-x}$, $\text{Hf}_2\text{Al}_3\text{C}_{5-x}$ sowie Nb_2AlC und Ta_2AlC konnten von Schuster und Nowotny /Schu80/ nachgewiesen werden.

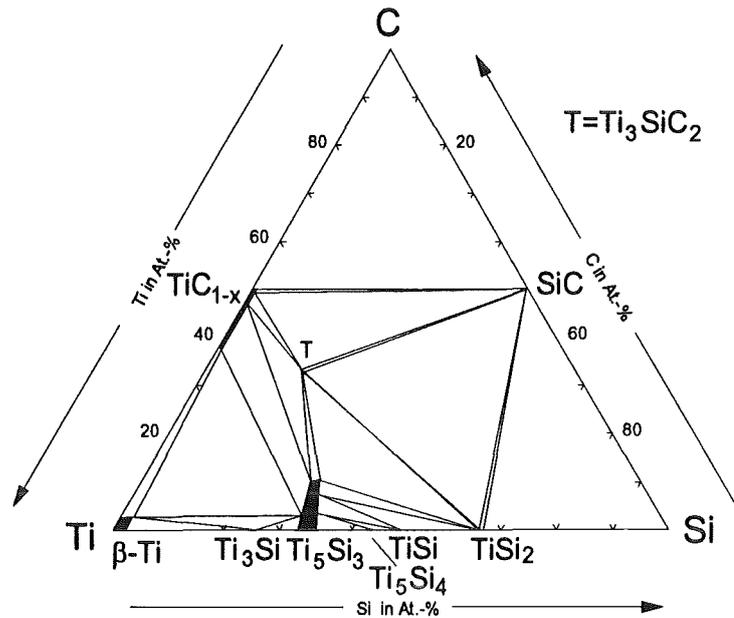


Abb. 2-29: Isothermer Schnitt im System Ti-Si-C bei 1373 K nach /Rog92/

Im System Chrom-Aluminium-Kohlenstoff koexistiert eine ternäre Phase der Zusammensetzung CrAlC_2 mit Al_4C_3 , Cr_3C_2 und mehreren Chrom-Aluminium-Verbindungen /Pet92/. Molybdän bildet die ternäre Phase $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$, die bei etwa 1973 K einen Homogenitätsbereich von 47 bis 51 At.-% Molybdän hat /Pet92/.

Das System Wolfram-Aluminium-Kohlenstoff bildet eine Ausnahme, da hier keine ternäre Phase gebildet wird.

Die Systeme mit Übergangsmetallen der 7. und 8. Gruppe bilden wiederum alle jeweils eine oder mehrere ternäre Phasen /Pet92/.

Sämtliche ternären Aluminium-haltigen Carbidsysteme mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe wurden bereits in einer Sammlung ternärer Diagramme von Petzow und Effenberg /Pet92/ erfaßt, so daß hier nicht näher auf Einzelsysteme eingegangen wird.

2.2.2 Ternäre Nitridsysteme

Ternäre Nitridsysteme der Seltenen Erden

Die ternären Nitridsysteme der Seltenen Erden wurden schon früher von Holleck /Hol84/ untersucht. Bei den Mononitriden unterschiedlicher Seltenen Erden liegen meist vollständige Mischbarkeiten vor. Mischungslücken treten nur bei zu großen Atomradiendifferenzen auf. Probleme bei der experimentellen Untersuchung von ternären Nitridsystemen treten häufig auf, da sich sehr stabile Oxinitride bilden. Diese Oxinitride führen zu einer Stabilisierung der Mischnitridphasen. Grundsätzlich sind ternäre Nitridsysteme der Seltenen Erden so aufgebaut, daß eine Metallschmelze im Gleichgewicht mit dem Nitridmischkristall und dieser im Gleichgewicht mit Stickstoff steht /Hol84/.

Ternäre Nitridsysteme der Actiniden

/Hol84/ berichtet, daß bei den ternären Nitridsystemen der Actiniden nur die Systeme Th-U-N und U-Pu-N ausführlich untersucht worden sind. Die Mononitride ThN und UN sind vollkommen mischbar. Auch UN und PuN weisen vollständige Mischbarkeit auf.

Ternäre Nitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Ternäre Nitride der Übergangsmetalle sind im Vergleich zu den entsprechenden Carbiden thermisch instabiler und haben im allgemeinen auch eine geringere Härte. /Hol84/ hat sich ausführlich mit dem Aufbau ternärer Nitridsysteme beschäftigt, so daß im folgenden nur einige generelle Aspekte zum Aufbau der Systeme genannt werden sollen.

Die Mononitride der Übergangsmetalle sind aufgrund ähnlicher Atomradiengrößen sowie isotyper Strukturen meist voll mischbar. In den ternären Nitridsystemen der Übergangsmetalle der 5. und 6. Gruppe treten zusätzlich ternäre Komplexnitride auf (z.B. NbCrN oder η -Phasen mit variabler Zusammensetzung). Ternäre Nitridsysteme mit Übergangsmetallen aus der 4., 5. oder 6. Gruppe in Kombination mit Übergangsmetallen der 7. und 8. Gruppe bilden meist ebenfalls ternäre Komplexnitride.

Ternäre Nitridsysteme des Si, Al, Be***Si-Al-N***

Eigene Untersuchungen im System Si-Al-N haben gezeigt, daß keine ternären Phasen vorliegen /Rot92/.

AlN koexistiert hier mit Silizium, Siliziumnitrid und einer Aluminium-Silizium-Schmelze /Jon91/. Jonsson /Jon91/ berechnete einen isothermen Schnitt bei 2273 K und 0,1 MPa. Aluminium und Silizium sind hier aufgrund der hohen Temperatur größtenteils aufgeschmolzen.

Al-Be-N

Über die Phasenbeziehungen im System Al-Be-N gibt es keine Untersuchungen. Die bekannten Verbindungen der binären Teilsysteme sind AlN und Be₃N₂.

Si-Be-N

Im System Silizium-Beryllium-Stickstoff gibt es keine Untersuchungen über die Phasenbeziehungen oder die Existenz eventueller ternärer Phasen.

Ternäre Nitridsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

Über ternäre Nitridsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen gibt es kaum Untersuchungen /Hol84/. Die Nitride der Seltenen Erden sind im allgemeinen stabiler als die Übergangsmetallnitride, so daß zu erwarten ist, daß viele Gleichgewichtslinien im isothermen Schnitt strahlenförmig von den Nitriden der Seltenen Erden ausgehen.

Ternäre Nitridsysteme der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

Die ternären Nitridsysteme der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe sind kaum untersucht. Nur für die Systeme, die Uran enthalten, gibt es detaillierte Hinweise über die Phasenbeziehungen /Hol84/. Man geht aufgrund von Berechnungen und experimentellen Untersuchungen davon aus, daß Urannitrid mit vielen Seltenen-Erd-Nitriden vollkommen mischbar ist. Entsprechend nimmt man auch für die Systeme mit anderen Actiniden an, daß weitgehende Mischbarkeit zwischen den Nitriden besteht. Dieses wird begründet mit der Tatsache, daß die Actiniden mit zunehmender Ordnungszahl den Seltenen Erden ähnlicher werden.

Ternäre Nitridsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden

Informationen über ternäre Nitridsysteme der Seltenen Erden mit Silizium gibt es nur sehr wenige. Nach /Schu91/ existieren in den Systemen Scandium-Silizium-Stickstoff sowie Cer-Silizium-Stickstoff keine ternären Phasen; Holmium hingegen bildet eine ternäre $D8_8$ -Phase der Zusammensetzung $Ho_5Si_3N_{1-x}$, die durch Lösung von Stickstoff in Ho_5Si_3 entsteht /Schu91/. Weiterhin gibt es Hinweise auf ternäre Phasen der Zusammensetzungen $LaSi_3N_5$ sowie $Sm_3Si_6N_{11}$. Bei einer Temperatur von 1273 K sehen die isothermen Schnitte der Systeme Sc-Si-N und Ce-Si-N prinzipiell so aus, daß das Übergangsmetall-Mononitrid mit Si_3N_4 und mehreren Seltenen-Erd-Siliziden koexistiert /Schu91a/.

Das System La-Si-N enthält eine ternäre Phase der Zusammensetzung $LaSi_3N_5$ /Pea67/, die wahrscheinlich mit Siliziumnitrid und Lanthannitrid koexistiert.

Die ternären Nitridsysteme der Seltenen-Erden mit Aluminium wurden eingehend von Schuster /Schu85a/ untersucht. Hiernach existieren in den Systemen La-Al-N, Ce-Al-N, Pr-Al-N, Nd-Al-N sowie Sm-Al-N ternäre Phasen der Zusammensetzung $(SE)_3AlN_x$ mit Perowskitstruktur bzw. wurde eine weitgehende Auffüllung der Oktaederlücken durch Stickstoff in $(SE)_3Al$ -Phasen mit $L1_2$ -Typ gefunden. In den Systemen SE-Al-N (SE=Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) wurden keine Phasen dieses Typs beobachtet.

Ternäre Nitridsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

Die Dreistoffsysteme der Übergangsmetalle mit Silizium und Stickstoff wurden ausführlich von Rogl und Schuster /Rog92/ untersucht und in einer übersichtlichen Sammlung veröffentlicht, so daß hier nicht detailliert auf Einzelsysteme eingegangen wird.

Mehrere Autoren /Kie63/ /Bey84/ /Rog92/ berichten, daß im System Ti-Si-N keine ternäre Phase existiert. Bei 1273 K steht TiN_{1-x} im Gleichgewicht mit Si_3N_4 , $TiSi_2$ und Ti_5Si_3 . Im System Hafnium-Silizium-Stickstoff ist ebenfalls keine ternäre Phase existent /Rog92/.

In den Systemen Nb-Si-N und Ta-Si-N bilden sich ternäre Phasen $Me_{5-x}Si_3N_7$ mit $D8_8$ -Struktur und weitem Homogenitätsbereich /Kie63/ /Rog92/. In den Systemen der 6., 7. und 8. Gruppe der Übergangsmetalle mit Silizium und Stickstoff sind keine ternären Phasen bekannt /Schu88/.

Die ternären Nitridsysteme der Übergangsmetalle mit Aluminium sind bisher in der Literatur nur unzureichend charakterisiert worden. Daher werden hier nur wenige Systeme aus dieser Gruppe knapp skizziert.

/Schu88/ untersuchte das System Ti-Al-N bei 1273 K und konnte zwei ternäre Phasen der Zusammensetzungen Ti_3AlN (kubischer Perowskit-Typ) sowie Ti_2AlN (hexagonal) nachweisen. Im System Hf-Al-N existieren ebenfalls zwei ternäre Verbindungen, die die Zusammensetzungen Hf_3AlN (monoklin, isotyp mit Zr_3AlN) und Hf_5Al_3N (hexagonal, isotyp mit $Zr_5Al_3N_{1-x}$) haben /Schu84/. In den Systemen (V, Cr, Mo, W, Mn, Re)-Al-N existieren nach Untersuchungen von /Schu85b/ hingegen keine ternären Phasen.

Vorschläge für isotherme Schnitte von ternären, aluminiumhaltigen Systemen, die Stickstoff und Übergangsmetalle enthalten, sind in /Pet92/ erfaßt.

2.2.3 Ternäre Oxidssysteme

Ternäre Oxidssysteme der Seltenen Erden

Die ternären Oxidssysteme der Seltenen Erden sind nur unzureichend untersucht. Literaturhinweise beschränken sich zumeist auf die Sesquioxide /Sur81/. Hier wird berichtet, daß die Sesquioxide weitgehend mischbar sein sollen.

Ternäre Oxidssysteme der Actiniden

Über die ternären Oxidssysteme der Actiniden existieren äußerst wenige Informationen. Da schon die binären Randsysteme teilweise auf Abschätzungen und Spekulationen beruhen, ist es zur Zeit nicht möglich, weitere Aussagen über die ternären Systeme zu treffen.

Ternäre Oxidssysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

In den ternären Oxidssystemen der Übergangsmetalle existieren häufig ternäre Perowskit-Strukturen wie z.B. $HfTiO_4$ /Cou87/ oder $ZrTiO_4$ /She80/. Diese Verbindungen haben eine besonders hohe Stabilität im Vergleich zu den binären Randverbindungen. Auch Nickel bildet mit Titan und Sauerstoff eine ternäre Phase mit Perowskitstruktur ($NiTiO_3$) /Cha83/, für Mangan mit Titan und Sauerstoff gilt dies ebenfalls /Ko89/. Untersuchungen in der Literatur beschränken sich meist auf pseudobinäre Schnitte.

Die in der Literatur zahlreichen zur Verfügung stehenden Informationen über pseudobinäre Oxidssysteme der Übergangsmetalle wurden in dieser Arbeit als Anhang (Kap. 9.1) zugänglich gemacht und sind nach ihrem Informationsgehalt aufgeschlüsselt.

Ternäre Oxidssysteme des Si, Al, Be

Das System Silizium-Aluminium-Sauerstoff ist als Teilsystem der sogenannten "SiAlON"-Gruppe von besonderer Bedeutung für die Entwicklung von Hochleistungskeramiken. Ein isothermer Schnitt Si-Al-O bei 1773 K wurde kürzlich von Jonsson /Jon91/ berechnet. Zwischen Al_2O_3 und SiO_2 liegt eine ternäre Phase (Mullit), die im Gleichgewicht steht mit Silizium, SiO_2 , Al_2O_3 und der Gasphase. Abb. 2-30 zeigt den aufgrund experimenteller Informationen berechneten isothermen Schnitt Si-Al-O bei 1773 K.

Im System Al-Be-O gibt es keine Informationen über experimentelle Untersuchungen oder Berechnungen; es stehen nur Informationen über die binären Randsysteme zur Verfügung /Mas90/.

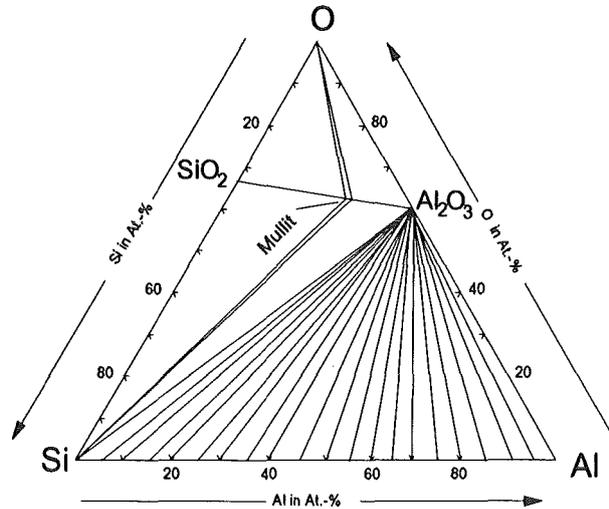


Abb. 2-30: Isothermer Schnitt im System Si-Al-O bei 1773 K und 0,1 MPa Gesamtdruck nach /Jon91/

Ternäre Oxidsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

Die ternären Oxidsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4. bis 8. Gruppe werden durch das Auftreten von ternären Phasen im Perowskit-Typ bestimmt, die die Formel (SE)MeO₃ haben. Es wird auch in einigen Systemen über weitere ternäre Phasen, z. B. La₂Zr₂O₇, berichtet /Yok90/ /Yok91/. Die meisten Untersuchungen in der Literatur beschränken sich jedoch auf pseudobinäre Temperatur-Konzentrationschnitte mit einem Seltenen-Erd-Oxid und einem Übergangsmetall-Oxid als Randphasen. Untersuchungen im ternären Bereich gibt es hingegen kaum.

Ternäre Oxidsysteme der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

Über die ternären Oxidsysteme der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe gibt es nur wenige Untersuchungen. Hier ist jedoch, analog zu den Verhaltensweisen der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen und Sauerstoff, mit der Bildung von komplexen Oxiden zu rechnen.

Ternäre Oxidsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden

Auch die ternären Oxidsysteme der Seltenen Erden mit Silizium bilden ternäre Phasen aus. Im Falle des Systems Lanthan-Silizium-Sauerstoff handelt es sich hierbei um La₂SiO₅ sowie La₂SiO₇ /Pea91/. In den Oxidsystemen der Seltenen Erden mit Aluminium liegen häufig Mischkristalle der Seltenen-Erd-Sesquioxide mit dem Aluminiumoxid vor, die sich jedoch nicht über die volle Breite des möglichen Mischbereichs erstrecken /Rot83/.

Die Systeme Lanthan-Aluminium-Sauerstoff sowie Yttrium-Aluminium-Sauerstoff zeichnen sich ebenfalls durch beschränkte Mischbarkeiten zwischen dem Selten-Erd-Sesquioxid und Aluminiumoxid aus /Rot83/.

Ternäre Oxidsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

Das System Titan-Silizium-Sauerstoff wurde kürzlich von Kivilahti /Kiv92/ experimentell untersucht. Hier konnte ein Dreiphasenfeld Ti_2O_3 - SiO_2 - Ti_5Si_4 ermittelt werden.

Aus Literaturquellen ist bekannt, daß in den Systemen W-Si-O und Cr-Si-O keine ternären Phasen existieren /Bey84/ /Mua75/.

In der Literatur wird weiterhin berichtet, daß in den Systemen Ti-Al-O, Cr-Al-O und Mo-Al-O keine ternären Phasen vorliegen und sie sich ähnlich verhalten wie das System Zr-Al-O, d.h. sie bilden ein zentrales Dreiphasenfeld Aluminiumoxid-Übergangsmetalloxid-Übergangsmetallaluminid aus /Pen80/ /Lop76/.

2.2.4 Ternäre Boridsysteme

Ternäre Boridsysteme der Seltenen Erden

Im Bereich der ternären Boridsysteme der Seltenen Erden existieren nur sehr wenige Untersuchungen. Aufgrund der Isotypie kann man jedoch bei den Seltenen-Erd-Diboriden von ausgedehnten Mischkristallbereichen ausgehen. Für das System Cer-Lanthan wurde eine Mischkristallreihe der Zusammensetzung $Ce_{1-x}La_xB_6$ nachgewiesen /Blo91/, d.h. CeB_6 und LaB_6 sind anscheinend vollkommen mischbar.

Ternäre Boridsysteme der Actiniden

Über die ternären Boridsysteme der Actiniden stehen aus der Literatur nur wenige verwertbare Aussagen zur Verfügung. Dieses wird wohl dadurch verursacht, daß schon die binären Boridsysteme der Actiniden nicht ausreichend charakterisiert sind und viele dieser binären Zustandsdiagramme auf Abschätzungen der Phasenbeziehungen beruhen. Aufgrund der Isotypie der binären Actinid-Boride ist jedoch mit weitgehenden Mischbarkeiten bei Boriden unterschiedlicher Actinide zu rechnen.

Ternäre Boridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Nach Berichten von Kieffer und Benesovsky /Kie63/ sind die Boride der Übergangsmetalle weitgehend mischbar. Vollkommene Mischbarkeit gilt für folgende Paare: Ti_2B - Ta_2B , Mo_2B - W_2B , VB-NbB, NbB-TaB, CrB-MoB-WB, RhB_4 - UB_4 , ZrB_{12} - UB_{12} . Nicht mischen lassen sich HfB_2 mit CrB_2 sowie ZrB_2 mit CrB_2 /Kie63/. Neuere Arbeiten /And91/ /Gat90/ /Dud91/ /Bat87/ /Jün91/ /Tom89/ /Ant85/ /Mos87/ /Din86/ im Bereich der Boridsysteme bestätigen die Untersuchungen von /Kie63/.

Ternäre Boridsysteme des Si, Al, Be

Über die Phasenbeziehungen in den Systemen Si-Al-B, Si-Be-B und Al-Be-B liegen außer den binären Randdaten keine experimentellen Informationen vor. Mischbarkeiten zwischen den Boriden sind aufgrund unterschiedlicher Strukturen nicht zu erwarten.

Ternäre Boridsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

Die ternären Boridsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe sind durch die Bildung von Komplexboriden der Zusammensetzung $(SE)MeB_4$ gekennzeichnet. Zum generellen Aufbau der Systeme läßt sich sagen, daß meist die ternäre Phase mit einem oder mehreren Übergangsmetallboriden sowie einem oder mehreren Selten-Erd-Boriden und dem Selten-Erd-Element im Gleichgewicht steht /Mik91/ /Liu91/ /Ord90/ /Cha84/ /Yet91/.

Ternäre Boridsysteme der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

Über ternäre Boridsysteme der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe liegen nur wenige Erkenntnisse vor. Aus neueren Untersuchungen (/Val77/ /Val74/ /Rog75/ /Rog74/) geht hervor, daß die Actiniden (ähnlich wie die Seltenen Erden) mit Bor und Übergangsmetallen ternäre Komplexboride bilden.

Ternäre Boridsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden

Die ternären Boridsysteme der Seltenen Erden mit Aluminium bilden keine ternären Phasen /Pet92/. Die vergleichsweise stabilen Boride der Seltenen Erden neigen eher zur Ausbildung von Konoden mit den Übergangsmetallaluminiden als mit Aluminiumborid.

Für ternäre Boridsysteme mit Silizium und Seltenen Erden ist ein ähnliches Verhalten wie bei den entsprechenden Systemen mit Aluminium zu erwarten. Experimentelle Arbeiten konnten in diesem Bereich nicht ermittelt werden.

Ternäre Boridsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

Prinzipiell ist ein ähnlicher Aufbau der isothermen Schnitte bei allen Systemen des Typs Übergangsmetall-Silizium-Bor zu erwarten, d.h. von den Übergangsmetallboriden als stabilste Verbindungen in den genannten Systemen gehen die meisten Konoden strahlenförmig in Richtung des Siliziums und in Richtung der Siliziumboride und Silizide.

Die ternären Boridsysteme der Übergangsmetalle mit Aluminium ähneln im Aufbau den entsprechenden Systemen mit Silizium sehr. Im System Ti-Al-B beispielsweise, welches von Dekock et al. untersucht wurde (isothermer Schnitt bei 1373 K) /Dek90/, treten keine ternären Phasen auf und die sehr stabilen Übergangsmetallboride bilden den Ursprung der strahlenförmig verlaufenden Konoden. Für die anderen Systeme der Zusammensetzung Me-Al-B ist mit ähnlichem Verhalten zu rechnen.

2.2.5 Ternäre Carbonitridsysteme

Ternäre Carbonitridsysteme der Seltenen Erden

Über die ternären Carbonitridsysteme der Seltenen Erden gibt es nur recht wenige Untersuchungen. Nach /Hol84/ wurden für die Systeme La-C-N, Ce-C-N sowie Pr-C-N ternäre Verbindungen zuverlässig ermittelt. Gambino /Gam76/ berichtet über eine ternäre Phase im System Gd-C-N.

Vollkommen mischbar sind SmC_{1-x} und SmN im System Sm-C-N /Hol84/. Für die nicht genannten Carbonitridsysteme der Seltenen Erden sind ausgedehnte Löslichkeitsbereiche zu erwarten.

Ternäre Carbonitridsysteme der Actiniden

Nach /Hol84/ bestehen vollkommene Mischbarkeiten zwischen folgenden Paaren: ThC-ThN , UC-UN , PuC-PuN . Über weitere Carbonitridsysteme der Actiniden liegen derzeit keine Untersuchungen vor.

Ternäre Carbonitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Titan, Zirkon und Hafnium bilden ternäre Carbonitridphasen, wobei Carbide und Nitride dieser Übergangsmetalle in einem weiten Stöchiometriebereich vollkommen mischbar sind /Scho83/ /Hol84/. Die Carbonitride der Übergangsmetalle der 5. Gruppe zeigen dieses Verhalten ebenfalls. Die Carbonitride der 5. Übergangsmetallgruppe (insbesondere $\text{NbC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$) zeigen zusätzlich hohe Sprungpunkte in der Supraleitfähigkeit /Hol84/. In der 6. Gruppe der Übergangsmetalle ist die Bildung der Carbonitride durch zunehmende Instabilität der Nitride erschwert. Zum Beispiel sind für die Stabilisierung von Molybdäncarbonitrid hohe Stickstoffdrucke notwendig. Carbonitride der Übergangsmetalle der 7. und 8. Gruppe sind hauptsächlich in Zusammenhang mit dem Element Eisen untersucht worden /Hol84/. Hier werden Eisencarbonitride gebildet, die als feste Lösung von " Fe_2C " im $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}$ zu betrachten sind.

Phaseninformationen allgemeiner Art und Phasendiagramme konnten in neueren Arbeiten für die Systeme Zr-C-N /Scho83/ /Schu90/, Ti-C-N /Tur82/, Hf-C-N /Scho83/, V-C-N /Scho83/, Nb-C-N /Scho83/, W-C-N /Scho83/ sowie Fe-C-N /Her87/ /Du91/ /Ros89/ ermittelt werden. Alle genannten Systeme sind durch eine Übergangsmetallcarbonitrid-Bildung gekennzeichnet, die stark druckabhängig und daher nur unter erschwerten Bedingungen experimentell zu untersuchen ist.

Ternäre Carbonitridsysteme des Si, Al, Be

Aufgrund der unterschiedlichen Strukturen von SiC und Si_3N_4 werden im System Silizium-Kohlenstoff-Stickstoff keine ternären Carbonitridphasen gebildet /Schu83/. Bei 1900 K steht SiC mit Si_3N_4 im Gleichgewicht, welches wiederum mit Graphit koexistiert /Schu83//Gog86/ /Sor82/ /Nii90/.

Im System Beryllium-Kohlenstoff-Stickstoff ist aufgrund der unterschiedlichen Strukturen von Be_2C und Be_3N_2 /Pea91/ nicht mit Mischkristallbildung oder gegenseitigen Löslichkeiten zu rechnen. Experimentelle Informationen gibt es im genannten System nicht.

2.2.6 Ternäre Carboxidsysteme

Ternäre Carboxidsysteme der Seltenen Erden

Über die ternären Carboxidsysteme der Seltenen Erden gibt es nur wenige Untersuchungen. Samsonov /Sam74/ berichtet von ternären Verbindungen der Zusammensetzungen LaCO , CeCO , NdCO , SmCO sowie GdCO . Die Existenz dieser ternären Phasen wird von /Bar89/ bestätigt.

Ternäre Carboxidsysteme der Actiniden

Zu den ternären Carboxidsystemen der Actiniden sind nur Untersuchungen der Systeme U-C-O sowie Th-C-O bekannt /Lar77/ /Dje74/. Demnach bilden sich hier ternäre Carboxidphasen unterschiedlicher Zusammensetzungen aus.

Ternäre Carboxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Aus Untersuchungen von Ouensanga /Oue81/ stehen für das System Ti-C-O die freien Bildungsenthalpien für die binären Randsysteme sowie für einige Mischkristallzusammensetzungen zur Verfügung.

Im System Zr-C-O /Oue76/ existiert eine ausgeprägte Löslichkeit von "ZrO" in ZrC_{1-x} . Das System Mo-C-O ist nach /You73/ stark druckabhängig; ternäre Phasen sind hier nicht bekannt. Auch im System Ta-C-O konnten keine ternären Phasen nachgewiesen werden /Wit91/.

Ternäre Carboxidsysteme des Si, Al, Be

/Smi83/ und /Wei81/ berichten übereinstimmend, daß im System Si-C-O keine ternären Phasen vorliegen sollen.

Im System Al-C-O steht Al_4C_3 mit Al_2O_3 im Gleichgewicht, welches wiederum mit Graphit im Gleichgewicht steht /Pet92/.

Über das System Be-C-O stehen (außer den binären Randdaten) keine Informationen experimenteller Art zur Verfügung.

2.2.7 Ternäre Borocarbidsysteme

Borid- und Carbidverbindungen sind sehr unterschiedlich aufgebaut. Während bei den Carbiden das Einlagerungsprinzip im Vordergrund steht, dominieren bei den Boriden andere Bauweisen wie z.B. Borketten oder -netze, welche die Übergangsmetallatome einschließen /Hol84/.

Ternäre Borocarbidsysteme der Seltenen Erden

Die ternären Borocarbidsysteme der Seltenen Erden sind bislang nur wenig untersucht worden. Nach /Hol84/ sind jedoch die Phasenbeziehungen in den Systemen Y-C-B sowie Gd-C-B bekannt. Hier konnte die Existenz von mehreren ternären Borocarbiden nachgewiesen werden. Auch die anderen Übergangsmetalle der 3. Gruppe bilden ternäre Komplexverbindungen. Als Beispiele für deren Zusammensetzung sollen hier die Komplexborocarbide des Lanthans ($LaBC$, LaB_2C_2 , LaB_4C_4) genannt werden.

Ternäre Borocarbidsysteme der Actiniden

Borcarbide sind in dieser Gruppe nur für Thorium und Uran bekannt /Hol84/. Hier bilden sich die Komplexverbindungen UBC, ThBC sowie $ThBC_2$.

Ternäre Borocarbidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Die Löslichkeiten zwischen Boriden und Carbiden der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe sind hier äußerst gering. Aufgrund der hohen Stabilität der Diboride stehen diese mit B_4C , Kohlenstoff und den Monocarbiden im Gleichgewicht.

Nach /Hol84/ koexistieren im System Ti-B-C die Phasen TiC_{1-x} und TiB_2 , wobei die Löslichkeit des Diborids im Carbid stark von der Stöchiometrie des Carbids abhängig ist.

Im System Zr-B-C existiert kein Monoborid; hierdurch stehen Mischungen aus ZrC_{1-x} und ZrB_2 mit metallischem Zirkon im Gleichgewicht. Im System HfC-Hf B_2 kommt es wie bei den anderen Übergangsmetall-Borocarbidsystemen zu einer beträchtlichen Härtesteigerung der Carbid- bzw. Boridphasen im ternären Bereich. Die Borocarbidsysteme der Übergangsmetalle der 5. Gruppe weisen mehrere Boridphasen auf; die Gleichgewichte der hochschmelzenden Verbindungen MeB_2+MC , $MB+C$ sowie MB_2+B_4C bleiben jedoch erhalten /Hol84/.

Chrom (6. Übergangsmetallgruppe) bildet Carbide, die erhebliche Mengen Bor lösen können und ist daher als Ausnahmeerscheinung zu betrachten. Molybdän bildet ein ternäres Borocarbidgebiet (Mo_2BC); Wolfram hingegen bildet keine ternären Borocarbidgebiete, und im System W-C-B treten auch keine nennenswerten Löslichkeiten auf /Hol84/.

Die Übergangsmetalle der 7. und 8. Gruppe bilden ternäre Phasen wie z.B. $Fe_{23}C_3B_3$, Mn_7BC_2 und $Co_{11}B_2C$ /Pea91/.

Ternäre Borocarbidsysteme des Si, Al, Be

Im System Si-B-C treten keine ternäre Phasen auf. Lange /Lan85/ untersuchte dieses System und stellte die Phasenbeziehungen in einem isothermen Schnitt bei 1573 K dar (Abb. 2-31). Demnach steht B_4C im Gleichgewicht mit SiC, Si und den Boriden.

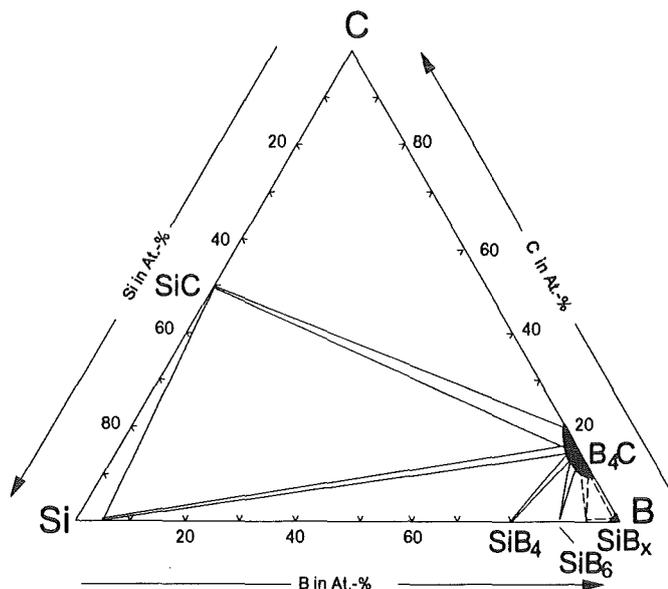


Abb. 2-31: Isothermer Schnitt im System Si-B-C bei 1573 K nach /Lan85/ (beruht auf Berechnungen von Dörner /Dör82/)

Im System Al-B-C sollen nach /Pet92/ mehrere ternäre Phasen existent sein, deren Existenzbedingungen jedoch teilweise ungeklärt sind. Es handelt sich hierbei um folgende Verbindungen: $B_{48}Al_3C_2$, $B_{24}AlC_4$, sowie $B_4Al_8C_7$.

Über die Phasenbeziehungen im System Be-B-C liegen keine verwertbaren Informationen vor.

2.2.8 Ternäre Boronitridsysteme

Ternäre Boronitridsysteme der Seltenen Erden

Über Boronitridsysteme der Seltenen Erden liegen kaum Angaben vor. Nach /Hol84/ ist jedoch eine begrenzte Löslichkeit von Bor in den Mononitriden wahrscheinlich. Diese Löslichkeit konnte von /Rog90/ für die Systeme Ce-B-N, La-B-N, Pr-B-N und Nd-B-N bestätigt werden.

Ternäre Boronitridsysteme der Actiniden

Auch über die Boronitridsysteme der Actiniden liegen nur äußerst wenige Angaben vor. Für UN wird eine Löslichkeit von 12 At.-% Bor angegeben /Hol84/.

Ternäre Boronitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Nach /Hol84/ gibt es im System Ti-B-N keine ternären Phasen, und die binären Randphasen lösen auch nur sehr geringe Mengen der dritten Komponente. TiB_2 steht hier mit BN und TiN_{1-x} im Gleichgewicht. Neuere Arbeiten bestätigen diese Befunde /Mit89/ /Wen90/.

Die Löslichkeit von Bor nimmt in den Nitriden der 4. Übergangsmetallgruppe von TiN über ZrN zu HfN stark zu /Hol84/ /Ord84/ /Mit89/ /Bra91/. Die Diboride stehen hier im Gleichgewicht mit Stickstoff.

Die Gleichgewichte im System V-B-N sind stark druck- und temperaturabhängig. Das zentrale Dreiphasenfeld VB-BN-VN existiert bei 1 bar Stickstoff nur unterhalb 2010 K.

Ähnlich verhalten sich auch die Systeme Nb-B-N und Ta-B-N. Im System Cr-B-N steht Cr mit BN unterhalb 2000 K im Gleichgewicht (bei einem Stickstoffdruck von 0,5 bar) /Hol84/.

Ternäre Boronitridsysteme des Si, Al, Be

Im System Al-B-N sind keine ternären Verbindungen bekannt /Pet92/. AlN koexistiert mit AlB_2 und AlB_{12} ; AlB_{12} koexistiert mit BN.

Die Systeme Be-B-N und Si-B-N wurden bislang in der Literatur noch nicht untersucht.

2.2.9 Ternäre Boroxidsysteme

Über ternäre Boroxidsysteme liegen insgesamt betrachtet nur äußerst wenige Informationen vor. Bor bildet zwei Oxide (B_2O_3 und $B_{13}O_2$), die jedoch relativ instabil im Vergleich zu den Boriden sind.

Ternäre Boroxidsysteme der Seltenen Erden

Über ternäre Boroxidsysteme der Seltenen Erden liegen keine verwertbaren Informationen vor.

Ternäre Boroxidsysteme der Actiniden

Im Bereich der ternären Boroxide der Actiniden liegen ebenfalls keine Informationen vor.

Ternäre Boroxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Vermutlich stehen hier die stabilen Dioxide der Übergangsmetalle im Gleichgewicht mit B_2O_3 , welches wiederum im Gleichgewicht mit den Übergangsmetallboriden steht /Rot83/. Diese Gleichgewichte sind sicherlich sehr stark temperatur- und druckabhängig.

Untersuchungen gibt es nur zum System Fe-B-O /Fuj91/, bei dem FeO und B_2O_3 koexistieren. Die Phasengleichgewichte sind stark druckabhängig.

Ternäre Boroxidsysteme des Si, Al, Be

Im System Aluminum-Bor-Sauerstoff existieren nach /Pet92/ die Mischoxidphasen $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ sowie $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$. Diese Angaben beschränken sich auf den Schnitt Al_2O_3 - B_2O_3 .

Über die Systeme Si-B-O sowie Be-B-O liegen keine verwertbaren Informationen vor.

2.2.10 Ternäre Oxinitridsysteme***Ternäre Oxinitridsysteme der Seltenen Erden***

In diesem Bereich gibt es verwertbare Aussagen in Übersichtsarbeiten wie /Bro74a/, /Bro74b/ und /Bro74c/. Die Seltenen Erden bilden in Analogie zu den Carboxidsystemen ternäre Phasen aus.

Ternäre Oxinitridsysteme der Actiniden

Über den Aufbau der ternären Oxinitridsysteme der Actiniden sind Informationen aus Standard-Sammelwerken bekannt /Gme72/ /Gme81/ /Gme87/. Auch hier treten ternäre Phasen sowie ausgedehnte Löslichkeitsbereiche auf.

Ternäre Oxinitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Nach /Gra82/ liegt im System Ti-O-N ein ausgedehnte Ti(O,N)-Mischkristallbereich vor. Untersuchungen von /Jit80/ führten im System Zr-O-N zur Synthese von ternären Oxinitridphasen und somit zur Bestätigung von Sauerstofflöslichkeiten im Zirkoniumnitrid.

Ternäre Oxinitridsysteme des Si, Al, Be

Die Systeme Si-O-N und Al-O-N sind aufgrund der Tatsache, daß sie Teilsysteme der SiAlON-Gruppe sind, häufig untersucht worden (zuletzt von /Jon91/). Für beide System existieren abgesicherte Phasendiagramme /Jon91/ /Rot82/.

Über die Phasenbeziehungen im System Be-O-N liegen keine Informationen vor.

2.2 Quaternäre, quinäre und senäre Systeme

Die Informationen aus der Literatur über quaternäre, quinäre und senäre Systeme wurden in einem Katalog (Kap. 9) aufgeschlüsselt und zusammengefaßt; auf Einzelsysteme wird daher hier nicht weiter eingegangen.

3. Rechnerische Untersuchungsmethoden und Abschätzungsverfahren

3.1 Grundlagen der Berechnung von Phasendiagrammen

3.1.1 Berechnung von Phasengleichgewichten

Die derzeit gebräuchlichen Rechenverfahren haben nach Petzow et al. /Pet84/ vier Schritte gemeinsam:

- 1) Darstellung der thermodynamischen Funktionen aller auftretenden Phasen in analytischer Form als Funktion der notwendigen Variablen (z.B. Temperatur, Druck, Zusammensetzung) mit einer ausreichenden Anzahl von Koeffizienten
- 2) Berechnung der Koeffizienten aus experimentellen Daten
- 3) Berechnung der Phasengleichgewichte als Funktion der Variablen über das Minimum der Enthalpie oder die Gleichheit der chemischen Potentiale (Gleichgewichtsbedingungen)
- 4) Darstellung der Phasengleichgewichte in tabellarischer oder graphischer Form (Zustandsdiagramme)

Im folgenden wird die analytische Beschreibung thermodynamischer Funktionen nach Petzow et al. /Pet84/ erläutert.

Ausgehend von der Formel

$$G = H - TS$$

mit der Enthalpie

$$H = H(T_0) + \int_{T_0}^T c_p \cdot dT,$$

der Entropie

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

und der absoluten Temperatur T ist ein Satz thermodynamischer Funktionen definiert.

Folgende Zusammenhänge ergeben sich mit der von Kubaschewski /Kub67/ vorgeschlagenen Reihe:

$$c_p = m_3 + m_4 T + m_5 T^{-2} + m_6 T^2 + \dots \text{ (nach Kubaschewski /Kub67/)}$$

⇒

$$\begin{aligned}
 C_p &= && m_3 &+& m_4 T &+& \dots \\
 H &= m_1 + && m_3 T &+& m_4 T^2 / 2 &+& \dots \\
 S &= & m_2 &+& m_3 \ln T &+& m_4 T &+& \dots \\
 G &= m_1 - m_2 T + m_3 (T - T \ln T) - m_4 T^2 / 2 + \dots
 \end{aligned}$$

m_1 und m_2 sind durch Integrationskonstanten in H und S festgelegt. Sofern keine Gasphase mit den kondensierten Phasen im Gleichgewicht steht, kann die Druckabhängigkeit unberücksichtigt bleiben. Die freie Enthalpie läßt sich nach Petzow et al. /Pet84/ für eine Lösungsphase aus den Komponenten k folgendermaßen schreiben:

$$G = \sum_k x_k g_k + RT \sum_k x_k \ln x_k + {}^{\text{ex}}g$$

Der erste Beitrag steht für die mechanische Mischung der Komponenten. g_k ist für jede Mischung der Komponenten bei allen Phasen auf den gleichen Bezugszustand bezogen.

Der zweite Beitrag beinhaltet die ideale Mischungsentropie. Der Exzeßterm ${}^{\text{ex}}g$ steht für alle Energiebeiträge, die über das ideale Verhalten hinausgehen. Der Exzeßterm ${}^{\text{ex}}g$ kann beschrieben werden durch Approximationsfunktionen, Modelle oder Extrapolationen.

Die oben beschriebenen Koeffizienten m_1 , m_2 usw. nehmen für jede Phase eines Systems konkrete Werte an und müssen aus Meßwerten berechnet oder, sofern keine Meßwerte existieren, abgeschätzt werden. Über Optimierungsverfahren ("trial and error" /Pet84/, "Gauss" /Pet84/) kann man einen Koeffizientensatz erhalten, der mit Anwendung der Gleichgewichtsbedingungen das Zustandsdiagramm eines Systems ergibt. Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn die freie Enthalpie einen Minimalwert annimmt:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_k} \right)_{x_k^0, T, p} = 0$$

Bei eliminiertes Bruttozusammensetzung läßt sich das Gleichgewicht auch anders schreiben:

$$\mu_k^I = \mu_k^{II} = \mu_k^{III} \dots$$

Das chemische Potential einer Komponente k ist also im Gleichgewichtsfall in allen Phasen gleich. Der Minimalwert der Enthalpie bzw. der Punkt, an dem sich die Potentiale der Komponenten entsprechen, läßt sich mit verschiedenen Rechenprogrammen berechnen.

3.2 Rechenprogramme

Es stehen derzeit etwa 10 Rechenprogramme zur Berechnung von Phasengleichgewichten und Phasendiagrammen zur Verfügung. Im folgenden werden die wichtigsten Rechenprogramme, die in dieser Arbeit getestet bzw. zur Berechnung genutzt wurden, erläutert. Prinzipiell ermitteln alle Programme das Minimum der freien Enthalpien und bestimmen so die bei vorgegebenen Randbedingungen stabilen Phasen.

3.2.1 equiTherm (VCH-Verlag, Weinheim)

Das Programm equiTherm /Zei89/ ist in der Lage, Gleichgewichtszustände in Multikomponenten-Multiphasen-Systemen durch Minimierung der freien Enthalpie zu berechnen. Dieses geschieht mit Hilfe des Programms SOLGASMIX /Eri75/, welches in equiTherm integriert ist.

Zu Beginn der Rechnung gibt der Benutzer Anfangswerte für einen definierten Prozeß vor; durch systematische Variation der Mengenanteile möglicher Spezies wird dann die Gleichgewichtszusammensetzung ermittelt. Unter Spezies versteht man individuelle Systemkomponenten mit chemisch und thermodynamisch definierten Eigenschaften, die Bestandteile von gasförmigen oder von kondensierten Multikomponenten-Mischphasen sein können oder auch stöchiometrische Phasen bilden können.

Die berechneten Gleichgewichtsmengen gehören zu dem Zustand, in dem die freie Enthalpie des Systems bei gegebenem Druck und Temperatur ein Minimum erreicht.

Die dem Programm equiTherm angegliederte Datenbank ist in /Bar89/ mit Quellenangaben für die erfaßten thermodynamischen Daten dokumentiert. In /Bar89/ sind thermodynamische Funktionen für 2350 reine Stoffe in Temperaturschritten von 100 K tabelliert. Alle Ergebnisse werden in tabellarischer Form ausgegeben.

3.2.2 TerQuat (Berechnungen nach dem Miedema-Schema, TU Clausthal)

TerQuat /Kli90/ /Kli92/ ist ein Programm zur näherungsweisen Berechnung von Gleichgewichten in ternären und quaternären Systemen. Das Programm basiert auf einem Modell von Miedema /Mie77/ /Nie83/ /Mie89/. Nach diesem Modell werden Schätzwerte für die Bildungsenthalpien ($\Delta H_{\text{Miedema}}$) von Verbindungen der Übergangselemente berechnet. Je weiter die die Verbindungen bildenden Elemente im Periodensystem voneinander entfernt stehen, desto größer ist die Abweichung des Schätzwertes von den experimentellen Werten.

Das Modell ist nicht für Metalle untereinander geeignet. Es ist zu beachten, daß das Modell Verbindungen des Typs A_1B_1 die größte Bildungsenthalpie zuordnet; dieses entspricht jedoch nicht immer der Realität. Liegen experimentelle Untersuchungen vor, so ist diesen immer der Vorzug vor dem Modell zu geben.

Die Berechnung ternärer oder quaternärer Systeme wird mit folgenden Näherungen durchgeführt:

- Verbindungen werden als rein stöchiometrisch behandelt, Löslichkeiten bleiben unberücksichtigt
- liegen keine Werte für $\Delta G_{\text{formation}}$ (Bezeichnung nach Miedema) vor, so werden diese durch $\Delta H_{\text{Miedema}}$ (Bezeichnung nach Miedema) abgeschätzt, d.h. die Entropie wird nicht berücksichtigt.

Bei niedrigen Temperaturen bleibt der hierbei entstehende Fehler vernachlässigbar klein.

TerQuat /Kli90/ beinhaltet ein Graphikprogramm und ist in der Lage, mit diesem sämtliche Berechnungen als isotherme Schnitte darzustellen.

3.2.3 Das Optimierungsprogramm nach Lukas (Max-Planck-Institut, Stuttgart)

Das Lukas-Programm /Hen78/ /Luk92/ liefert eine Optimierung der zur Verfügung stehenden Datensätze und damit eine Basis für die Berechnung von Phasendiagrammen. Zur Berechnung müssen zunächst die thermodynamischen Funktionen analytisch beschrieben werden /Pet84/. Diese analytische Beschreibung beinhaltet die spezifische Wärme c_p , die Enthalpie H , die Entropie S , die freie Enthalpie G sowie die Ableitungen der integralen und partiellen freien Enthalpie. Die Beschreibung der thermodynamischen Funktionen basiert auf physikalischen Modellen; die Abweichung des realen Verhaltens von diesen Modellen oder zusätzlich auftretende Effekte können durch Anpassung der Kurven erfaßt werden, wobei z.B. Korrekturterme hinzuaddiert werden. Es ist notwendig, geeignete Koeffizienten für die analytische Beschreibung an experimentelle Informationen wie kalorimetrisch bestimmte Enthalpien oder Messungen des elektrochemischen Potentials anzupassen. Diese Koeffizienten werden von Lukas /Luk77/ nach dem "Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate" ermittelt. Die optimale Anpassung der berechneten an die gemessenen Werte ist über das Minimum der Summe der Fehlerquadrate definiert /Dör82/.

Das Lukas-Programm /Hen78/ ist in der Lage, nach dem Newton-Raphson-Verfahren Zustandsdiagramme zu berechnen. Hierbei werden, ohne Bezug auf eine Bruttokonzentration, in Schritten über der Temperatur die Grenzen von Mehrphasengleichgewichten berechnet /Kau70/.

Es besteht die Möglichkeit, viele mit dem Lukas-Programm berechnete Einzelgleichgewichte zu einem Phasendiagramm zu kombinieren und dieses mit spezieller Graphiksoftware darzustellen.

3.2.4 SOLGASMIX und ChemSage (Fa. GTT GmbH, Herzogenrath)

Das Programm ChemSage /Eri90/ basiert auf einer überarbeiteten Version des Programms SOLGASMIX /Eri73/ /Eri75/. ChemSage ist geeignet zur Darstellung thermodynamischer Funktionen, zur Berechnung von Phasengleichgewichten sowie zur Modellierung von Prozessen.

Folgende Größen können bezogen auf einen gewählten Bezugszustand berechnet werden:

- a) für einzelne Mischphasen: integrale und partielle Werte der spezifischen Wärme, Enthalpie, Gesamt- oder Exzeßentropie, Gesamt- oder Exzeßanteil der freien Enthalpie
- b) für stöchiometrische kondensierte Phasen: spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und freie Enthalpie.

Gleichgewichtszustände können berechnet werden, wenn man ein System hinsichtlich der Temperatur, des Druckes (oder Volumens) sowie der Gesamtmengen und/oder Gleichgewichtsaktivitäten für die unabhängigen Systemkomponenten definiert.

Weiterhin ist es möglich, mit Hilfe eines speziellen Programmblocks Prozesse zu modellieren, um so Materialfluß und Energieaustausch in Reaktoren zu charakterisieren.

3.2.5 Das MTDATA-Programm (National Physical Laboratory, Teddington, GB)

Das Programm MTDATA /Bar89a/ /Dav90/ beinhaltet eine Datenbank für metallurgische Thermochemie und kann außerdem Phasengleichgewichte berechnen. Die Struktur des Programms ergibt sich durch eine Aufteilung in verschiedene, voneinander unabhängige Programmblocke entsprechend folgender Funktionen:

- a) Auflisten von Daten aus der Datenbank
- b) Berechnung von Phasengleichgewichten
- c) Graphische Darstellung von thermodynamischen Funktionen für binäre und ternäre Systeme
- d) Graphische Darstellung von binären und ternären Systemen in Form von Temperatur-Konzentrationsschnitten und isothermen Schnitten.

Das Programm wurde hauptsächlich für Berechnungen auf Großrechnern entwickelt, so daß eine Personal-Computer-Version erst seit kurzem zur Verfügung steht.

3.2.6 Thermo-Calc (Königlich Technische Hochschule, Stockholm, Schweden)

Thermo-Calc /Jan92/ ist ein Programm zur Berechnung thermodynamischer Gleichgewichte.

Das Programm wird durch eine Struktur charakterisiert, die sich wie folgt beschreiben läßt:

- a) mehrere Datenbanken mit thermodynamischen Daten (TDB)
- b) ein Programmblock zur Berechnung von Phasengleichgewichten (POLY-3)
- c) ein Programmblock zur Optimierung von thermodynamischen Daten (PARROT)
- d) ein Programmblock zur graphischen Darstellung der Berechnungen in Form von Temperatur-Konzentrationsschnitten und isothermen Schnitten:
- e) ein Programmblock zur Tabellierung thermodynamischer Funktionen und Daten (TAB)
- f) ein Programmblock zur interaktiven Eingabe von Daten unter Berücksichtigung der Modellierung von Phasen (GES).

Thermo-Calc /Jan92/ bietet die Möglichkeit, eigene Datenbanken zu erstellen und diese für Berechnungen zu verwenden.

4. Experimentelle Untersuchungsmethoden

Zur Verifizierung der berechneten Phasendiagramme wurden zahlreiche Experimente durchgeführt. Herstellungsverfahren der Proben sowie Analysemethoden werden im folgenden Text erläutert.

4.1 Verfahren und Parameter bei der Probenherstellung

Sämtliche Proben wurden als feinkörnige Pulver hoher Reinheitsgrade eingewogen, gemahlen und anschließend heißgepreßt.

Als Ausgangspulver dienten hier je nach System Elemente (Metalle) sowie Carbide, Nitride, Oxide oder Boride der entsprechenden Metalle. Das Mahlen erfolgte 15-minütig in einer Achatmühle ("Retsch-Mühle") unter Heptan. Danach wurden die Proben im Ofen (Fa. Heraeus) getrocknet, in Graphitmatrizen eingewogen und mechanisch heißgepreßt. Die Heißpreßlinge hatten eine zylindrische Form mit einem Durchmesser und einer Höhe von jeweils ca. 1 cm. Abb. 4-1 zeigt schematisch den Aufbau der Heißpresse.

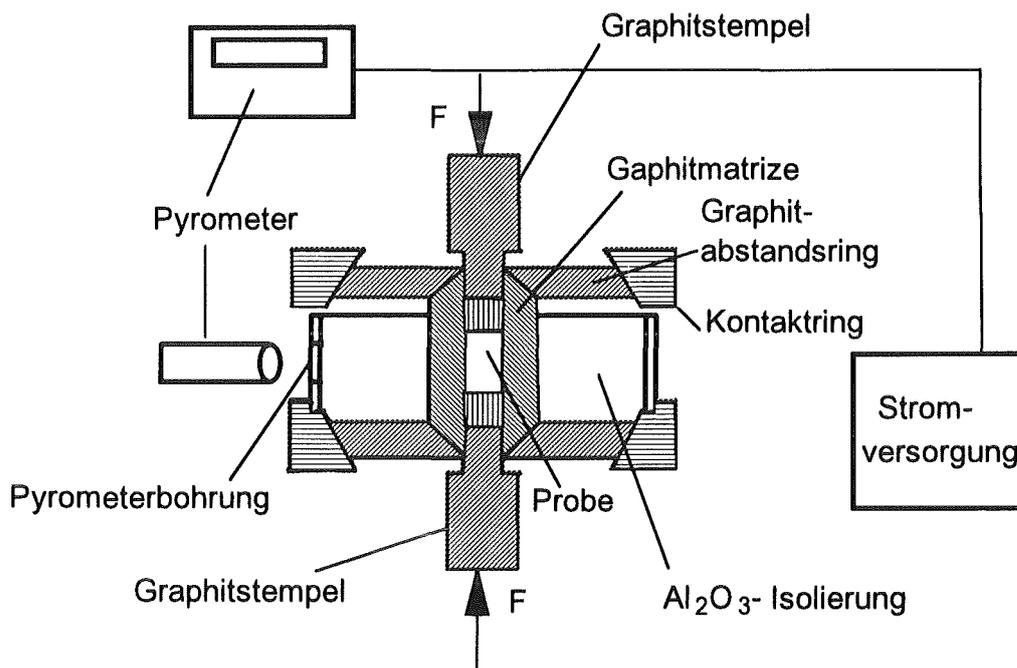


Abb. 4-1: Aufbau der Heißpresse (schematisch)

In Abb. 4-2 ist ein für das Heißpreßverfahren typischer Temperatur- und Druckverlauf in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

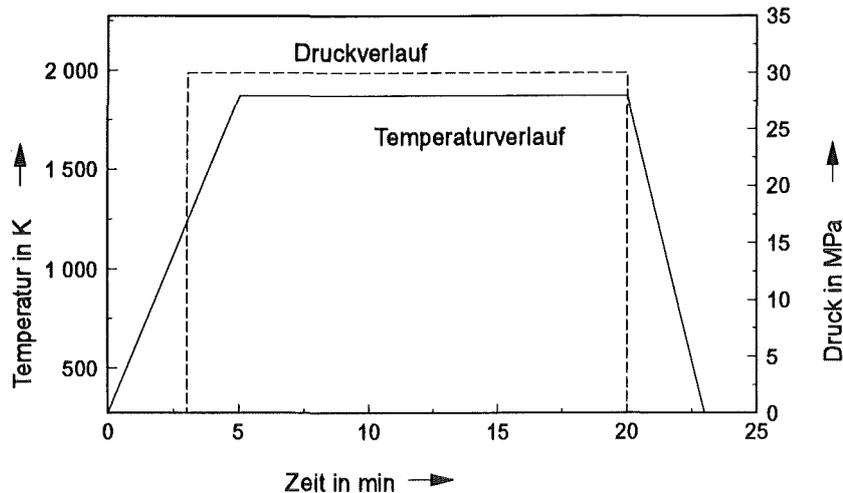


Abb. 4-2: Temperatur- und Druckverlauf in Abhängigkeit von der Zeit während des Heißpreßvorgangs

Bei allen Proben wurde einheitlich mit einer Last von 30 MPa heißgepreßt, die Temperatur wurde an die Schmelzpunkte der eingewogenen Ausgangsmaterialien bzw. an zu erwartende neue Phasen angepaßt und lag bei den meisten Proben bei einem Wert zwischen 1973 und 2273 K. Das Aufheizen der Proben erfolgte mittels direktem Stromdurchgang mit manueller Stromregulierung. Die Temperatur der Matrize wurde mit einem Infrarotpyrometer ("Thermophil 5681", Fa. Ultrakust) gemessen. Vergleichsmessungen mit einem Thermoelement ergaben, daß die Pyrometerbohrung in der Graphitmatrize die Bedingung eines schwarzen Strahlers erfüllt. Bei Annahme eines Emissionswertes von $\varepsilon=1$ beträgt die maximale Abweichung zwischen Thermoelement und Pyrometer bis 2073 K nur 4 K /Lan85/.

Während des Heißpressens änderte sich durch den Abbrand der Matrize der Widerstand; aus diesem Grunde war es nicht möglich, die Temperatur während der Haltezeit völlig konstant zu halten. Weiterhin ergaben sich durch die manuelle Stromregulierung Temperaturschwankungen von ± 20 K (bei ca. 2000 K).

Bei der Ermittlung der optimalen Haltezeit sind folgende Zusammenhänge zu beachten:

- die Haltezeit der maximalen Temperatur wird begrenzt durch das Standvermögen der Matrize
- die Haltezeit muß lang genug sein, damit der Sintervorgang möglichst vollständig ablaufen kann
- bei längeren Haltezeiten besteht die Gefahr, daß zu viel Kohlenstoff aus der Matrize in die Probe diffundiert.

Das Verdichten der Proben war beim Aufheizen nach dem Aufbringen der Last sowie insbesondere im Temperaturbereich zwischen 1573-1773 K deutlich akustisch wahrnehmbar.

Im Anschluß an das Heißpressen wurden alle hergestellten Proben unter Argon-Schutzgas bei 0,1 MPa Gesamtdruck gegläht, um das thermodynamische Gleichgewicht einzustellen. Sämtliche Wärmebehandlungen bis max. 1573 K wurden in einem Ofen des Typs "Heraeus Thermicon P" durchgeführt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10 K pro Minute, die Haltezeit betrug einheitlich 5 Stunden. Gegenüber Öfen mit Wolfram- oder Graphitheizelementen hat man hier den Vorteil, daß eventuell abdampfende Bestandteile nicht mit dem Heizelement reagieren und eine

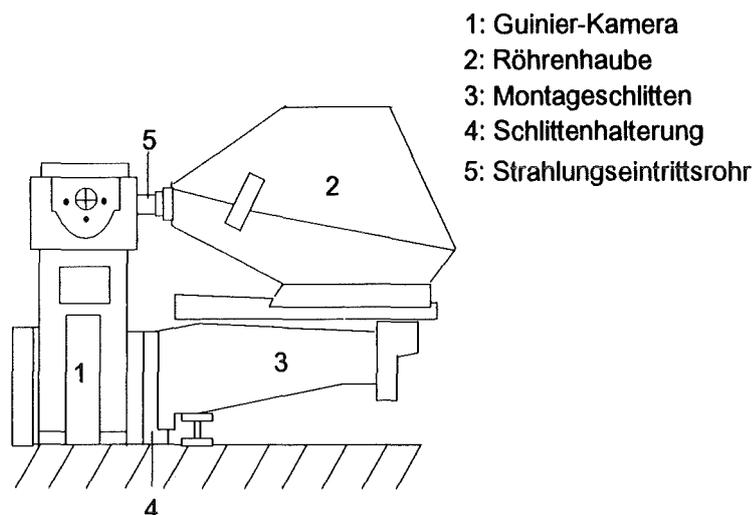
Kohlenstoffanreicherung in der Probe vermieden werden kann. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement (EI 18) gemessen und über ein Regelgerät (Euratherm) konstant gehalten.

Wärmebehandlungen nichtoxidischer Proben bei höheren Temperaturen wurden in einem Wolfram-Heizelement-Ofen (Heraeus) durchgeführt. Auch hier wurde unter Argon-Schutzgas ein Gesamtdruck von 0,1 MPa eingestellt.

4.2 Analysemethoden

4.2.1 Röntgenbeugungsanalyse

Die Röntgenbeugungsanalyse dient zur Identifizierung der nach dem Heißpressen und Glühen vorliegenden Phasen. Weiterhin ist es möglich, die Gitterkonstanten der einzelnen Phasen zu bestimmen und so Aussagen über Stöchiometrie und Homogenitätsbereiche zu treffen. Es wurde eine Apparatur nach dem Prinzip von Guinier /Kle83/ mit einer Kamera des Typs FR552 verwendet. Abb. zeigt den prinzipiellen Aufbau der Röntgenapparatur.



- 1: Guinier-Kamera
- 2: Röhrenhaube
- 3: Montageschlitten
- 4: Schlittenhalterung
- 5: Strahlungseintrittsrohr

Abb. 4-3: Aufbau der verwendeten Röntgenanlage nach dem Guinier-Prinzip

Ein Teil jeder heißgepressten Probe wurde unter Heptan in einem Hartmetallmörser zerkleinert und anschließend getrocknet. Das Pulver wurde dann unter Beimischung von Silikonfett auf einen Probenträger aufgebracht. Als Standard diente NaCl-Pulver. Die von der Ordnungszahl der beteiligten Elemente abhängige Belichtungszeit betrug zwischen 3 und 7 Stunden. Es wurde ausschließlich $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung verwendet.

Im folgenden wird kurz das Prinzip der Röntgenbeugungsanalyse erläutert. Bei Untersuchungen nach dem Guinier-Verfahren /Kle83/ werden die Proben mit monochromatischem Röntgenlicht durchstrahlt, wobei die Strahlen an den Gitterebenen der Kristalle gebeugt werden. Diese Beugung ist abhängig vom Beugungswinkel, dem Abstand der Gitterebenen sowie der Wellenlänge der Röntgenstrahlen.

Mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

n = Ordnungszahl des Beugungsstrahls

d = Netzebenenabstand

θ = Beugungswinkel

λ = Wellenlänge

ist es möglich, die d -Werte zu ermitteln und somit die einzelnen vorliegenden Phasen zu bestimmen (JCPDS-Kartei).

4.2.2 Gefügeanalyse

Um die Gefüge der heißgepreßten und geglühten Proben begutachten zu können, wurden die Proben zunächst in einer Warmeinbettpresse ("Prontopreß-2", Fa. Struers) bei einem Preßdruck von 2 MPa und einer Temperatur von 413 K unter Verwendung von Einbettgranulat in Kunststoffzylinder mit einem Durchmesser von 25 mm eingebettet. Das anschließende Schleifen bzw. Läppen wurde auf einer "Planopol-2"-Schleifmaschine (Fa. Struers) folgendermaßen durchgeführt:

- 1) Schleifen mit einer kunststoffgebundenen Diamantschleifscheibe der Körnung 20 μm (10 Min)
- 2) Läppen der Proben mit Petrodisk-M-Läppscheiben bei Körnungen von 15 μm , 7 μm und 1 μm und entsprechendem Diamantspray (jeweils ca. 1 Stunde)
- 3) Polieren mit einer Texmet-Tuch-Scheibe und einer 1 μm -Diamantpaste (1 Stunde).

Um trockene Reibung zwischen den Proben und den Scheiben zu vermeiden, erfolgte das Schleifen mit der Diamantschleifscheibe unter ständiger Wasserzufuhr und bei den übrigen Scheiben unter Zufuhr von Ethanollösung.

Gefügeuntersuchungen wurden in dieser Arbeit durchgeführt, um die röntgenographischen Ergebnisse im Hinblick auf Art und Anzahl der vorliegenden Phasen zu bestätigen. Zusätzlich ergaben sich Hinweise auf Korngröße und Verteilung der Phasen.

4.2.3 Chemische Analyse

Zur Ermittlung der elementaren Zusammensetzung wurde von nahezu allen hergestellten Proben eine chemische Analyse durchgeführt.

Hierbei wurden die Metallkonzentrationen nach einem zeitaufwendigen oxidativen Schmelzaufschluß mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt.

Zur Bestimmung von Stickstoff wurden die entsprechenden Proben nach einem Säureaufschluß in der Kjehldahl-Apparatur destilliert und anschließend der absorbierte Ammoniak acidometrisch titriert.

Die Sauerstoffbestimmung lief über die Trägergasheißextraktion, bei der die Probe mit metallischem Badmaterial (Platin) im Graphittiegel zersetzt wird; das gebildete CO wurde infrarotspektrometrisch gemessen.

Der Kohlenstoff wurde über die Verbrennung im Sauerstoffstrom bestimmt; anschließend wurde das gebildete CO₂ infrarotspektrometrisch ermittelt.

Alle oben aufgezählten Verfahren beruhen auf einer matrix- und zeitabhängigen Kalibration.

4.2.4 Analyse mit der Röntgenmikrosonde

Ausgewählte Anschliffe wurden mit einer Röntgenmikrosonde des Typs "Camebax Microbeam" der Firma CAMECA untersucht. Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich, die elementare Zusammensetzung von gezielt ausgewählten Körnern im Anschliff zu bestimmen und rechnerisch Rückschlüsse bezüglich der vorliegenden Phasen zu ziehen.

Die laterale Auflösung der verwendeten Mikrosonde liegt bei ca. 2 μm , die Informationstiefe ist von Beschleunigungsspannung und Probenmaterial abhängig. Die Eindringtiefe des Elektronenstrahls ist bei Proben, die aus leichten Elementen bestehen, größer als bei Proben, die aus schweren Elementen bestehen.

Die Identifikation der einzelnen Elemente erfolgt über ihre charakteristische Röntgenstrahlung, wobei die Röntgenstrahlung von Spektrometern erfaßt wird. Für quantitative Analysen wird die Röntgenintensität des zu analysierenden Elements mit der Intensität eines Standards verglichen. Ein Programm berechnet aus dem Verhältnis der Röntgenintensitäten von Probe und Standard iterativ die Konzentration des Elements. Hierbei werden Korrekturfaktoren für Absorption und Fluoreszenz sowie die Korrektur für die Ordnungszahl berücksichtigt.

5. Einsatz von thermodynamischen Daten und Rechenprogrammen in der Praxis

5.1 Ermittlung von Daten und Modellierung von Lösungen

Thermodynamische Daten für Elemente und viele binäre Verbindungen sind in Literatursammlungen verfügbar /Bar73/ /Bar89/ /Hul73a/ /Hul73b/ /Jan85/ /Lan61/ /Yok88/. Es finden sich jedoch schon bei ternären und insbesondere bei noch höherkomponentigeren Systemen wenig Daten, mit denen sich die Wechselwirkungen zwischen einzelnen Spezies beschreiben lassen. Diese Wechselwirkungen sind jedoch von großer Bedeutung, wenn man das Verhalten realer Lösungen im festen und flüssigen Zustand charakterisieren möchte /Kau70/.

Zur Ermittlung von Daten für thermodynamische Berechnungen und Abschätzung von Phasengleichgewichten werden im folgenden die unterschiedlichen in dieser Arbeit angewandten Verfahren erläutert.

Datenermittlung

Neue thermodynamische Daten für binäre Phasen kann man mit Hilfe von kalorimetrischen und thermoanalytischen Methoden experimentell ermitteln, wobei jedoch ein großer apparativer und zeitlicher Aufwand erforderlich ist. Bei Kenntnis des Strukturtyps und der Bindungsart einer binären Phase ist es möglich, Rückschlüsse auf die Daten für die Freie Bildungsenthalpie zu ziehen, insbesondere dann, wenn bereits Daten für ähnliche Phasen aus der Literatur vorliegen. Die Datenbereiche für ternäre Verbindungen lassen sich mit Hilfe von binären Randdaten zuverlässig eingrenzen. Daten für die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Phasen erhält man über Modellierungen, in denen beispielsweise festgelegt wird, ob die Phasen Mischkristalle bilden können oder einzelne Atome einer Phase in Defektstrukturen anderer Phasen eingelagert werden können.

Berechnung und Abschätzung von Phasengleichgewichten aus Randdaten

Bei dieser Methode sind z. B. in einem ternären System die thermodynamischen Daten der binären Randverbindungen notwendig, um die Bedingungsgleichung für das ternäre Gleichgewicht aufzustellen. Die Ausbildung eines bestimmten Verteilungsgleichgewichtes ist hier jedoch nicht unmittelbar von der Höhe der Einzelbeträge der thermodynamischen Daten abhängig, sondern von den *Differenzen* der freien Bildungsenthalpien der Randverbindungen. Die Änderung eines Verteilungsgleichgewichtes, gemessen an der Änderung der Verteilungskonzentration einer bestimmten Komponente, nimmt mit abnehmender Differenz der freien Bildungsenthalpien der Randverbindungen zu. Sind an den Verteilungsgleichgewichten Phasen sehr unterschiedlicher Stabilität beteiligt, so bilden sich allmählich extreme Konodenlagen aus, die auf weitere Änderung nach noch höheren Werten nur noch wenig ansprechen /Rud63/. Es ist ebenfalls möglich, das Verfahren umgekehrt anzuwenden und von gemessenen Phasengleichgewichten auf die Energie der Randdaten zurückzurechnen. Hierbei gilt, daß je geringer die Stabilitätsunterschiede der Verbindungen sind, desto genauer läßt sich aus den gemessenen Konodenlagen die Differenz der freien Bildungsenthalpien der Randverbindungen angeben.

Die Berechnung von Phasengleichgewichten aus den binären Randdaten wurde in dieser Arbeit mit dem Programm "Thermo-Calc" /Jan92/ und den hierin enthaltenen Daten (vorwiegend aus /Jan85/) durchgeführt.

Überprüft wurden die Berechnungen nach dem sogenannten "Klärkreuzverfahren", bei dem die Phasengleichgewichte durch die Auswahl weniger, gezielter Probenzusammensetzungen ermittelt werden können. Als Beispiel sei hier ein hypothetisches System A-B-C angeführt, bei dem bekannt ist, daß bei den 5 Punkten A bis E Einphasengebiete existieren (Abb. 5-1). Die folgende Abbildung zeigt die 5 Möglichkeiten für die Aufteilung des isothermen Schnittes:

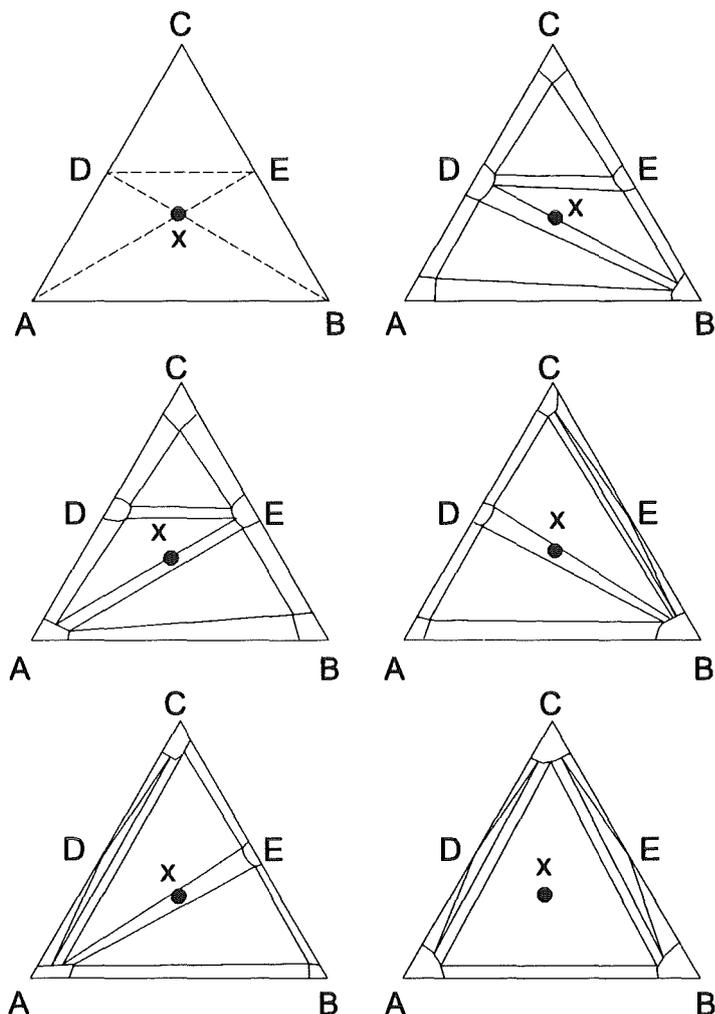


Abb. 5-1: Hypothetisches ternäres System A-B-C mit der Probenlage x nach /Hem78/

Mit Hilfe einer einzigen Probenzusammensetzung x, die bei der entsprechenden Temperatur bis zum Gleichgewicht gegläht und anschließend röntgenographisch und keramographisch untersucht wird, lassen sich von den angegebenen Möglichkeiten mindestens drei ausschließen. Ergeben die röntgenographische und keramographische Untersuchung beispielsweise, daß in der Probenzusammensetzung "x" die zwei Phasen D und B vorliegen, so kommen nur die Phasenfeldaufteilungen in den Abbildungen oben rechts und Mitte rechts in Frage. Die in den

Abbildungen Mitte links, unten links sowie unten rechts gezeigten Aufteilungen können dann nicht vorliegen, da die Phase E bei den experimentellen Untersuchungen nicht ermittelt wurde.

Modellierung von Lösungen

Der Exzeßterm ${}^{\text{ex}}g$, der alle über das ideale Verhalten hinausgehenden Energiebeiträge erfaßt, läßt sich analytisch beschreiben durch Approximationsfunktionen, Modelle oder durch Extrapolation /Pet84/.

Die analytischen Beschreibungen sind im Programm "Thermo-Calc" integriert und lassen sich daher mit entsprechenden vorhandenen oder selbst ermittelten Daten leicht anwenden.

Unter *Approximationsfunktionen* versteht man rein mathematische Beschreibungen der Konzentrationsabhängigkeit x in Polynomen (mit A, B, C, D, P = Konstanten; i = Anzahl der in Wechselwirkung stehenden Lösungen). Als Beispiele seien folgende Funktionen unterschiedlicher Autoren genannt:

$${}^{\text{ex}}g = x_1 \cdot x_2 \cdot \sum_i A \cdot x_2^i \quad \text{Margules /Mar95/}$$

$${}^{\text{ex}}g = x_1 \cdot x_2 \cdot \sum_i C_i \cdot x_1^{i-1} \cdot x_2^i \quad \text{Borelius /Bor34/}$$

$${}^{\text{ex}}g = x_1 \cdot x_2 \cdot \sum_i B_i \cdot (x_1 - x_2)^i \quad \text{Redlich/Kister /Red48/}$$

$${}^{\text{ex}}g = x_1 \cdot x_2 \cdot \sum_i D_i \cdot P_i \cdot (x_1 - x_2) \quad \text{Bale/Pelton /Bal74/}$$

Modelle hingegen gehen von einer physikalischen Vorstellung über Wechselwirkungen zwischen Komponenten und/oder Spezies aus.

Das einfachste Modell ist das der *idealen Lösung*, welches keine Wechselwirkung kennt. Das Modell der *regulären Lösung* basiert auf einer konzentrationsunabhängigen Paarwechselwirkung ohne Einfluß auf die Anordnung, d.h. auf die Größe des Entropieterms. Beim *Wagner-Schottky-Modell* /Wag30/ werden Atomsorten den Untergittern zugeordnet, Defekte werden statistisch auf die Untergitter verteilt. Dieses Modell existiert in zahlreichen Variationen und wird auch als "*Untergitter-Modell*" bezeichnet.

Weiterhin existiert noch ein spezielles Modell zur Beschreibung von Schmelzen mit starker Wechselwirkung. Es handelt sich hier um das sogenannte "*Assoziatmodell*" /Som82/, welches davon ausgeht, daß in der Schmelze "Moleküle" definierter Zusammensetzung mit größerer Lebensdauer als die mittlere Stoßzeit existieren. Diese Assoziat stehen im homogenen Gleichgewicht mit den Komponenten.

Ein häufig verwendetes Verfahren zur Beschreibung von höherkomponentigen Systemen ist die *Extrapolation*, wobei der Übergang von Randsystemen in das jeweils höherkomponentigere System durchgeführt wird.

Schaffung einer Datenbasis

In der vorliegenden Arbeit wird bei den meisten durchgeführten Berechnungen auf Extrapolationen zurückgegriffen, wenn für die binären Systeme genügend zuverlässige Daten vorliegen. So kann dann aus jeweils drei kritisch ausgewerteten binären Randsystemen ein Vorschlag für das ternäre System in Form eines isothermen Schnittes gemacht werden.

Gibt es Hinweise auf ternäre Phasen, so werden Daten für diese Phasen aus der Existenz der binären Phasen abgeschätzt. Es ist jedoch zu bemerken, daß für nach diesem Verfahren abgeschätzte ternäre Phasen keine Absolutwerte angegeben werden können, sondern nur Grenzwerte, zwischen denen sich der jeweilige Wert für die freie Enthalpie bewegt.

Sofern Hinweise auf ausgedehnte Mischkristallbereiche vorliegen, werden Wechselwirkungen zwischen Phasen mit dem "Untergitter-Modell" /Wag30/ modelliert. Meist läßt sich schon aufgrund der Isotypie von binären Verbindungen auf die Bildung fester Lösungen schließen. Ausgedehnte Mischkristallbereiche wurden beispielsweise in den Gruppen der ternären Me-C-O und Me-N-O Systeme festgestellt (Me=Übergangsmetall der 4.-8. Gruppe).

Die verwendeten thermodynamischen Daten für die einzelnen Phasen stammen vorwiegend aus den im Programm "Thermo-Calc" /Jan92/ integrierten Datenbanken. Zusätzlich wurden diese Daten durch kritisch ausgesuchte Daten aus der Literatur ergänzt. Für die ternären Phasen wurde neue, eigene Daten ermittelt, die in den Tabellen 6-1a, 6-1b und 6-1c detailliert aufgeführt sind. Weiterhin konnte für das System Ti-Zr-C-B-N-O in dieser Arbeit ein vollständig neuer, umfangreicher Datensatz erarbeitet werden, der im Anhang beigelegt ist.

5.2 Praktische Informationen aus Phasendiagrammen

Die Kenntnis von Phasendiagrammen ist eine wesentliche Voraussetzung für die Entwicklung und Optimierung von Werkstoffen. Zustandsdiagramme dienen sozusagen als "Landkarten" der Werkstoffkunde, in denen z.B. für ein Zweistoffsystem eingetragen ist, welcher Zustand bei gegebener Zusammensetzung und Temperatur stabil ist.

Phasenaufbau und -zusammensetzung bei der Werkstoffherstellung lassen sich mit Hilfe von Phasendiagrammen vorhersagen bzw. gezielt einstellen.

Als wichtige praktische Informationen aus Phasendiagrammen sind insbesondere zu nennen:

- Reaktionsverhalten
- Phasenzusammensetzung
- Gefügeentstehung
- Aktivitätsänderung.

Aus Phasendiagrammen erhält man weiterhin Informationen über den Verlauf von Löslichkeitslinien und kann so z.B. bestimmen, bei welcher Zusammensetzung sich eine Phase aus übersättigter Lösung ausscheidet oder eine α - β -Umwandlung stattfindet.

Die Kenntnis des Reaktionsverhaltens ist bei der Abkühlung von Legierungen von großer Bedeutung. Hier können anhand eines Phasendiagramms die Zustandspunkte *ohne* Phasenreaktion sowie mit 2-, 3- und 4-Phasenreaktion abgelesen werden. Eine hieraus resultierende praktische Anwendung ist die Nutzung von ternären Eutektika bei der Herstellung von Loten; eine negative Auswirkung haben ternäre Eutektika jedoch auf das Warmumformungsverhalten von Werkstoffen.

Die Gefügeentstehung hat einen großen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften von Werkstoffen. Auch hier sind Phasendiagramme sehr hilfreich, da das Phasengleichgewicht in direkter Beziehung zur Gefügeausbildung steht.

Die Kenntnis von Zustandsdiagrammen führt zur direkten Optimierung von Werkstoffen, wenn die Entstehung von mehrphasigen Gefügen sowie die Möglichkeiten der Kornverfeinerung berücksichtigt werden. Zweiphasige Gefüge der Zusammensetzung $TiC_{1-x} + TiB_2$ aus dem ternären System Ti-C-B konnten in den letzten Jahren durch die Anwendung der Phasendiagramme (Ti-C-B und TiC-TiB₂) optimiert werden und stehen hier repräsentativ für die Gruppe der mehrphasigen Werkstoffe.

Ein "Maßschneidern" von Werkstoffen ist weiterhin möglich durch das Ausnutzen von Mischkristallbereichen. Die Grenzen dieser Mischkristallbereiche sind fester Bestandteil von Phasendiagrammen.

Auch das Werkstoffverhalten bei veränderten Parametern wie z.B. erhöhten Temperaturen oder Einsatz in reaktiver Umgebung (Oxidation, Korrosion) ist durch Phasendiagramme zu beschreiben. Dem Materialkontakt bei erhöhten Temperaturen kommt hierbei in der Praxis eine besondere Bedeutung zu; betroffen sind die gesamte Werkstoff- und Schichtherstellung.

Für eine rationelle Werkstoffherstellung liefern Phasendiagramme konkrete Hinweise. Als Beispiel sei hier das Flüssigphasensintern von Hartmetall-Systemen genannt, wobei der Bereich der optimalen Werkstoffzusammensetzung und Sintertemperatur durch das 2-Phasen-Gebiet Hartmetall+Schmelze gegeben ist.

Insgesamt kann festgehalten werden, daß Phasendiagramme sowohl für die Werkstoffherstellung als auch für die Werkstoffoptimierung und das Werkstoffverhalten von grundlegender Bedeutung sind und daher wertvolle Informationsquellen für den Praktiker darstellen.

6. Ergebnisse

Im folgenden werden die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt, welche auf einer kritischen Literaturlauswertung von 690 Systemen sowie eigenen Berechnungen mit dem Programm "Thermo-Calc" /Jan92/ und eigenen experimentellen Untersuchungen beruhen.

Die wesentlichen Resultate sind hierbei folgende:

- a) Es wurden erstmalig ein Vergleich und eine Bewertung der derzeit verfügbaren Rechenprogramme zur Berechnung thermodynamischer Gleichgewichte insbesondere im Hinblick auf die Nutzung durch den Praktiker vorgenommen.
- b) Eine kritische Bewertung und Auswahl von vorhandenen thermodynamischen Daten wurde durchgeführt.
- c) Es wurden eigene, neue Daten (insbesondere für ternäre Phasen) ermittelt.
- d) Durch eine Synthese von kritischer Literaturlauswertung, Berechnung und Experiment konnte gezeigt werden, wie mit geringem Aufwand ein Überblick über die Gleichgewichte und das Reaktionsverhalten von Mehrstoffsystemen erhalten werden kann.
- e) 126 Systeme konnten erstmals berechnet und 52 Systeme durch Rechnung und mit gezielten Experimenten als Phasendiagramm aufgestellt werden.

6.1 Gegenüberstellung und Bewertung der unterschiedlichen Rechenprogramme

Es wurden alle wichtigen derzeit verfügbaren Rechenprogramme ausführlich getestet und gegenübergestellt, um ein optimales Programm zur Berechnung thermodynamischer Gleichgewichte zu ermitteln. Als Einzelprogramme sind hier zu nennen:

- equiTherm /Zei81/
- TerQuat /Kli90/ /Kli92/
- Lukas-Programm /Hen78/ /Luk92/
- ChemSage /Eri90/
- MT-DATA /Bar89a/ /Dav90/
- Thermo-Calc /Jan92/

Folgende Kriterien wurden herangezogen, um die Programme miteinander vergleichen und bewerten zu können:

- die Leistungsfähigkeit in rechnerischer Hinsicht, d.h. die Möglichkeiten zur Berechnung von Phasengleichgewichten und Phasendiagrammen
- die Möglichkeiten der Optimierung von Daten
- die Benutzerfreundlichkeit, d.h. die Handhabung der einzelnen Programme sowie die Qualität der mitgelieferten Handbücher und programminternen Erklärungen

- die Eingliederung von Datenbanken (sowohl selbst erstellte als auch fremde Datenbanken) sowie die Anpassung an vorhandene Hardware
- die Darstellungsmöglichkeiten der Rechenergebnisse in tabellarischer und/oder graphischer Form.

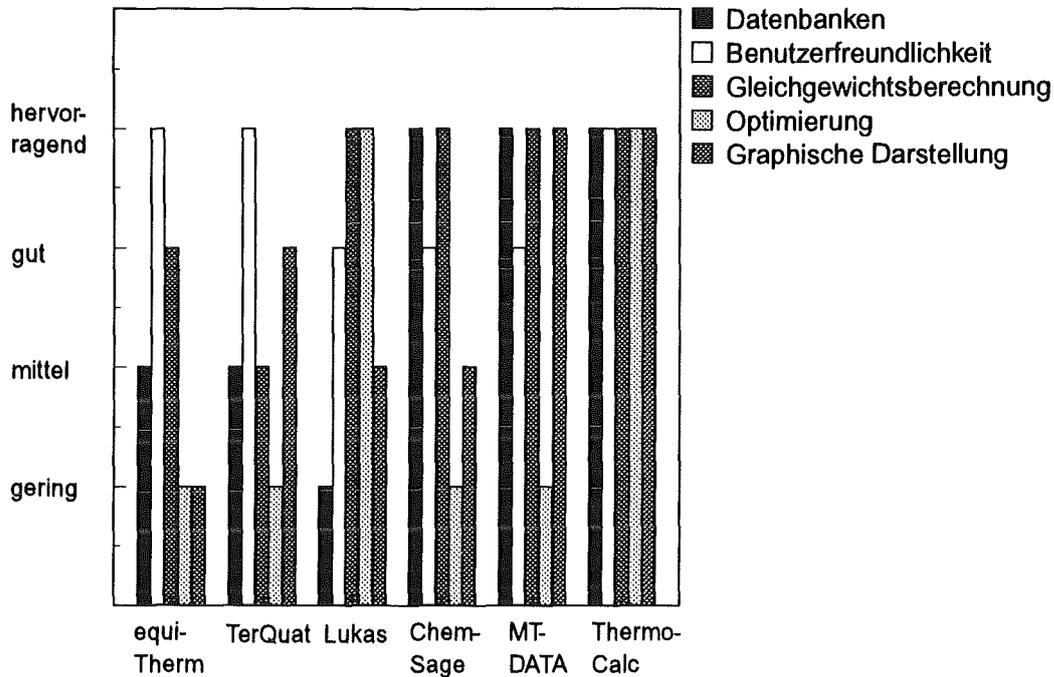


Abb. 6-1: Gegenüberstellung und Bewertung der Rechenprogramme

Abb. 6-1 zeigt eine Gegenüberstellung und Bewertung der Rechenprogramme, die im folgenden anhand der Ergebnisse für die einzelnen Programme erläutert wird.

Die Stärken des Programms equiTherm /Zei89/ liegen in der einfachen Handhabung (deutschsprachige Version, menügeführte Benutzeroberfläche) sowie in der zuverlässigen Gleichgewichtsberechnung, welche auf dem Programm SOLGASMIX /Eri75/ basiert. Da die Rechenergebnisse jedoch nur tabellarisch und nicht graphisch dargestellt werden können, ist das Einsatzgebiet von equiTherm für die praxisnahe Anwendung beschränkt. Eine weitere Einschränkung bedeutet die Tatsache, daß es nicht möglich ist, eigene Daten in die mitgelieferte Datenbank einzugeben. Auch die Optimierung von Daten ist nicht möglich.

TerQuat /Kli90/ ist geeignet für ternäre und quaternäre Gleichgewichte, die Verbindungen mit geringen oder gar keinen Randlöslichkeiten beinhalten. Die hohe Benutzerfreundlichkeit ist gewährleistet durch eine deutschsprachige Version mit Fenstermenü-Technik. Man erhält mit TerQuat einen schnellen, näherungsweise Überblick über die vorliegenden Phasenbeziehungen. Weiterhin besteht die Möglichkeit, eigene thermodynamische Daten in eine Datenbank einzugeben. Dieses Programm ist jedoch für Systeme mit ausgeprägten Randlöslichkeiten nicht geeignet.

Das Lukas-Programm /Hen78/ bietet sehr gute Möglichkeiten zur Berechnung von Gleichgewichten und Optimierung von Datensätzen. Die aufwendige Erstellung eigener Datensätze mit dem Lukas-Programm wurde seit 1990 deutlich verbessert; z.B. läuft die Erstellung von Dateien, die die thermodynamischen Parameter für die zu berechnenden Systeme enthalten, über ein Programm, das

die erforderlichen Angaben beim Benutzer abfragt und die Antworten an die entsprechenden Stellen in der Datei positioniert; hierdurch wurde die Handhabung deutlich vereinfacht. Binäre Systeme sind mit dem Lukas-Programm graphisch darstellbar, höherkomponentige Systeme jedoch nur mit zusätzlichen Graphikprogrammen. Das Lukas-Programm ist daher mehr für den Anwender im wissenschaftlichen Bereich geeignet, der sich intensiv mit Berechnungen beschäftigt, als für den Praktiker, der möglichst schnell Resultate zu Werkstoffoptimierung benötigt.

ChemSage /Eri90/ hat Zugang zu umfangreichen thermodynamischen Daten und stellt die Ergebnisse von Gleichgewichtsberechnungen als Tabelle bzw. in der neuesten Version teilweise als Graphik dar. Beispielsweise ist der Verlauf der Funktionen für die freien Enthalpien der einzelnen Phasen in Abhängigkeit des Mengenanteils einer Komponente bei konstanter Temperatur graphisch darstellbar; isotherme Schnitte sowie Temperatur-Konzentrations-Schnitte sind jedoch zur Zeit noch nicht möglich. Aus diesem Grund ist ChemSage für eine rationelle Berechnung und Darstellung von Phasendiagrammen weniger geeignet.

Das Programm MTDATA /Dav90/ ist gut geeignet für Gleichgewichtsberechnungen mehrkomponentiger Systeme sowie deren graphische Darstellung. MTDATA hat Zugang zu umfangreichen thermodynamischen Datenbanken. Es besteht jedoch keine Möglichkeit, Datensätze zu optimieren. Dieses Programm ist daher für die praxisnahe Anwendung sehr gut geeignet, jedoch ungeeignet für die Ermittlung von optimierten Koeffizienten, welche die thermodynamischen Funktionen beschreiben.

Thermo-Calc /Jan92/ ist sowohl für Gleichgewichtsberechnungen als auch für die Datenoptimierung und graphische Darstellung der Ergebnisse sehr gut geeignet. Aufgrund der Strukturierung des Programms, welches sich übersichtlich in verschiedene Programmblöcke gliedert, ist es sowohl dem Anfänger als auch dem fortgeschrittenen Benutzer möglich, zuverlässige Berechnungen durchzuführen und die Ergebnisse in Diagrammform oder tabellarisch darzustellen. Dieses Programm eignet sich also für den praxisnahen Einsatz zur Lösung von Werkstoffproblemen und gleichzeitig für spezielle thermodynamische Berechnungen und die Optimierung von Datensätzen.

Aus der Abb. 6-1 geht hervor, daß Thermo-Calc bei der Überprüfung der Entscheidungskriterien insgesamt die besten Bewertungen erhielt; daher wurden alle eigenen Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit mit Thermo-Calc durchgeführt.

6.2 Methode der rationellsten Phasendiagrammermittlung und Schaffung einer Datenbasis

Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur möglichst schnellen und zuverlässigen Ermittlung von Phasendiagrammen basiert auf kritischer Auswertung von Literatur für insgesamt 690 Systeme sowie der Synthese aus Literaturlauswertung, Berechnung und stichprobenartiger experimenteller Untersuchung. Für die Systeme, die bislang nicht durch Phasendiagramme charakterisiert worden sind, wurden thermodynamische Daten aus Standardwerken /Bar73/ /Cha85/ /Wag82/ benutzt bzw. neue Daten abgeschätzt. In Kap. 6.3 ist zu jedem Einzelsystem ein Hinweis auf die Herkunft der bei der Berechnung verwendeten Daten enthalten, so daß mit Hilfe dieser Informationen die Rechnung nachvollziehbar ist. Speziell für das technologisch bedeutsame System Ti-Zr-C-B-N-O konnte eine

neue Datenbank im Thermo-Calc-Format erarbeitet werden, die im Anhang (siehe S. 295) beigelegt ist. Für Mischkristall- und Löslichkeitsbereiche wurde hierbei das sogenannte "Untergitter-Modell" /Wag30/ verwendet, welches die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Phasen beschreibt. Die Daten für binäre Randsysteme wurden kritisch geprüft und für die meisten Systeme aus den in Thermo-Calc /Jan92/ integrierten Datenbanken übernommen. Durch Extrapolation der binären Systeme konnten isotherme Schnitte für ternäre Systeme berechnet werden. Datenbereiche für experimentell nachgewiesene ternäre Phasen wurden hierbei aus den binären Randdaten abgeschätzt. Die Abschätzung dieser neuen Stabilitätsbereiche ist in den Tabellen 6-1a bis 6-1c dargestellt. Ausgehend von den Stabilitäten der binären Randphasen wurden hier die Extremwerte ermittelt, welche die freie Enthalpie der jeweiligen ternären Phase annehmen kann. Durch eine solche Eingrenzung der Werte für die freie Enthalpie, die eine wesentliche Voraussetzung für die Ermittlung des Phasendiagramms darstellt, kann ein sinnvoller und wahrscheinlicher Vorschlag für die Phasenverhältnisse in Form von isothermen Schnitte dargestellt werden.

Konkret wurde die Abschätzung der Stabilitätsbereiche für die in Tab. 6-1a bis 6-1c enthaltenen ternären Phasen folgendermaßen durchgeführt:

1) Die Daten für die binären Randphasen bei einer definierten Temperatur (1273 K) und einem definierten Druck (0,1 MPa) sind in allen Fällen aus der Literatur bekannt und werden daher als Basis verwendet.

2) Unter der vorläufigen Annahme, daß die ternäre Phase nicht existent sei, wurde rechnerisch aus den Differenzen der freien Bildungsenthalpien der binären Phasen ermittelt, wie der ternäre isotherme Schnitt (ohne das Auftreten der ternären Phase) aussehen würde.

3) Die durchgeführten Berechnungen wurden erweitert, indem die Existenz der ternären Phasen für das jeweilige System als gegeben vorausgesetzt wurde; dieses ist auf der Tatsache begründet, daß alle aufgeführten ternären Phasen in der Literatur bereits experimentell nachgewiesen werden konnten.

4) Aus den Differenzen der freien Bildungsenthalpien von binären Phasen und den jeweiligen ternären Phase wurden rechnerisch die Grenzen für die Stabilitätsbereiche der ternären Phase ermittelt. Man erhält auf diese Weise konkrete Zahlenangaben für ein unteres bzw. oberes Limit der freien Bildungsenthalpien von ternären Phasen bei definierter Temperatur und definiertem Druck. Unter Beachtung der Phasenregel erhält man weiterhin wahrscheinliche Vorschläge für isotherme Schnitte, aus denen die jeweilige Phasenfeldaufteilung zu entnehmen ist. Diese isothermen Schnitte wurden nach Abschätzung der ternären Daten mit dem Programm "Thermo-Calc" /Jan92/ unter Berücksichtigung der Daten für alle auftretenden Phasen zuverlässig berechnet.

52 berechnete Phasendiagramme wurden zusätzlich experimentell untersucht, um die Zuverlässigkeit der Berechnungen zu überprüfen. Hier zeigte sich eine weitgehende Übereinstimmung von Berechnung und Experiment, die in Kap. 6.3 jeweils anhand der Einzelsysteme diskutiert wird. Für die experimentelle Verifizierung der Berechnungen reicht es aus, wenige stichprobenartige Untersuchungen in einem isothermen Schnitt durchzuführen. Mit nur 1 bis 2 gezielt ausgewählten Probenlagen ist es meist möglich, die prinzipielle Phasenfeldaufteilung zu ermitteln.

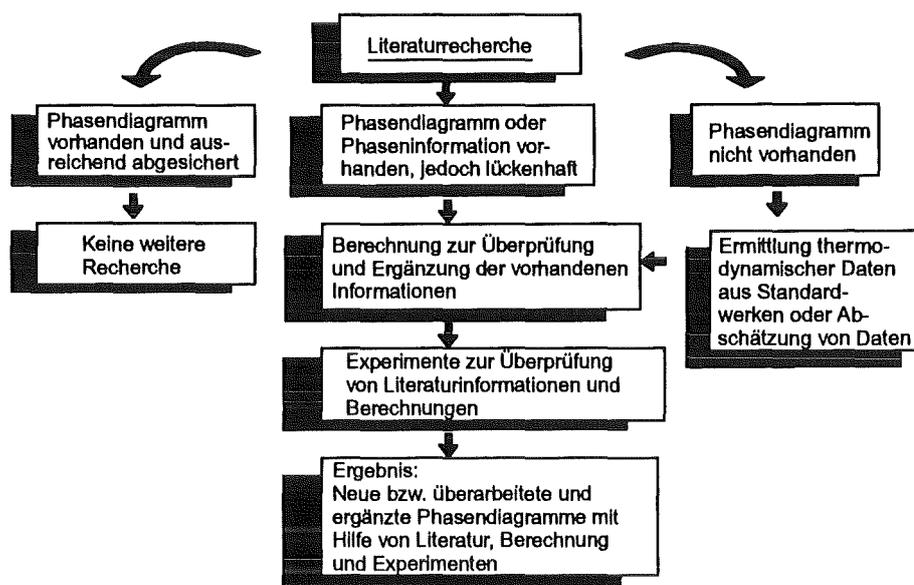


Abb. 6-2: Vorgehensweise bei der Ermittlung von Phasendiagrammen

Tab. 6-1a: Stabilitätsbereiche für ternäre Phasen ermittelt aus den Gleichgewichten mehrkomponentiger Systeme

Phase	$f\Delta G^0_{1273}$ in kJ/mol	Für die Rechnung verwendeter Wert in kJ/mol
(Ce,Al)B ₄	-329 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -283	$f\Delta G^0_{1273} = -306$
CeNiC ₂	-230 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -70	$f\Delta G^0_{1273} = -150$
CeCO	-427 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -382	$f\Delta G^0_{1273} = -405$
CrAlC ₂	-81 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -57	$f\Delta G^0_{1273} = -69$
Cr ₅ Si ₃ C _x	-270 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -230	$f\Delta G^0_{1273} = -250$
GdCO	-436 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -274	$f\Delta G^0_{1273} = -355$
GdVB ₄	-704 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -447	$f\Delta G^0_{1273} = -576$
Hf ₂ Al ₃ C _{5-x}	-249 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -176	$f\Delta G^0_{1273} = -213$
Hf ₃ AlN	-342 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -287	$f\Delta G^0_{1273} = -315$
Hf ₅ Al ₃ N	-367 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -273	$f\Delta G^0_{1273} = -320$
HfTiO ₄	-1824 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -1663	$f\Delta G^0_{1273} = -1744$
(La,Al) ₂ O ₃	-1819 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -1706	$f\Delta G^0_{1273} = -1763$
LaBC	-156 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -93	$f\Delta G^0_{1273} = -125$

Tab. 6-1b: Stabilitätsbereiche für ternäre Phasen ermittelt aus den Gleichgewichten mehrkomponentiger Systeme

Phase	$f\Delta G^0_{1273}$ in kJ/mol	Für die Rechnung verwendeter Wert in kJ/mol
LaB ₂ C ₂	-223 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -157	$f\Delta G^0_{1273} = -190$
LaB ₄ C ₄	-449 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -326	$f\Delta G^0_{1273} = -388$
LaCO	-270 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -130	$f\Delta G^0_{1273} = -200$
LaNiC ₂	-230 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -73	$f\Delta G^0_{1273} = -152$
LaSi ₃ N ₅	-913 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -887	$f\Delta G^0_{1273} = -900$
La ₂ SiO ₅	-2561 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -2256	$f\Delta G^0_{1273} = -2409$
La ₂ Si ₂ O ₇	-3417 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -3154	$f\Delta G^0_{1273} = -3286$
LaZr ₂ O ₇	-2678 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -2423	$f\Delta G^0_{1273} = 2551$
Mo ₃ Al ₂ C	-25 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -22	$f\Delta G^0_{1273} = -24$
Nb ₂ AlC	-155 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -83	$f\Delta G^0_{1273} = -119$
NbCrN	-210 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -202	$f\Delta G^0_{1273} = -206$
NdCO	-347 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -276	$f\Delta G^0_{1273} = -312$
(Nd, Yb)O	-480 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -230	$f\Delta G^0_{1273} = -355$
NiTiO ₄	-1805 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -1743	$f\Delta G^0_{1273} = -1774$
PrNiC ₂	-230 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -72	$f\Delta G^0_{1273} = -151$
ScAlC	-176 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -58	$f\Delta G^0_{1273} = -117$
ScAlC ₃	-181 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -111	$f\Delta G^0_{1273} = -146$
(Sc, Al) ₂ O ₃	-1819 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -1582	$f\Delta G^0_{1273} = -1701$
ScCO	-1819 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -1523	$f\Delta G^0_{1273} = -1671$
ScSiO ₅	-2675 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -2431	$f\Delta G^0_{1273} = -2553$
Sc ₂ Si ₂ O ₇	-3531 < $f\Delta G^0_{1273}$ < -3244	$f\Delta G^0_{1273} = -3388$

Tab. 6-1c: Stabilitätsbereiche für ternäre Phasen ermittelt aus den Gleichgewichten mehrkomponentiger Systeme

Phase	$f\Delta G_{298}^0$ in kJ/mol	Für die Rechnung verwendeter Wert in kJ/mol
ScTiO ₃	-1420 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -1335	$f\Delta G_{1273}^0 = -1378$
ScZrO ₃	-1383 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -1350	$f\Delta G_{1273}^0 = -1367$
Si ₂ N ₂ O	-853 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -274	$f\Delta G_{1273}^0 = -564$
SmCO	-223 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -154	$f\Delta G_{1273}^0 = -189$
SmSi ₆ N ₁₁	-832 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -642	$f\Delta G_{1273}^0 = -737$
Ta ₂ AlC	-212 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -134	$f\Delta G_{1273}^0 = -173$
Ta ₅ Si ₃ C _x	-454 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -323	$f\Delta G_{1273}^0 = -389$
ThBC	-443 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -271	$f\Delta G_{1273}^0 = -357$
ThBC ₂	-476 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -253	$f\Delta G_{1273}^0 = -365$
Ti ₂ AlC _{1-x}	-98 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -67	$f\Delta G_{1273}^0 = -83$
Ti ₃ AlC _{1-x}	-181 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -78	$f\Delta G_{1273}^0 = -130$
Ti ₂ AlN	-272 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -243	$f\Delta G_{1273}^0 = -258$
Ti ₃ AlN	-459 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -416	$f\Delta G_{1273}^0 = -438$
Ti(C,O)	-495 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -181	$f\Delta G_{1273}^0 = -338$
UBC	-221 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -174	$f\Delta G_{1273}^0 = -198$
(Y,Al) ₂ O ₃	-1819 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -1727	$f\Delta G_{1273}^0 = -1773$
(Y,La) ₂ O ₃	-1816 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -1705	$f\Delta G_{1273}^0 = -1761$
(Y,Nd) ₂ O ₃	-1720 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -1705	$f\Delta G_{1273}^0 = -1713$
Y ₂ SiO ₅	-2672 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -2228	$f\Delta G_{1273}^0 = -2450$
Y ₂ Si ₂ O ₇	-3528 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -3349	$f\Delta G_{1273}^0 = -3439$
Yb ₂ OC	-702 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -669	$f\Delta G_{1273}^0 = -686$

Fortsetzung Tab. 6-1c: Stabilitätsbereiche für ternäre Phasen ermittelt aus den Gleichgewichten mehrkomponentiger Systeme

Phase	$f\Delta G_{298}^0$ in kJ/mol	Für die Rechnung verwendeter Wert in kJ/mol
ZrAl ₃ C _{5-x}	-199 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -123	$f\Delta G_{1273}^0 = -161$
Zr ₃ AlN	-336 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -275	$f\Delta G_{1273}^0 = -306$
Zr ₅ Si ₃ N ₇	-978 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -943	$f\Delta G_{1273}^0 = -961$
ZrSiO ₄	-1940 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -1912	$f\Delta G_{1273}^0 = -1926$
ZrTiB ₂	-322 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -319	$f\Delta G_{1273}^0 = -321$
ZrTiO ₄	-1993 < $f\Delta G_{1273}^0$ < -1780	$f\Delta G_{1273}^0 = -1887$

Abb. 6-2 zeigt eine schematische Übersicht über die Vorgehensweise bei der Ermittlung von Phasendiagrammen.

Die kritisch ausgewerteten Literaturstellen wurden katalogisiert und in dieser Arbeit als Anhang beigefügt. Sämtliche Informationen über das Vorhandensein von thermodynamischen Daten, von Phasendiagrammen und allgemeinen Phaseninformationen wurden hier erfaßt und als Grundlage für Berechnungen und experimentelle Informationen aufbereitet.

Hervorzuheben ist die große Bedeutung von kritisch ausgewerteten Literaturinformationen über Phasendiagramme für den Praktiker und die industrielle Werkstoffentwicklung. Erstmals wurden hier diese notwendigen Informationen umfassend zusammengestellt und zugänglich gemacht.

Als Ergebnis kann festgehalten werden, daß die Methode der rationellsten Phasendiagrammermittlung in einer Kombination aus kritischer Auswertung von Literaturinformation, Abschätzung neuer Daten, Berechnung mit Hilfe von vorhandenen Rechenprogrammen ("Thermo-Calc"/Jan92/) und stichprobenartiger experimenteller Überprüfung der Phasenfeldaufteilung liegt.

6.3 Phasendiagramme

Da viele Untersuchungen im Bereich der Phasendiagramme aus der Literatur verfügbar sind, wurden in der vorliegenden Arbeit nur die Systeme berechnet bzw. experimentell untersucht, welche bisher unbekannt oder nur teilweise bekannt waren. Ein weiteres Kriterium für die Auswahl der zu untersuchenden Systeme bestand in deren technologischer Bedeutung sowie in der Zuverlässigkeit der bisher in der Literatur vorliegenden Ergebnisse. Bei widersprüchlichen Literaturinformationen und großer technologischer Bedeutung wurden die entsprechenden Systeme mit Hilfe neuer, eigener Informationen überarbeitet.

Alle Ergebnisse wurden komprimiert in Form von Phasendiagrammen dargestellt (Temperatur-Konzentrationschnitte oder isotherme Schnitte). Die Diagramme enthalten die wesentlichen Daten über Existenzbereiche der Phasen in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration. Für die

isothermen Schnitte gilt - wenn nicht anders vermerkt - ein Gesamtdruck von 0,1 MPa bei der jeweils angegebenen Temperatur. Die Einteilung der Dreiecksseiten bei den isothermen Schnitten entspricht einer Aufteilung in Atomprozenten, Temperaturen werden einheitlich in Kelvin angegeben. Die meisten Phasenfelder wurden beschriftet; in Fällen, wo die Übersichtlichkeit leidet, wurde auf eine Beschriftung verzichtet.

Auf der folgenden Auflistung geht konkret hervor, welche Systeme in dieser Arbeit nur literaturmäßig erfaßt wurden, welche Systeme literaturmäßig erfaßt und durch eigene Berechnungen ergänzt wurden sowie welche Systeme sowohl literaturmäßig erfaßt wurden als auch berechnet und zusätzlich durch eigene Experimente ergänzt wurden.

Übersicht über die untersuchten Systeme

Für die folgenden Seiten gilt:

nicht markierte Systeme	=nur literaturmäßig erfaßt
<i>kursiv+fett</i>	=Literatur+eigene Berechnung
<u>unterstrichen+fett</u>	=Literatur+eigene Berechnung+eigene Experimente

Binäre Carbidsysteme des Si, Al, Be, B (4)

Si-C, Al-C, ~~Be-C~~, B-C

Binäre Nitridsysteme des Si, Al, Be, B (4)

Si-N, Al-N, Be-N, B-N

Binäre Oxidsysteme der Seltenen Erden (17)

Sc-O, Y-O, La-O, Ce-O, Pr-O, Nd-O, Pm-O, Sm-O, Eu-O, Gd-O, Tb-O, Dy-O, Ho-O, Er-O, Tm-O, Yb-O, Lu-O

Binäre Oxidsysteme der Actiniden (6)

Th-O, Pa-O, U-O, Np-O, Pu-O, Am-O

Binäre Oxidsysteme der Übergangsmetalle (4.-8.Gruppe) (21)

Ti-O, *Zr-O*, Hf-O, V-O, Nb-O, Ta-O, Cr-O, Mo-O, W-O, Mn-O, Tc-O, Re-O, Fe-O, Ru-O, Os-O, Co-O, Rh-O, Ir-O, Ni-O, Pd-O, Pt-O

Binäre Oxidsysteme des Si, Al, Be, B (4)

Si-O, Al-O, Be-O, B-O

Binäre Boridsysteme der Seltenen Erden (17)

Sc-B, Y-B, La-B, Ce-B, Pr-B, Nd-B, Pm-B, Sm-B, Eu-B, Gd-B, Tb-B, Dy-B, Ho-B, Er-B, Tm-B, Yb-B, Lu-B

Binäre Boridsysteme der Actiniden (6)

Th-B, Pa-B, U-B, Np-B, Pu-B, Am-B

Binäre Boridsysteme der Übergangsmetalle (21)

Ti-B, *Zr-B*, Hf-B, V-B, Nb-B, Ta-B, Cr-B, Mo-B, W-B, Mn-B, Tc-B, Re-B, Fe-B, Ru-B, Os-B, Co-B, Rh-B, Ir-B, Ni-B, Pd-B, Pt-B

Binäre Boridsysteme des Si, Al, Be (3)

Si-B, Al-B, Be-B

Binäre Metallsysteme

Ternäre Carbidsysteme des Si, Al, Be (3)

Si-Al-C, Al-Be-C, Si-Be-C

Ternäre Carbidsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden (34)

Sc-Si-C, Y-Si-C, La-Si-C, Ce-Si-C, Pr-Si-C, Nd-Si-C, Pm-Si-C, Sm-Si-C, Eu-Si-C, Gd-Si-C, Tb-Si-C, Dy-Si-C, Ho-Si-C, Er-Si-C, Tm-Si-C, Yb-Si-C, Lu-Si-C
Sc-Al-C, Y-Al-C, La-Al-C, Ce-Al-C, Pr-Al-C, Nd-Al-C, Pm-Al-C, Sm-Al-C, Eu-Al-C, Gd-Al-C, Tb-Al-C, Dy-Al-C, Ho-Al-C, Er-Al-C, Tm-Al-C, Yb-Al-C, Lu-Al-C

Ternäre Carbidsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen (4.-8. Gruppe) (42)

Ti-Si-C, Zr-Si-C, Hf-Si-C, V-Si-C, Nb-Si-C, Ta-Si-C, Cr-Si-C, Mo-Si-C, W-Si-C, Mn-Si-C, Tc-Si-C, Re-Si-C, Fe-Si-C, Ru-Si-C, Os-Si-C, Co-Si-C, Rh-Si-C, Ir-Si-C, Ni-Si-C, Pd-Si-C, Pt-Si-C
Ti-Al-C, Zr-Al-C, Hf-Al-C, V-Al-C, Nb-Al-C, Ta-Al-C, Cr-Al-C, Mo-Al-C, W-Al-C, Mn-Al-C, Tc-Al-C, Re-Al-C, Fe-Al-C, Ru-Al-C, Os-Al-C, Co-Al-C, Rh-Al-C, Ir-Al-C, Ni-Al-C, Pd-Al-C, Pt-Al-C

Ternäre Nitridsysteme des Si, Al, Be (3)

Si-Al-N, Al-Be-N, Si-Be-N

Ternäre Nitridsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden (34)

Sc-Si-N, Y-Si-N, La-Si-N, Ce-Si-N, Pr-Si-N, Nd-Si-N, Pm-Si-N, Sm-Si-N, Eu-Si-N, Gd-Si-N, Tb-Si-N, Dy-Si-N, Ho-Si-N, Er-Si-N, Tm-Si-N, Yb-Si-N, Lu-Si-N
Sc-Al-N, Y-Al-N, La-Al-N, Ce-Al-N, Pr-Al-N, Nd-Al-N, Pm-Al-N, Sm-Al-N, Eu-Al-N, Gd-Al-N, Tb-Al-N, Dy-Al-N, Ho-Al-N, Er-Al-N, Tm-Al-N, Yb-Al-N, Lu-Al-N

Ternäre Nitridsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen (4.-8. Gruppe) (42)

Ti-Si-N, Zr-Si-N, Hf-Si-N, V-Si-N, Nb-Si-N, Ta-Si-N, Cr-Si-N, Mo-Si-N, W-Si-N, Mn-Si-N, Tc-Si-N, Re-Si-N, Fe-Si-N, Ru-Si-N, Os-Si-N, Co-Si-N, Rh-Si-N, Ir-Si-N, Ni-Si-N, Pd-Si-N, Pt-Si-N
Ti-Al-N, Zr-Al-N, Hf-Al-N, V-Al-N, Nb-Al-N, Ta-Al-N, Cr-Al-N, Mo-Al-N, W-Al-N, Mn-Al-N, Tc-Al-N, Re-Al-N, Fe-Al-N, Ru-Al-N, Os-Al-N, Co-Al-N, Rh-Al-N, Ir-Al-N, Ni-Al-N, Pd-Al-N, Pt-Al-N

Ternäre Oxidsysteme der Seltenen Erden (3)

Y-La-O, Y-Nd-O, Nd-Yb-O

Ternäre Oxidsysteme der Actiniden (wenig Information)

Ternäre Oxidsysteme mit Seltenen Erden und Actiniden (wenig Information)

Ternäre Oxidsysteme mit Seltenen Erden und Übergangsmetallen (4.-8. Gruppe) (54)

Sc-Ti-O, Sc-Zr-O, Sc-Hf-O, Sc-W-O, Y-Ti-O, Y-Zr-O, Y-Hf-O, Y-Ta-O, La-Ti-O, La-Hf-O, La-Nb-O, La-Ta-O, La-W-O, La-Mn-O, La-Co-O, Y-Wo-O, Y-Mo-O, La-Ni-O, Ce-Zr-O, Ce-Hf-O, Ce-Ta-O, Pr-Hf-O, Pr-Ta-O, Pr-Co-O, Nd-Hf-O, Nd-Ta-O, Nd-Co-O, Nd-W-O, Sm-Ti-O, Sm-Hf-O, Sm-Ta-O, Sm-W-O, Sm-Co-O, Eu-Hf-O, Eu-Ta-O, Eu-W-O, Eu-Co-O, Gd-Ti-O, Gd-Hf-O, Gd-Ta-O, Gd-Co-O, Gd-W-O, Tb-Hf-O, Tb-Co-O, Dy-Hf-O, Dy-Co-O, Dy-W-O, Ho-Ti-O, Ho-Hf-O, Ho-W-O, Ho-Co-O, Er-Hf-O, Yb-Hf-O, Lu-Hf-O

Ternäre Oxidsysteme der Übergangsmetalle (4.-8. Gruppe) (64)

Ti-Zr-O, Ti-Hf-O, Ti-V-O, Ti-Nb-O, Ti-Ta-O, Ti-Cr-O, Ti-Mo-O, Ti-W-O, Ti-Mn-O, Ti-Tc-O, Ti-Re-O, Ti-Fe-O, Ti-Ru-O, Ti-Os-O, Ti-Co-O, Ti-Rh-O, Ti-Ir-O, Ti-Ni-O, Ti-Pd-O, Ti-Pt-O, Zr-Hf-O, Zr-V-O, Zr-Nb-O, Zr-Ta-O, Zr-Cr-O, Zr-Mo-O, Zr-W-O, Hf-V-O, Hf-Nb-O, Hf-Ta-O, Hf-Cr-O, Hf-Mo-O, Hf-W-O, V-Nb-O, V-Ta-O, V-Cr-O, V-Mo-O, V-W-O, Nb-Ta-O, Nb-Cr-O, Nb-Mo-O, Nb-W-O, Ta-Cr-O, Ta-Mo-O, Ta-W-O, Cr-W-O, Cr-Mo-O, Mo-W-O, Cr-Mn-O, Mo-Mn-O, Cr-Ni-O, Mo-Ni-O, W-Co-O, Ni-Co-O, Fe-Co-O, Fe-Cr-O, Zr-Cr-O, V-Fe-O, V-Ni-O, Cr-Fe-O, Mn-Ni-O, Fe-Mo-O, Fe-Mn-O, Ni-W-O

Ternäre Oxidsysteme des Si, Al, Be (3)

Si-Al-O, Si-Be-O, Al-Be-O

Ternäre Oxidsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden (34)

Sc-Si-O, Y-Si-O, La-Si-O, Ce-Si-O, Pr-Si-O, Nd-Si-O, Pm-Si-O, Sm-Si-O, Eu-Si-O, Gd-Si-O, Tb-Si-O, Dy-Si-O, Ho-Si-O, Er-Si-O, Tm-Si-O, Yb-Si-O, Lu-Si-O
Sc-Al-O, Y-Al-O, La-Al-O, Ce-Al-O, Pr-Al-O, Nd-Al-O, Pm-Al-O, Sm-Al-O, Eu-Al-O, Gd-Al-O, Tb-Al-O, Dy-Al-O, Ho-Al-O, Er-Al-O, Tm-Al-O, Yb-Al-O, Lu-Al-O

Ternäre Oxidsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen (4.-8. Gruppe) (42)

Ti-Si-O, Zr-Si-O, Hf-Si-O, V-Si-O, Nb-Si-O, Ta-Si-O, Cr-Si-O, Mo-Si-O, W-Si-O, Mn-Si-O, Tc-Si-O, Re-Si-O, Fe-Si-O, Ru-Si-O, Os-Si-O, Co-Si-O, Rh-Si-O, Ir-Si-O, Ni-Si-O, Pd-Si-O, Pt-Si-O
Ti-Al-O, Zr-Al-O, Hf-Al-O, V-Al-O, Nb-Al-O, Ta-Al-O, Cr-Al-O, Mo-Al-O, W-Al-O, Mn-Al-O, Tc-Al-O, Re-Al-O, Fe-Al-O, Ru-Al-O, Os-Al-O, Co-Al-O, Rh-Al-O, Ir-Al-O, Ni-Al-O, Pd-Al-O, Pt-Al-O

Ternäre Boridsysteme der Seltenen Erden (wenig Information)**Ternäre Boridsysteme der Actiniden (wenig Information)****Ternäre Boridsysteme der Übergangsmetalle (56)**

Ti-Zr-B, Ti-Hf-B, Ti-V-B, Ti-Nb-B, Ti-Ta-B, Ti-Cr-B, Ti-Mo-B, Ti-W-B, Zr-Hf-B, Zr-V-B, Zr-Nb-B, Zr-Ta-B, Zr-Cr-B, Zr-Mo-B, Zr-W-B, Hf-V-B, Hf-Nb-B, Hf-Ta-B, Hf-Cr-B, Hf-Mo-B, Hf-W-B, V-Nb-B, V-Ta-B, V-Cr-B, V-Mo-B, V-W-B, Nb-Ta-B, Nb-Cr-B, Nb-Mo-B, Nb-W-B, Ta-Cr-B, Ta-Mo-B, Ta-W-B, Cr-Mo-B, Cr-W-B, Mo-W-B, Fe-Ti-B, Fe-V-B, Cr-Zr-B, Fe-Zr-B, Fe-Hf-B, Ni-W-B, Fe-V-B, Ti-Cr-B, Fe-Cr-B, Fe-Mn-B, Fe-Co-B, Fe-Ni-B, Fe-W-B, Fe-Nb-B, Fe-Ta-B, Fe-Rh-B, Fe-Pd-B, Fe-Os-B, Fe-Ir-B, Fe-Pt-B

Ternäre Boridsysteme mit Seltenen Erden und Übergangsmetallen (4.-8. Gruppe) (19)

Gd-V-B, Gd-Nb-B, Gd-Ta-B, Gd-Cr-B, Pr-Fe-B, Nd-Fe-B, Eu-Fe-B, Er-Fe-B, Lu-Fe-B, Dy-Fe-B, Pr-Mn-B, Nd-Mn-B, Gd-Co-B, Tb-Co-B, Ho-Co-B, Er-Co-B, Fe-Nd-B, Sc-W-B, Sc-Re-B

Ternäre Boridsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen (4.-8. Gruppe) (42)

Ti-Si-B, Zr-Si-B, Hf-Si-B, V-Si-B, Nb-Si-B, Ta-Si-B, Cr-Si-B, Mo-Si-B, W-Si-B, Mn-Si-B, Tc-Si-B, Re-Si-B, Fe-Si-B, Ru-Si-B, Os-Si-B, Co-Si-B, Rh-Si-B, Ir-Si-B, Ni-Si-B, Pd-Si-B, Pt-Si-B
Ti-Al-B, Zr-Al-B, Hf-Al-B, V-Al-B, Nb-Al-B, Ta-Al-B, Cr-Al-B, Mo-Al-B, W-Al-B, Mn-Al-B, Tc-Al-B, Re-Al-B, Fe-Al-B, Ru-Al-B, Os-Al-B, Co-Al-B, Rh-Al-B, Ir-Al-B, Ni-Al-B, Pd-Al-B, Pt-Al-B

Ternäre Boridsysteme des Si, Al, Be (3)

Si-Al-B, Si-Be-B, Al-Be-B

Ternäre Carbonitridsysteme des Si, Al, Be (3)

Si-C-N, Al-C-N, Be-C-N

Ternäre Carboxidsysteme der Seltenen Erden (17)

Sc-C-O, Y-C-O, La-C-O, Ce-C-O, Pr-C-O, Nd-C-O, Pm-C-O, Sm-C-O, Eu-C-O, Gd-C-O, Tb-C-O, Dy-C-O, Ho-C-O, Er-C-O, Tm-C-O, Yb-C-O, Lu-C-O

Ternäre Carboxidsysteme der Actiniden (wenig Information)**Ternäre Carboxidsysteme der Übergangsmetalle (21)**

Ti-C-O, Zr-C-O, Hf-C-O, V-C-O, Nb-C-O, Ta-C-O, Cr-C-O, Mo-C-O, W-C-O, Mn-C-O, Tc-C-O, Re-C-O, Fe-C-O, Ru-C-O, Os-C-O, Co-C-O, Rh-C-O, Ir-C-O, Ni-C-O, Pd-C-O, Pt-C-O

Ternäre Carboxidsysteme des Si, Al, Be (3)

Si-C-O, Al-C-O, Be-C-O

Ternäre Borocarbidsysteme des Si, Al, Be (3)

Si-B-C, Al-B-C, Be-B-C

Ternäre Boronitridsysteme des Si, Al, Be (3)

Si-B-N, Al-B-N, Be-B-N

Ternäre Boroxidsysteme (wenig Information)

Ternäre Oxinitridsysteme der Seltenen Erden (17)

Sc-O-N, Y-O-N, La-O-N, Ce-O-N, Pr-O-N, Nd-O-N, Pm-O-N, Sm-O-N, Eu-O-N, Gd-O-N, Tb-O-N, Dy-O-N, Ho-O-N, Er-O-N, Tm-O-N, Yb-O-N, Lu-O-N

Ternäre Oxinitridsysteme der Übergangsmetalle (4.-8. Gruppe) (21)

Ti-O-N, Zr-O-N, Hf-O-N, V-O-N, Nb-O-N, Ta-O-N, Cr-O-N, Mo-O-N, W-O-N, Mn-O-N, Tc-O-N, Re-O-N, Fe-O-N, Ru-O-N, Os-O-N, Co-O-N, Rh-O-N, Ir-O-N, Ni-O-N, Pd-O-N, Pt-O-N

Ternäre Oxinitridsysteme des Si, Al, Be (3)

Si-O-N, Al-O-N, Be-O-N

Quaternäre Systeme (18)

Ti-Si-B-C, Si-B-C-N, Ti-B-C-N, Ti-Al-B-N, Al-B-C-O, Si-C-O-N, Al-C-O-N, Si-Al-C-O, Si-Ti-C-O, Si-Al-O-N, Ti-Al-O-N, Y-Si-O-N, Ce-Si-O-N, Be-Si-O-N, Zr-Si-O-N, Ti-Si-O-N, La-Si-O-N, Nd-Si-O-N

6.3.1 Binäre Systeme

Die meisten binären Systeme sind insgesamt recht gut charakterisiert. Daher wurden nur einzelne, technologisch sehr bedeutsame binäre Systeme neu berechnet; experimentelle Untersuchungen erfolgten jedoch nur an höherkomponentigen Systemen.

6.3.1.1 Binäre Carbidsysteme

6.3.1.1.1 Binäre Carbidsysteme der Seltenen Erden

Die Phasenverhältnisse in der Gruppe der *binären Carbidsysteme der Seltenen Erden* (siehe Kap. 2.1.1) sind prinzipiell geklärt. Als neues Ergebnis können im folgenden einige Aussagen über allgemeine Bauprinzipien innerhalb dieser Systemgruppe getroffen werden. Mit zunehmender Temperatur steigt die Löslichkeit von Kohlenstoff in Seltenen Erden beträchtlich an. Strukturell läßt sich dies so erklären, daß in ein kubisch-flächenzentriertes Metallgitter Kohlenstoff eingebaut wird, der in den Oktaederlücken sitzt. Die kohlenstoffreichen Verbindungen besitzen deutlich höhere Schmelzpunkte als die kohlenstoffarmen Verbindungen; parallel hierzu beobachtet man bei hohen Temperaturen deutlich niedrigere Werte für die Freien Bildungsenthalpien von kohlenstoffreichen Verbindungen als für die Freien Bildungsenthalpien von kohlenstoffarmen Verbindungen. Die Subcarbide $M_{2,3}C$ und Monocarbide weisen variable NaCl-Defektstrukturen auf. Als Folge hiervon treten in den Phasendiagrammen ausgeprägte Homogenitätsbereiche der unterschiedlichen Carbidphasen auf. Die Sesquicarbide besitzen deutlich geringere Schmelzpunkte als die genannten Sub- und Monocarbide und sind daher im Hochtemperaturbereich in der Praxis weniger gut einsetzbar. Auf der kohlenstoffreichen Seite der Systeme ist bei hohen Temperaturen die Existenz eines Eutektikums wahrscheinlich, welches sich zwischen dem Selten-Erd-Dicarbide und Graphit ausbildet. Die Löslichkeit von Seltenen Erden in Kohlenstoff ist wahrscheinlich äußerst gering, da unterschiedliche Strukturen vorliegen.

6.3.1.1.2 Binäre Carbidsysteme der Actiniden

Bei den *binären Carbidsystemen der Actiniden* (siehe Kap. 2.1.1) läßt sich feststellen, daß mit zunehmender Ordnungszahl der Actiniden diese Elemente dem Verhalten der dreiwertigen Seltenen Erden immer ähnlicher werden. Dies bedeutet konkret, daß die Actiniden mit hohen Ordnungszahlen stabile höhere Carbide bilden, wohingegen Actiniden mit niedrigen Ordnungszahlen eher stabile Monocarbide ausbilden. Sesquicarbide der leichten Actiniden sind also demnach für Hochtemperaturanwendungen im technischen Bereich nicht geeignet, da sie sich bei hohen Temperaturen zersetzen. Bei den gebildeten Monocarbiden ist mit weiten Homogenitätsbereichen zu rechnen, da eine NaCl-Defektstruktur vorliegt und Kohlenstoff in die Oktaederlücken des metallischen kubisch-flächenzentrierten Gitters eingebaut werden kann.

6.3.1.1.3 Binäre Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Die Phasendiagramme der *Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe* (siehe Kap. 2.1.1) sind vielfach untersucht worden und können im folgenden durch einige neue, generell gültige Aussagen bezüglich des Reaktionsverhaltens von Übergangsmetallen mit Kohlenstoff sowie der Phasenfeldaufteilung ergänzt werden. Die Monocarbide der Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Gruppe weisen hohe Schmelzpunkte, ausgeprägte Homogenitätsbereiche und insgesamt hohe thermodynamische Stabilitäten auf. Aus diesem Grund sind sie für technische Hochtemperaturanwendungen sehr geeignet. Mit der 5. Gruppe der Übergangsmetalle bildet Kohlenstoff zusätzlich Subcarbide, die jedoch weniger stabil als die entsprechenden Monocarbide sind. In der 7. und 8. Übergangsmetallgruppe erkennt man aufgrund der thermodynamischen Daten für die binären Carbidphasen, daß innerhalb einer Gruppe mit zunehmender Ordnungszahl die Carbide thermodynamisch instabiler werden. Löslichkeiten von Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe in Kohlenstoff sind aufgrund unterschiedlicher Strukturen nicht zu erwarten.

6.3.1.1.4 Binäre Carbidsysteme des Si, Al, Be, B

Die *binären Carbidsysteme der Elemente Silizium, Beryllium und Bor* (siehe Kap. 2.1.1) konnten in dieser Arbeit erstmalig berechnet werden. Abb. 6-3 zeigt den berechneten Temperatur-Konzentrationsschnitt des Systems *Si-C*. Im Rahmen der experimentellen Ermittlung des Systems *Si-C-O* ergab sich, daß bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck die Phase β -SiC vorliegt. Dieses Ergebnis wurde bei der Berechnung des binären Systems *Si-C* berücksichtigt. Als Basis für die Berechnung wurden die Informationen von Massalski /Mas90/ und neuere Untersuchungen von Kleykamp /Kle93/ verwendet. Im Gegensatz zu früheren experimentellen Untersuchungen /Mas90/ weist das hier berechnete System *Si-C* für den Übergang des Siliziumcarbids in Schmelze und Kohlenstoff eine deutlich höhere Temperatur auf. Nach Kleykamp /Kle93/ besteht die Gasphase bei ihrer eutektischen Zusammensetzung aus 40 Atom-% Kohlenstoff und 60 At.-% Silizium. Eigene Berechnungen weisen darauf hin, daß die eutektische Zusammensetzung der Gasphase im Gegensatz zu /Kle93/ wahrscheinlich einen höheren Kohlenstoffanteil (ca. 48 At.-% C) enthält. Ansonsten stimmen die eigenen Berechnungen mit den experimentellen Untersuchungen von Kleykamp im wesentlichen überein.

Mit Hilfe der thermodynamischen Daten von Rinehart und Behrens /Rin80/ war es möglich, das System *Be-C* neu zu berechnen und somit einen prinzipiellen Vorschlag für den Temperatur-Konzentrationsschnitt zu erarbeiten (siehe Abb. 6-4), der jedoch noch experimenteller Untersuchungen insbesondere oberhalb des Solidusbereiches bedarf. Die Randlöslichkeiten wurden als vernachlässigbar gering angenommen.

Das System *B-C* konnte mit Hilfe umfangreicher Daten aus der SGTE-Datenbank modelliert und berechnet werden (siehe Abb. 6-5). B_4C weist im berechneten Diagramm einen sehr breiten Homogenitätsbereich auf. Für die in der Literatur erwähnten bor-reichen Phasen /The79/ /Gos91/ /Bea83/ konnten keine thermodynamischen Daten ermittelt werden; sie wurden daher hier vernachlässigt. Nur die gesicherten Phasen wurden bei der Berechnung des Systems berücksichtigt.

Für den gezeigten Bereich ist das Diagramm Abb. 6-5 als zuverlässig zu betrachten, wobei die Existenz bor-reicher Verbindungen in Zukunft noch genauer untersucht werden muß.

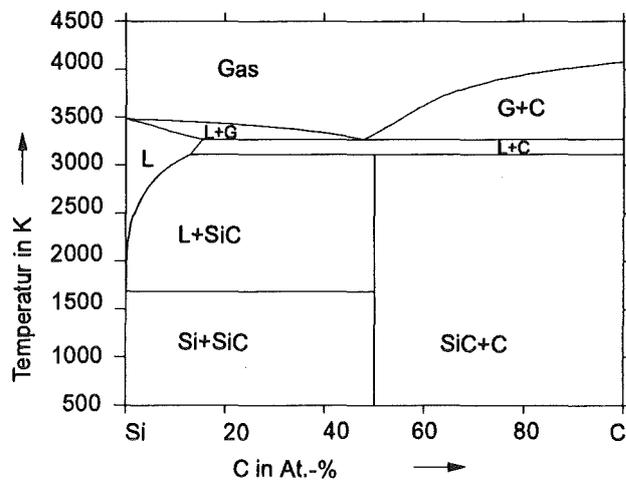


Abb. 6-3: Berechnetes System Si-C

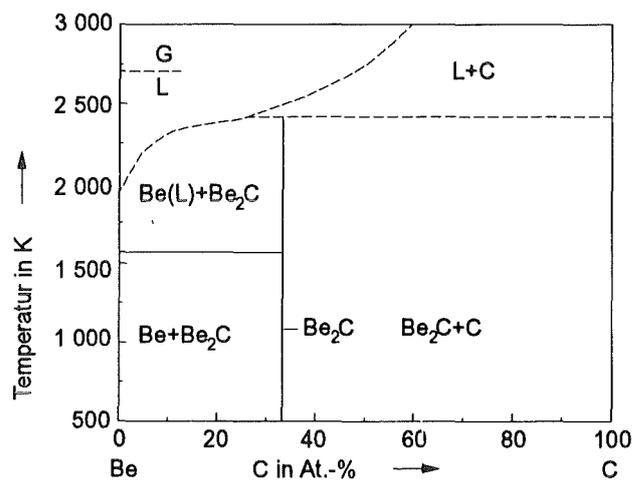


Abb. 6-4: Vorschlag für das System Be-C (berechnet)

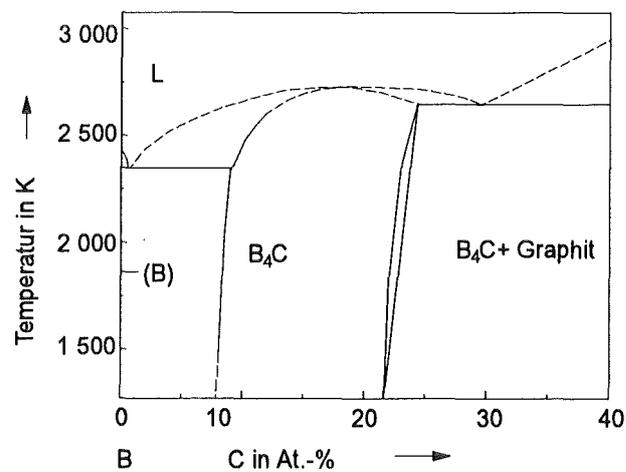


Abb. 6-5: Vorschlag für das System B-C (berechnet)

6.3.1.2 Binäre Nitridsysteme

Nitridsysteme der Übergangsmetalle sind experimentell schwierig zu handhaben, da die Nitride bei hohen Temperaturen thermisch instabil werden. Daher liegen über den Aufbau und das Verhalten von binären Nitridsystemen weitaus weniger Informationen vor als bei den entsprechenden Carbidsystemen.

6.3.1.2.1 Binäre Nitridsysteme der Seltenen Erden

Generell kann der Aufbau der *binären Nitridsysteme der Seltenen Erden* (siehe Kap. 2.1.2) so charakterisiert werden, daß die fast stöchiometrisch auftretenden Mononitride der Seltenen Erden mit dem jeweiligen Selten-Erd-Metall und Stickstoff im Gleichgewicht stehen. Die hohen Schmelzpunkte der Mononitride werden stark vom Umgebungsdruck beeinflusst und sind daher experimentell schwierig zu bestimmen. Resultierend hieraus findet man oft widersprüchliche Angaben in der Literatur. Außer den Mononitriden bilden die Seltenen Erden mit Stickstoff keine weiteren Verbindungen. Es kann ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffgehalt der Mononitride und deren Gitterkonstanten hergestellt werden; bei zunehmendem Sauerstoffgehalt verringern sich die Gitterkonstanten. Es ist jedoch zu beachten, daß bei leicht unterstöchiometrischem Auftreten der Mononitride die Gitterkonstanten mit abnehmendem Stickstoffgehalt zunehmen. Hierdurch ist es erklärbar, daß häufig Widersprüche bezüglich der Gitterkonstanten von Nitriden auftreten.

6.3.1.2.2 Binäre Nitridsysteme der Actiniden

Die *binären Nitridsysteme der Actiniden* (siehe Kap. 2.1.2) zeigen, daß sich die Actiniden recht unterschiedlich gegenüber Stickstoff verhalten. Die Actiniden mit niedrigeren Ordnungszahlen bilden mehr als ein Nitrid; die Actiniden mit höheren Ordnungszahlen (z.B. Pu) bilden nur ein Nitrid. Erklärbar ist dies durch den Grad der Lokalisierung der 5f-Elektronen der Actiniden, wobei beobachtet werden kann, daß mit zunehmender Ordnungszahl der dreiwertige Zustand der Actiniden zunehmend stabilisiert wird. Prinzipiell sieht der Aufbau der binären Nitridsysteme der Actiniden so aus, daß die gebildeten Mononitride den jeweils höchsten Schmelzpunkt im Diagramm aufweisen und bei hohen Temperaturen im Gleichgewicht stehen mit Stickstoff und dem jeweiligen Actinid. Mit abnehmender Temperatur kann sich das Gleichgewicht verlagern, wenn die schon erwähnten höheren Nitride (z.B. im System Uran-Stickstoff) gebildet werden. Das Mononitrid koexistiert dann mit einem höheren Nitrid und dem Actinid.

6.3.1.2.3 Binäre Nitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Der Aufbau der *binären Nitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe* (siehe Kap. 2.1.2) ist stark abhängig davon, aus welcher Gruppe das jeweilige Übergangsmetall stammt. In der 4. Übergangsmetallgruppe dominieren im Temperatur-Konzentrationschnitt Metall-Stickstoff die hochschmelzenden Mononitride mit ihrem breiten Homogenitätsbereich. In der 5. Übergangsmetallgruppe treten ebenfalls Mononitride auf, die einen deutlich geringen Schmelzpunkt

aufweisen als die metallreicheren Nitride der 5. Übergangsmetallgruppe. Unklarheiten bestehen bei allen Übergangsmetallnitriden der 4. und 5. Gruppe hinsichtlich der eventuellen Stabilisierung durch Sauerstoff, der meist als Verunreinigung vorliegt. Die Übergangsmetalle der 6. Gruppe sind dadurch gekennzeichnet, daß sie thermodynamisch wesentlich instabiler als die der 4. und 5. Gruppe sind und daher im technischen Bereich praktisch nicht einsetzbar sind. Für die Nitride der 7. und 8. Übergangsmetallgruppe gilt, daß sie innerhalb einer Gruppe an Stabilität verlieren. Dies erklärt, daß die Platinmetalle keinen Stickstoff mehr im Gitter lösen und keine Nitride bilden.

6.3.1.2.4 Binäre Nitridsysteme des Si, Al, Be, B

Für das System *Silizium-Stickstoff* (siehe Kap. 2.1.2) konnte im Rahmen dieser Arbeit ein Phasendiagramm berechnet werden (Abb. 6-6). Es ist davon auszugehen, daß die Berechnungen zum genannten System sehr zuverlässig sind, da als Grundlage gesicherte experimentelle Daten zahlreicher Autoren /Jan90//Mas90/ verwendet wurden. Es existiert nur eine stabile Verbindung (Si_3N_4), die stöchiometrisch vorliegt. Weitere Verbindungen sind nicht bekannt. Das berechnete Diagramm in Abb. 6-6 steht in guter Übereinstimmung mit früheren experimentellen Arbeiten von /Smi83/ und /Schu88/.

Das System *Aluminium-Stickstoff* (siehe Kap. 2.1.2) ist bereits in der Literatur ausführlich untersucht worden, wobei sich jedoch Widersprüche bezüglich der Löslichkeit von Stickstoff in Aluminium bei hohen Temperaturen ergeben. Als neue Bewertung des Systems kann hier angemerkt werden, daß die Löslichkeit von Stickstoff in Aluminium wahrscheinlich nur geringfügig mit zunehmender Temperatur ansteigt, da das Kristallgitter des Aluminiums nur einen sehr beschränkten Einbau von Stickstoffatomen erlaubt.

Im System *Beryllium-Stickstoff* (siehe Kap. 2.1.2) wird der Aufbau des Phasendiagramms maßgeblich durch die Existenz eines stöchiometrischen Berylliumnitrids (Be_3N_2) geprägt, welches mit Beryllium und Stickstoff koexistiert. Es fehlen derzeit experimentelle Untersuchungen über die Zersetzungstemperatur des Berylliumnitrids, mit deren Hilfe weitere Fortschritte bei der Darstellung der Phasenbeziehungen im System Be-N erzielt werden könnten.

Bei der Untersuchung des Systems *Bor-Stickstoff* (siehe Kap. 2.1.2) treten experimentelle Schwierigkeiten auf, da nahezu alle üblicherweise verwendeten Tiegelmaterialien unerwünschte Reaktionen mit dem Probenmaterial eingehen. Thermodynamische Daten stehen nur für die Bornitridphase des Systems zur Verfügung; die bor- bzw. stickstoffreichen Bereiche sind jedoch bislang nicht untersucht worden. Bornitrid steht jedoch höchstwahrscheinlich im Gleichgewicht mit Bor und Stickstoff. Die Bildung weiterer Bornitridphasen in diesem System, welche das Aussehen des Phasendiagramms beeinflussen könnten, ist unwahrscheinlich.

6.3.1.3 Binäre Oxidsysteme

Oxide der Übergangsmetalle sowie des Siliziums und Aluminiums haben in den letzten Jahren aufgrund ihrer hervorstechenden Eigenschaften wie z.B. hohe Schmelzpunkte und hohe Härten an

Bedeutung gewonnen. Im Bereich der Phasendiagramme von binären Oxiden gibt es daher zahlreiche Veröffentlichungen /Rot83/.

Einige Übergangsmetalle bilden Monoxide mit NaCl-Struktur, wobei jedoch immer Defekte in der Struktur auftreten /Cox92/ /Eva76/. Beispiele für solche Monoxide sind MnO, CoO und NiO. Beryllium-Oxid tritt in Wurtzit-Struktur (als einziges Erdalkali-Oxid) und hat keine rein ionische Bindung, sondern wahrscheinlich einen erheblichen kovalenten Bindungsanteil. Häufiger treten bei den Übergangsmetallen auch Dioxide mit Rutil-, Fluorit- oder SiO_2 -Struktur auf, die im Vergleich zu den Monoxiden sehr stabil sind. Aufgrund der starken Elektronegativität von Sauerstoff sind die Dioxidverbindungen sehr ionogen. Die Stabilität der Oxide nimmt bei den Übergangsmetallen innerhalb einer Gruppe zu; von der 4. über die 5. Gruppe zu höheren Gruppen hin nimmt die Stabilität der Oxide - sofern welche gebildet werden- ab.

6.3.1.3.1 Binäre Oxidsysteme der Seltenen Erden

Der Aufbau der *binären Oxidsysteme der Seltenen Erden* (siehe Kap. 2.1.3) wird bestimmt durch das Auftreten von Sesquioxiden, die von allen Seltenen Erden gebildet werden. Die Bildung von Monoxiden ist bei den meisten Systemen theoretisch möglich, jedoch bislang noch nicht bei allen Systemen experimentell geklärt worden. Weitere Oxide mit komplizierteren Strukturen (z.B. Ce_6O_{11} und Ce_7O_{12}) bilden sich vorwiegend mit Seltenen Erden, die geringe Ordnungszahlen aufweisen. Mit steigender Ordnungszahl zeichnet sich tendenziell ab, daß hauptsächlich Sesquioxide gebildet werden. In den Phasendiagrammen der Seltenen Erden mit hohen Ordnungszahlen steht dann das Sesquioxid im Gleichgewicht mit Sauerstoff und dem Selten-Erd-Metall (dies gilt für Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Selten-Erd-Metalls).

6.3.1.3.2 Binäre Oxidsysteme der Actiniden

Die *binären Oxidsysteme der Actiniden* (siehe Kap. 2.1.3) sind dadurch gekennzeichnet, daß sie alle (bis auf Th-O) mehrere Oxide beinhalten. Hinsichtlich der Schmelzpunkte und Existenzbereiche der Oxide gibt es zahlreiche widersprüchliche Aussagen, so daß die Verläufe der Liquiduslinien in vielen Fällen bislang noch unklar sind. Die gegenseitigen Randlöslichkeiten von Actiniden und Sauerstoff sind gering. Zum Aussehen der Phasendiagramme unterhalb der Schmelztemperatur der jeweiligen Actiniden kann festgestellt werden, daß das jeweils metallreichste Oxid mit dem Actinid koexistiert.

6.3.1.3.3 Binäre Oxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Die *binären Oxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe* (siehe Kap. 2.1.3) haben in den letzten Jahren eine große technologische Bedeutung erlangt und sind von zahlreichen Autoren untersucht worden. Die Systeme Ti-O sowie Zr-O sind in der vorliegenden Arbeit neu berechnet worden, da in der bisherigen Literatur Widersprüche bezüglich der Ausdehnung von Randlöslichkeiten und Stöchiometriebreiten von einzelnen Phasen bestanden. Mit Hilfe von Literaturdaten /Mur87/ /Sly73/ /Jun80/ /Alt84/ /Yok90/ /Oka91/ /Tet89/ /Gra87/ /Kha86/, die kritisch ausgewertet und in einer neuen Datenbank (siehe Kap. 9.3, Anhang) zusammengefaßt wurden, konnte das Phasendiagramm

Ti-O in eigenen Untersuchungen neu berechnet werden. Abb. 6-7 zeigt das Phasendiagramm Titan-Sauerstoff. Die sogenannten Magneli-Phasen der Zusammensetzung Ti_nO_{2n-1} wurden der Übersichtlichkeit halber nicht einzeln in das Diagramm eingezeichnet, sondern nur als Bereich gekennzeichnet. Das berechnete Diagramm Ti-O beruht auf gesicherten experimentellen Literaturinformationen /Mur87/ und kann somit als sehr zuverlässig angesehen werden. Minimale Unterschiede zwischen Berechnung und Experiment zeigen sich hier nur bei der Ausdehnung der Stöchiometriebereiche von TiO, α -Ti und β -Ti. Prinzipiell stimmen Berechnung und Experiment überein. Mit Hilfe einer kritischen Auswertung der thermodynamischen Daten von Abriata et al. /Abr86/ und Ackermann /Ack77/ konnte ein Datensatz zur Berechnung des Systems Zirkon-Sauerstoff ermittelt werden (siehe Anhang). Abb. 6-8 zeigt das berechnete Phasendiagramm des Systems Zirkon-Sauerstoff, welches als sehr zuverlässig einzustufen ist, da Berechnung und frühere Experimente /Abr86/ prinzipiell übereinstimmen. α -Zr und β -Zr weisen ausgedehnte Löslichkeitsbereiche auf. Die drei Modifikationen des Zirkonoxids (ZrO_{2-x}) gehen deutlich aus dem Temperatur-Konzentrationsschnitt hervor.

Generell kann festgestellt werden, daß innerhalb einer Gruppe der Übergangsmetalle die Anzahl der gebildeten Oxide von oben nach unten deutlich abnimmt. Weiterhin wird die Stabilität der Oxide mit zunehmender Ordnungszahl der Übergangsmetalle deutlich geringer. Für alle Oxidsysteme der Übergangsmetalle gilt, daß sie sehr vom jeweiligen Sauerstoffdruck abhängig sind.

6.3.1.3.4 Binäre Oxidsysteme des Si, Al, Be, B

Die binären Oxidsysteme von Si, Al, Be und B (siehe Kap. 2.1.3) sind technologisch sehr bedeutsam und werden daher hier gemeinsam betrachtet. Silizium, Aluminium und Beryllium bilden jeweils ein stöchiometrisches Oxid in unterschiedlichen Modifikationen, welches unterhalb des Schmelzpunktes der Metalle mit dem Metall und Sauerstoff im Gleichgewicht steht. Das System Bor-Sauerstoff ist stark druckabhängig und führt daher zu Problemen bei der experimentellen Ermittlung der Phasenbeziehungen. Die beiden Oxide im System Bor-Sauerstoff ($B_{13}O_2$ und B_2O_3) liegen wahrscheinlich stöchiometrisch vor. Der genaue Existenzbereich der Boroxide ist bislang unklar.

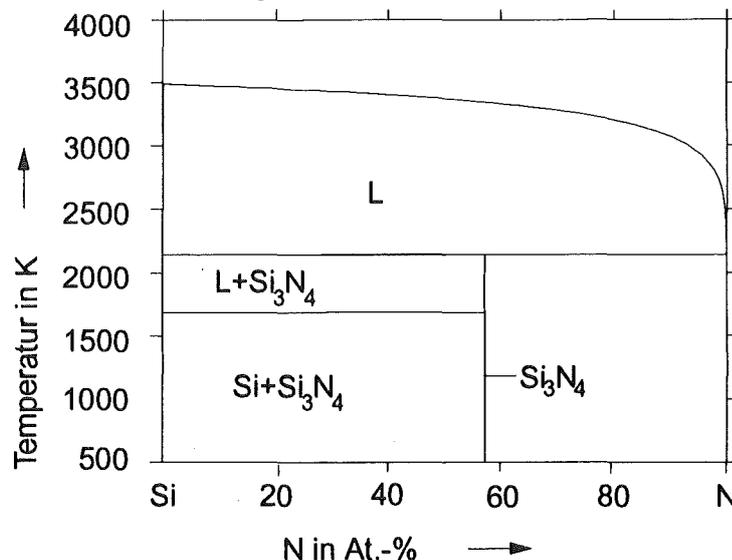


Abb. 6-6: Berechnetes Phasendiagramm des Systems Silizium-Stickstoff

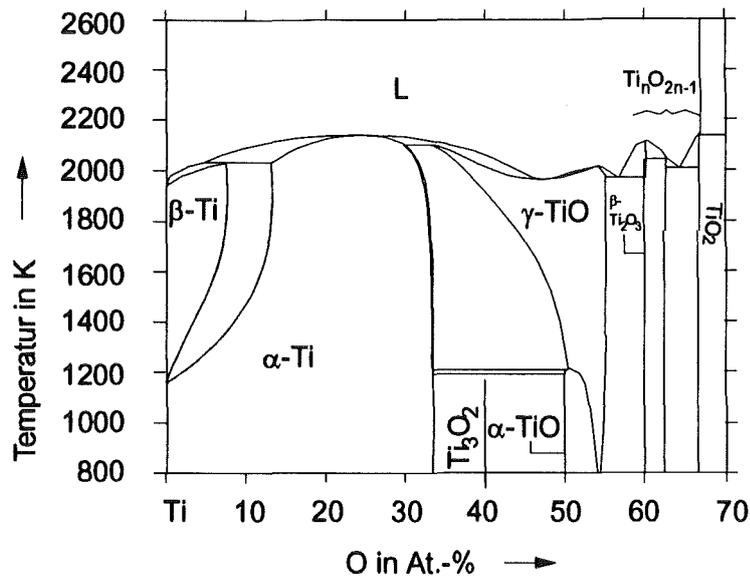


Abb. 6-7: Berechnetes Phasendiagramm des Systems Ti-O

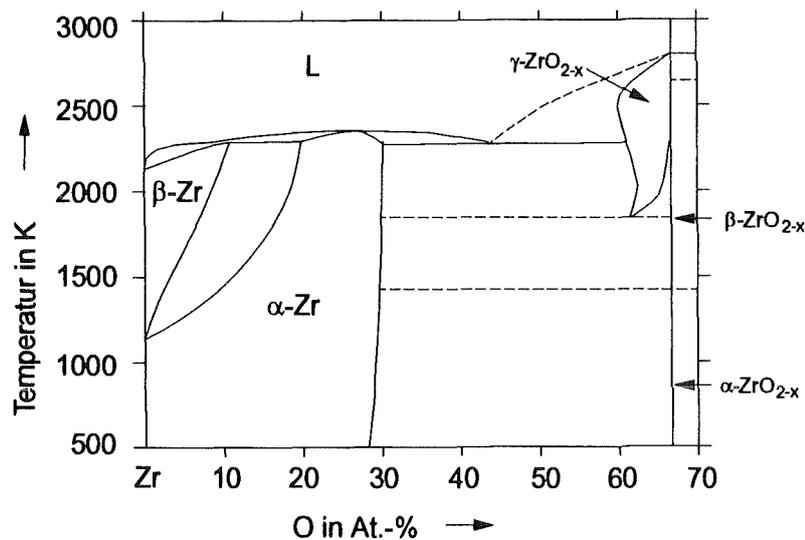


Abb. 6-8: Berechnetes Phasendiagramm des Systems Zr-O

6.3.1.4 Binäre Boridsysteme

Die binären Boridsysteme sind durch die Bildung von hochschmelzenden Boridphasen gekennzeichnet. Es bilden sich hier Phasen des Typs Me_2B sowie MeB_2 aus sowie komplizierter aufgebaute Me_2B_5 -Strukturen. Die Abarten der verschiedenen Strukturen MeB_2 und Me_2B_5 kommen hier im wesentlichen durch den verschiedenen Rhythmus der Übereinanderlegung der Schichten (Metallschichten und Borschichten) zustande /Kie63/. Die MeB und Me_3B_4 -Verbindungen haben Gitter, in denen als Bauelement im wesentlichen Zickzackketten von Boratomen vorkommen; im Falle des Me_3B_4 sind es speziell Bor-Doppelketten statt Einfachketten. Bei der MeB_4 -Struktur handelt es sich um eine Anordnung von Boratomen, die zwischen einer zwei- und einer dreidimensionalen

Vernetzung liegt /Kie63/. Die Verbindungen des Typs MeB_6 schließlich sind durch eine dreidimensionale Vernetzung gekennzeichnet.

6.3.1.4.1 Binäre Boridsysteme der Seltenen Erden

Die *binären Boridsysteme der Seltenen Erden* (siehe Kap. 2.1.4) sind geprägt durch die Bildung von zahlreichen Boridphasen, wobei unterhalb der Schmelztemperatur des jeweiligen Selten-Erd-Metalls das metallreichste Borid mit dem Selten-Erd-Metall koexistiert und bei höheren Temperaturen mit ihm ein eutektisches Teilsystem bildet. Die gegenseitigen Randlöslichkeiten von Selten-Erd-Metallen und Bor sind generell äußerst gering.

6.3.1.4.2 Binäre Boridsysteme der Actiniden

Der Aufbau der *binären Boridsysteme der Actiniden* (siehe Kap. 2.1.4) ähnelt dem Aufbau der binären Boridsysteme der Seltenen Erden sehr; auch hier werden mehrere hochschmelzende, stöchiometrische Boridphasen gebildet. Bei hohen Temperaturen bildet die jeweils actinidreichste Phase mit dem Actinid ein eutektisches Teilsystem. Die gegenseitigen Randlöslichkeiten von Actiniden und Bor sind äußerst gering.

6.3.1.4.3 Binäre Boridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Als Vertreter der *binären Boridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe* (siehe Kap. 2.1.4) konnten die Systeme Ti-B und Zr-B in eigenen Untersuchungen berechnet werden. Als Grundlage für das System Ti-B dienten hierbei die Daten von Yurick et al. /Yur79/, welche durch eine eigene Modellierung der Phasen TiB_2 und Ti_3B_4 ergänzt wurden. Abb. 6-9 zeigt das berechnete Phasendiagramm Titan-Bor, welches in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden von /Rez87/ steht und somit als zuverlässig bezeichnet werden kann. Als binäre Phasen treten TiB , Ti_3B_4 sowie TiB_2 auf, wobei Ti_3B_4 stöchiometrisch vorliegt und die anderen beiden Verbindungen schmale Homogenitätsbereiche aufweisen. Titan zeigt eine leichte Randlöslichkeit für Bor; Bor hingegen vermag kein Titan zu lösen.

Für das System Zirkon-Bor konnte unter Verwendung neuer Daten, die im Anhang dieser Arbeit (Datenbank Ti-Zr-B-C-N-O) beigefügt sind, ein Temperatur-Konzentrationschnitt ermittelt werden. Die Berechnungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden von /Kub76/ und /Rez87/. Es liegt ein Zirkonborid (ZrB_2) mit geringem Homogenitätsbereich vor. ZrB_{12} ist gestrichelt eingezeichnet, da seine Existenz bislang nicht endgültig geklärt ist.

Alle weiteren Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe bilden zahlreiche hochschmelzende Boridphasen, deren Stabilitäten innerhalb einer Gruppe von Übergangsmetallen abnehmen. Mit zunehmender Ordnungszahl der Übergangsmetalle nehmen die Stabilitäten der gebildeten Boride ebenfalls ab.

6.3.1.4.4 Binäre Boridsysteme des Si, Al, Be

Die binären Boridsysteme von *Si*, *Al* und *Be* (siehe Kap. 2.1.4) sind ebenfalls durch die Bildung mehrerer hochschmelzender Boridphasen gekennzeichnet. Auffallend ist hier, daß Silizium im Gegensatz zu Aluminium und Beryllium offenbar deutliche Mengen Bor im Gitter lösen kann und somit eine Einlagerungsstruktur bildet. Aus der Auswertung der thermodynamischen Daten läßt sich feststellen, daß die Stabilität von Aluminiumborid (AlB_2) im Vergleich zu den Silizium- und Berylliumboriden deutlich höher ist.

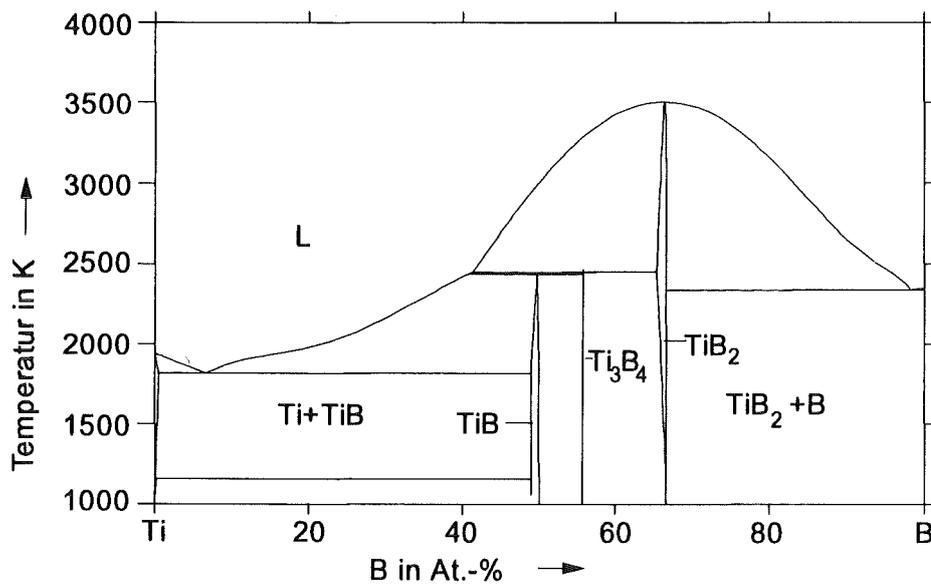


Abb. 6-9: Berechnetes Phasendiagramm des Systems Ti-B

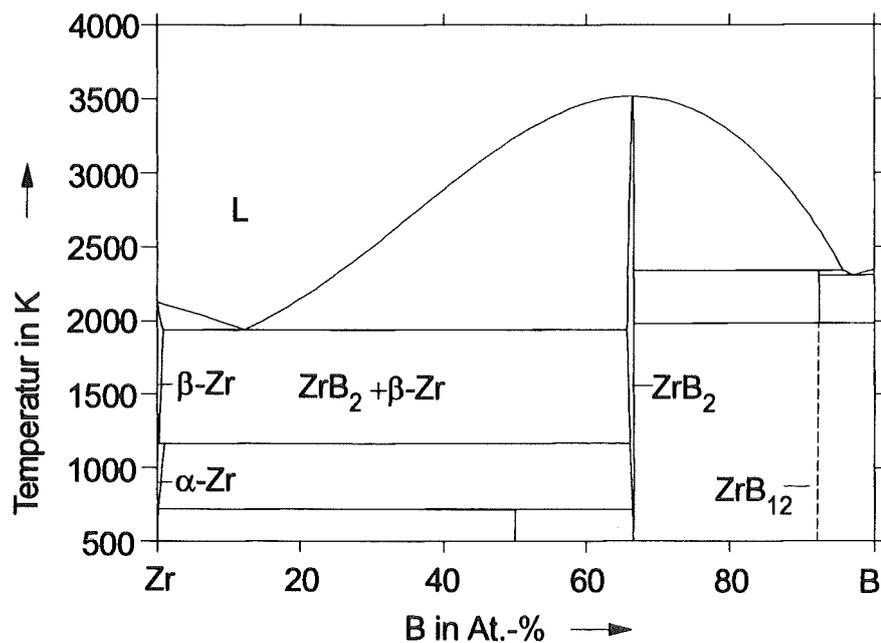


Abb. 6-10: Berechnetes Phasendiagramm des Systems Zr-B

6.3.2 Ternäre Systeme

6.3.2.1 Ternäre Carbidsysteme

6.3.2.1.1 Ternäre Carbidsysteme der Seltenen Erden

Der generelle Aufbau von *ternären Carbidsystemen der Seltenen Erden* (siehe Kap. 2.2.1) wird bestimmt durch weitreichende Mischbarkeiten bei den gebildeten Dicarbid- bzw. Sesquicarbidgephasen. Dies gilt insbesondere für hohe Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen zerfallen die Dicarbidmischkristalle in tetragonale Randphasen und eine ternäre kubische Dicarbidphase. Die Seltenen-Erd-Metalle untereinander weisen ebenfalls weitgehende Mischbarkeiten auf. Die Existenz weiterer, ternärer Phasen (Komplexcarbide) außer den bereits genannten Mischphasen ist im Bereich der ternären Carbidsysteme der Seltenen Erden unwahrscheinlich.

6.3.2.1.2 Ternäre Carbidsysteme der Actiniden

Die *ternären Carbidsysteme der Actiniden* (siehe Kap. 2.2.1) sind geprägt durch das Auftreten von weitreichenden Mischbarkeiten der jeweils isotypen Carbide insbesondere bei hohen Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen sind die Mischbarkeiten vermutlich weniger ausgeprägt, so daß es zum Zerfall der Mischkristalle kommt. Viele Gleichgewichte in dieser Gruppe sind sehr stark temperaturabhängig und daher experimentell nur schwierig zu beobachten. Dieses gilt besonders für die Umwandlungstemperaturen unterschiedlicher Modifikationen. Die Bildung weiterer ternärer Phasen außer den genannten Mischphasen ist bei den ternären Carbidsystemen der Actiniden unwahrscheinlich.

6.3.2.1.3 Ternäre Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Die *ternären Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe* (siehe Kap. 2.2.1) bilden bei hohen Temperaturen ternäre Verbindungen hauptsächlich durch weitreichende oder vollständige Mischkristallbildung der binären Carbide. Die Mischkristallbildung tritt jedoch nur bei isotypen Carbiden auf; bei nicht isotypen Carbiden (z.B. Niobcarbide und Chromcarbide) bestehen nur begrenzte Löslichkeiten in den ternären Systemen. Reine Komplexcarbide treten vorwiegend im Bereich der Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Gruppe mit Mn, Fe, Co und Ni auf. Im Bereich der Übergangsmetalle der 7. und 8. Gruppe kommt es infolge der Isotypie von binären Carbiden sowie der ähnlichen Atomradiengrößen (z.B. Mn und Eisenmetalle) zu ausgedehnten Löslichkeitsbereichen.

6.3.2.1.4 Ternäre Carbidsysteme des Si, Al, Be

Für das System *Si-Al-C* (siehe Kap. 2.2.1) konnte im Rahmen dieser Arbeit ein isothermer Schnitt bei 1873 K berechnet werden (Abb. 6-11), der in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von /Yok87/ steht. Für die eigenen Berechnungen wurden Daten aus den in ThermoCalc /Jan92/ integrierten Datenbanken verwendet. Der isotherme Schnitt wird weitgehend charakterisiert durch ein zentrales Dreiphasenfeld $\text{SiC}+\text{C}+\text{Schmelze}$. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunkts von Aluminium waren in der Aluminium-reichen Ecke des isothermen Schnitts keine Experimente möglich, da flüssige Phasen beim Heißpressen Schwierigkeiten bereiten.

Mit Hilfe der Daten für die binären Randsysteme aus /Jan85/ konnte ein zuverlässiger isothermer Schnitt des Systems $Al-Be-C$ bei 1273 K berechnet werden (Abb. 6-12). Das System ist durch die Existenz eines zentralen Dreiphasenfeldes $Be_2C+C+Schmelze$ gekennzeichnet. Die Existenz ternärer Phasen in diesem System ist unwahrscheinlich.

Abb. 6-13 zeigt einen Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System $Si-Be-C$ bei 1273 K, der auf eigenen Berechnungen beruht. Hierfür wurden die Daten der binären Randsysteme aus /Jan85/ als Basis verwendet und es wurde angenommen, daß keine ternäre Phase existiert. Bei 1273 K koexistiert Siliziumcarbid mit Be_2C und Beryllium.

6.3.2.1.5 Ternäre Carbidsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

Die ternären Carbidsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe (siehe Kap. 2.2.1) sind in den meisten Fällen durch die Bildung von Komplexcarbiden gekennzeichnet. Es kommt hier nicht zur Bildung von Mischcarbiden, da keine isotypen Strukturen der Carbide vorliegen. Eine Besonderheit stellen die Carbide der Seltenen Erden bei der Reaktion mit Iridium und Platin dar; hier werden intermetallische Phasen unter gleichzeitiger Freisetzung von Kohlenstoff gebildet. Generell kann festgestellt werden, daß die Neigung zur Bildung von ternären Carbidphasen mit Seltenen Erden von der 4. über die 5. bis zur 6. Gruppe der Übergangsmetalle hin zunimmt.

6.3.2.1.6 Ternäre Carbidsysteme der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

Für die ternären Carbidsysteme der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe (siehe Kap. 2.2.1) ist vielfach die Bildung von ternären Komplexcarbiden charakteristisch; dies gilt insbesondere für die uranhaltigen Systeme dieser Gruppe. Einige Übergangsmetallcarbide (z.B. Zirkoniumcarbid) bilden bei hohen Temperaturen ausgeprägte Mischkristallbereiche mit isotypen Actinidcarbiden; bei tiefen Temperaturen setzt jedoch eine Entmischung ein. Als generelle Aussage kann festgestellt werden, daß die Neigung zur Bildung von ternären Carbidphasen mit Seltenen Erden von der 4. bis zur 6. Gruppe der Übergangsmetalle hin zunimmt.

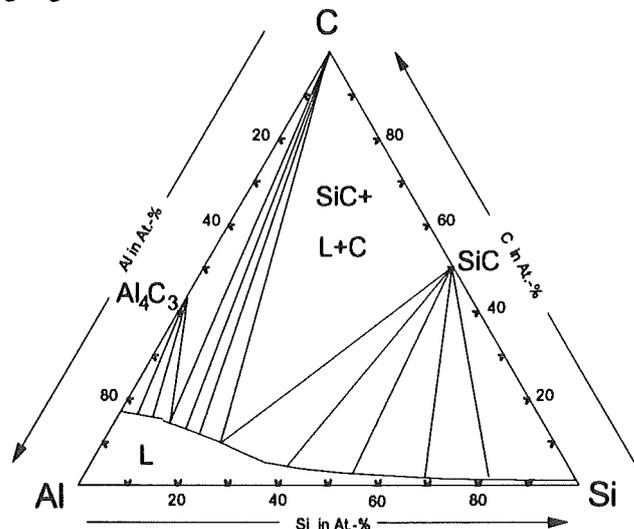


Abb. 6-11: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System $Al-Si-C$ bei 1873 K (berechnet)

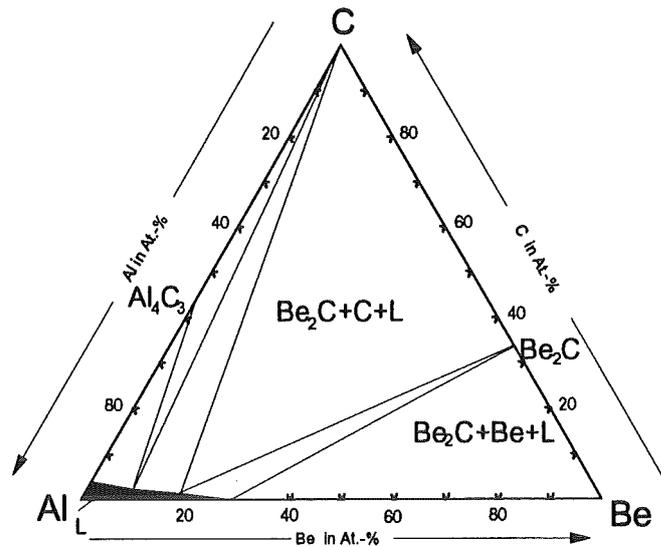


Abb. 6-12: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Al-Be-C bei 1273 K (berechnet)

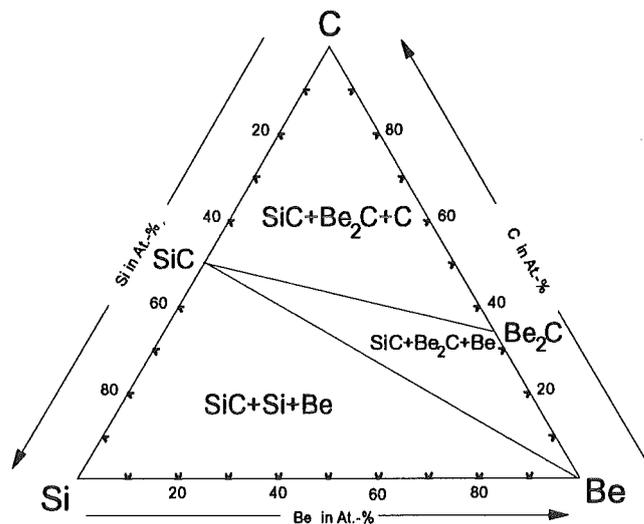


Abb. 6-13: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Si-Be-C bei 1273 K (berechnet)

6.3.2.1.7 Ternäre Carbidsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden

Aus der Gruppe der *ternären Carbidsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden* (siehe Kap. 2.2.1) konnten mit Hilfe der binären Randdaten aus /Jan85/ für die Systeme Sc-Si-C, Y-Si-C und La-Si-C isotherme Schnitte bei 1273 K berechnet werden. Das sehr stabile Siliziumcarbid steht hier im Gleichgewicht mit mehreren Seltenen-Erd-Siliziden und den Seltenen-Erd-Carbiden. Die Stabilität des Siliziumcarbids wird deutlich durch die von dieser Verbindung sternförmig ausgehenden Konoden. Die Abbildungen 6-14 bzw. 6-15 und 6-16 zeigen die berechneten isothermen Schnitte für die Systeme Sc-Si-C, Y-Si-C sowie La-Si-C. Experimentelle Untersuchungen über eventuelle ternäre Phasen stehen in den berechneten Systemen noch aus; es ist jedoch wahrscheinlich daß ternäre Phasen, falls sie auftreten sollten, sich jeweils in den zentralen Dreiphasenfelder der Systeme befinden. Die

zentralen Dreiphasenfelder werden aufgespannt durch die Eckverbindungen $\text{ScC}_{1-x} + \text{SiC} + \text{Sc}_5\text{Si}_3$, $\text{Y}_2\text{C} + \text{SiC} + \text{Y}_5\text{Si}_3$ sowie $\text{La}_2\text{C}_3 + \text{SiC} + \text{La}_5\text{Si}_3$.

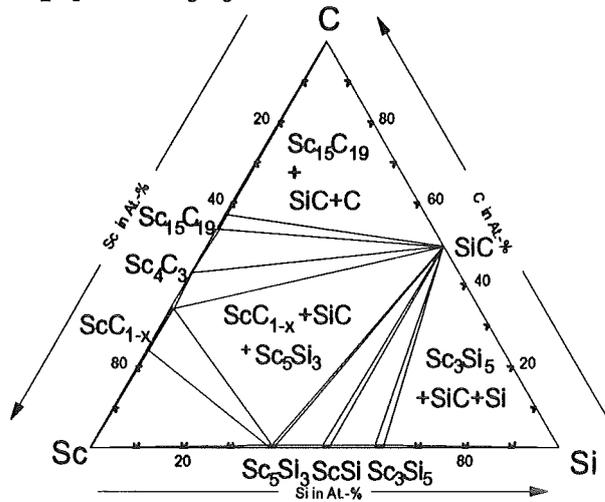


Abb. 6-14: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Sc-Si-C bei 1273 K (berechnet)

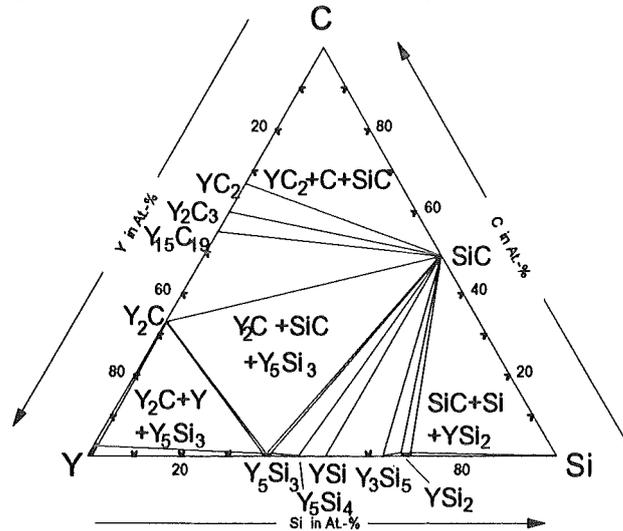


Abb. 6-15: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Y-Si-C bei 1273 K (berechnet)

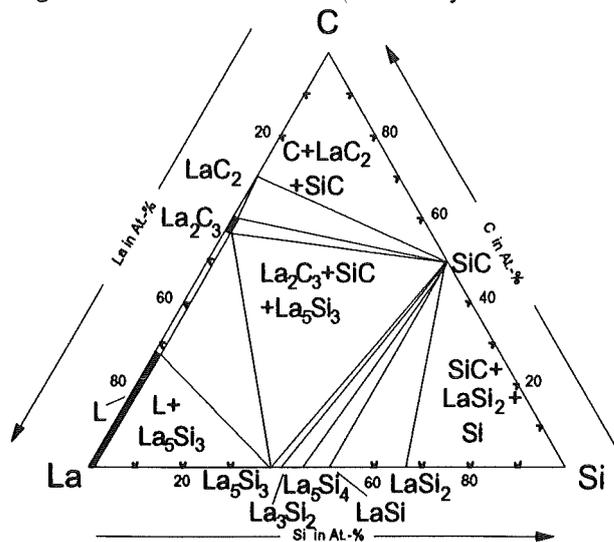


Abb. 6-16: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System La-Si-C bei 1273 K (berechnet)

6.3.2.1.8 Ternäre Carbidsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

Aus der Gruppe der *ternären Carbidsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe* (siehe Kap. 2.2.1) wurden die System Zr-Si-C sowie Cr-Si-C sowohl berechnet als auch stichprobenartig experimentell untersucht.

Eigenen experimentelle Untersuchungen im System Zr-Si-C /Rot93/ führten im Gegensatz zu experimentellen Untersuchungen von /Schu92/ zu dem Ergebnis, daß im System Zr-Si-C bei 1273 K ein Dreiphasenfeld ZrC_{1-x} -SiC- $ZrSi_2$ existiert und keine ternäre Phase vorliegt. Die Zusammensetzung der experimentellen Probe, die insgesamt 12 Stunden bis zur Einstellung des Gleichgewichtes bei 1273 K gegläht wurde, ist im isothermen Schnitt durch ein "x" markiert. Für die röntgenographisch nachgewiesenen Phasen konnten die in Tab. 6-1 aufgelisteten Kristallstrukturen und Gitterparameter ermittelt werden. Die Gitterkonstante für Zirkoniumcarbid weist auf eine nahezu stöchiometrische Zusammensetzung der Phase hin; für Siliziumcarbid und Zirkondisilizid konnten aufgrund der ermittelten Gitterkonstanten keinerlei Löslichkeiten festgestellt werden.

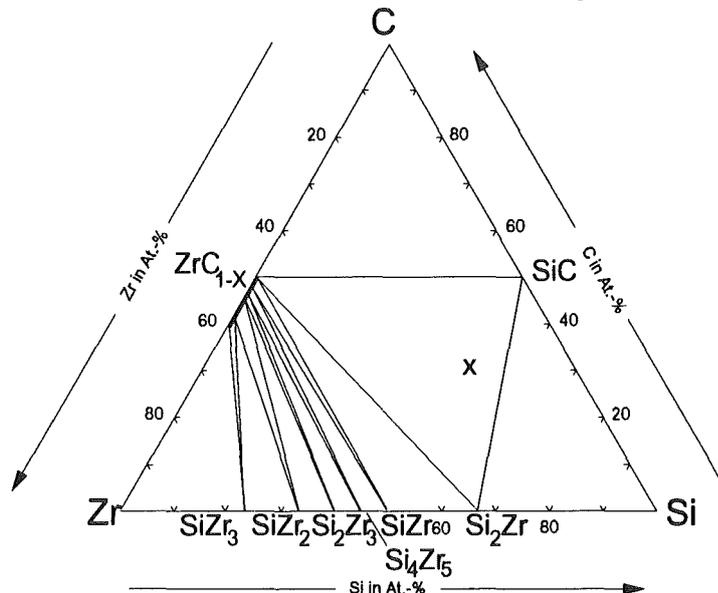


Abb. 6-17:

Isothermer Schnitt im System Zr-Si-C bei 1273 K (berechnet und experimentell nachgewiesen)
mit eingezeichneter Probenlage

Tab. 6-1: Röntgenographisch nachgewiesene Phasen im Dreiphasenfeld ZrC_{1-x} -SiC- $ZrSi_2$ des Systems Zr-Si-C (1273 K)

Nachgewiesene Phasen	Kristallstruktur/Protoyp	Gitterkonstante in nm
ZrC_{1-x}	kubisch/NaCl	a=0,4619
SiC	hexagonal/ZnS	a=0,3073; c=5,14
$ZrSi_2$	orthorhombisch/ $ZrSi_2$	a=0,3694; b=1,4731; c=0,4572

Abb. 6-17 zeigt einen isothermen Schnitt des Systems Zr-Si-C bei 1273 K und P=0,1 MPa Gesamtdruck; der Schnitt kann aufgrund der Kombination von Berechnung und experimenteller

Verifikation als gesichert betrachtet werden. Zur Berechnung des isothermen Schnitts Zr-Si-C wurden die binären Randdaten aus /Jan85/ verwendet.

Im System Chrom-Silizium-Kohlenstoff konnte in eigenen Untersuchungen /Rot93/ in Übereinstimmung mit Schuster /Schu92/ und früheren Arbeiten /Lya91/ /Bor79/ eine ternäre Phase der Zusammensetzung $Cr_5Si_3C_x$ mit einem Kohlenstoffgehalt von bis zu 12 At.-% bestätigt werden. Abb. 6-18 zeigt einen isothermen Schnitt im System Cr-Si-C bei 1273 K und 0,1 MPa, der auf eigenen Berechnungen und experimentellen Untersuchungen beruht und zuverlässig die Phasenverhältnisse im System Cr-Si-C wiedergibt. Zur Berechnung des isothermen Schnitts wurden die binären Randdaten aus /Jan85/ verwendet; diese wurden ergänzt durch eine Abschätzung des Stabilitätsbereichs der ternären Phase $Cr_5Si_3C_x$ (siehe Tab. 6-1a bis 6-1c). Die Probe zum Nachweis des Dreiphasenfeldes Cr_3C_2 - $Cr_5Si_3C_x$ -SiC wurde nach dem Heißpressen 8 Stunden bei 1273 K wärmebehandelt, um ein thermodynamisches Gleichgewicht zu erhalten. Tab. 6-2 zeigt die Gitterkonstanten der im System Cr-Si-C nachgewiesenen Phasen. Die ternäre Phase $Cr_5Si_3C_x$ kann mit variablem Kohlenstoffgehalt auftreten; für die Gitterkonstante ist ein Durchschnittswert von fünf Wiederholungsproben angegeben, der hier einem Wert $x=0,8$ entspricht.

Tab. 6-2: Röntgenographisch nachgewiesene Phasen im Dreiphasenfeld Cr_3C_2 - $Cr_5Si_3C_x$ -SiC des Systems Cr-Si-C bei 1273 K

Nachgewiesene Phasen	Kristallstruktur/Prototyp	Gitterkonstante in nm
Cr_3C_2	orthorhombisch/ Cr_3C_2	$a=0,5532$; $b=1,1493$; $c=0,2831$
$Cr_5Si_3C_x$	hexagonal/-	$a=0,6820$; $c=4,742$
SiC	hexagonal/ZnS	$a=0,3063$; $c=5,2420$

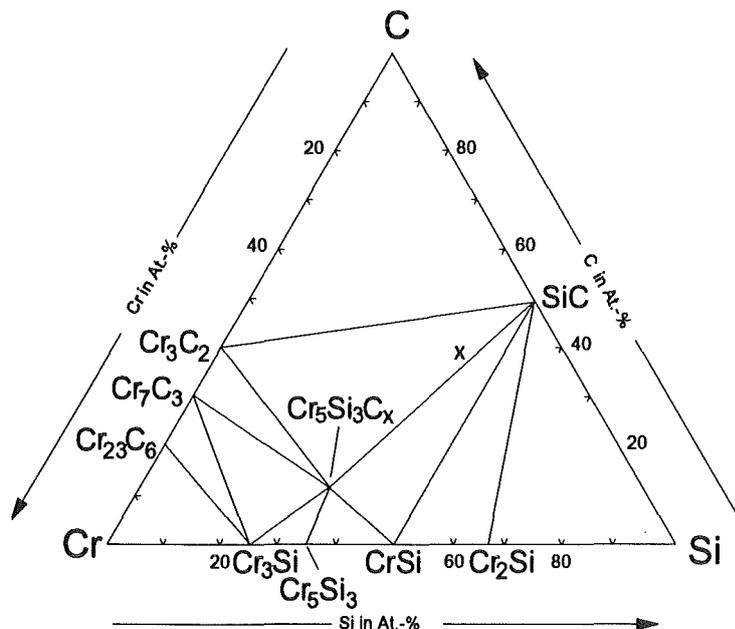


Abb. 6-18: Isothermer Schnitt im System Cr-Si-C bei 1273 K (berechnet und experimentell teilweise belegt)

6.3.2.2 Ternäre Nitridsysteme

6.3.2.2.1 Ternäre Nitridsysteme der Seltenen Erden

Der prinzipielle Aufbau von *ternären Nitridsystemen der Seltenen Erden* (siehe Kap. 2.2.2) ist gekennzeichnet durch weitreichende Mischbarkeitsbereiche zwischen den isotypen Mononitriden sowie zwischen den Seltenen Erden. Bei hohen Temperaturen steht der Nitridmischkristall im Gleichgewicht mit Stickstoff und einer Metallschmelze. Aufgrund widersprüchlicher Aussagen in der Literatur bezüglich der Gitterkonstanten und Stabilitätsdaten von Mononitrid-Mischphasen ist eine exakte Berechnung zur Ermittlung der Phasenbeziehungen schwierig. Mit hoher Wahrscheinlichkeit bilden sich außer den genannten Mischphasen keine weiteren ternären Phasen (Komplexnitride) in den ternären Nitridsystemen der Seltenen Erden aus.

6.3.2.2.2 Ternäre Nitridsysteme der Actiniden

Der Aufbau von *ternären Nitridsystemen der Actiniden* (siehe Kap. 2.2.2) wird durch ausgeprägte Mischbarkeiten der isotypen Nitride bei hohen Temperaturen bestimmt. Unklarheiten bestehen bislang noch hinsichtlich der Löslichkeit von einzelnen Actiniden in höheren Nitriden anderer Actiniden (z. B. Pu in α - U_2N_3). Isotherme Schnitte in ternären Nitridsystemen der Actiniden sind im wesentlichen durch zentrale Zweiphasenfelder Mononitridmischkristall+Actinid(1) sowie Mononitridmischkristall+Actinid(2) gekennzeichnet, wobei der Mononitridmischkristall zusätzlich jeweils mit höheren Nitriden der Actiniden bzw. Stickstoff im Gleichgewicht steht.

6.3.2.2.3 Ternäre Nitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Die *ternären Nitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe* (siehe Kap. 2.2.2) sind durch weitreichende Mischkristallbereiche der isotypen Nitride gekennzeichnet. Von der 4. bis zur 8. Gruppe der Übergangsmetalle nimmt die Neigung zur Bildung von ternären Komplexnitriden, die eine hohe Stabilität besitzen, zu. Die Komplexnitride treten hierbei häufig als η -Nitride oder in Perowskit-Struktur auf. Bei allen Systemen ist zu beachten, daß sie empfindlich vom Stickstoffdruck abhängig sind.

6.3.2.2.4 Ternäre Nitridsysteme des Si, Al, Be

Das System *Si-Al-N* (siehe Kap. 2.2.2) wurde in dieser Arbeit sowohl berechnet als auch experimentell untersucht. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß keine ternären Phasen im Bereich des nachgewiesenen Dreiphasenfeldes Si_3N_4 -Si-AlN vorliegen. Abb. 6-19 zeigt einen isothermen Schnitt des Systems Si-Al-N bei 1273 K und 0,1 MPa, der sowohl auf Berechnungen als auch auf experimentellen Untersuchungen beruht und daher als zuverlässig zu bewerten ist. AlN koexistiert hier mit Silizium, Siliziumnitrid und einer Aluminium-Silizium-Schmelze. Die im isothermen Schnitt markierte Probe ("x") wurde nach dem Heißpressen zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts 6 Stunden bei 1273 K unter Argon-Schutzgas wärmebehandelt. Für die Berechnung wurden die binären Randdaten aus /Jan85/ zugrunde gelegt. Tab. 6-3 zeigt die im System Si-Al-N röntgenographisch nachgewiesenen Phasen und ihre Gitterparameter. Aufgrund der Gitterkonstanten

können hier Löslichkeiten ausgeschlossen werden; die Phasen Si_3N_4 , Si und AlN liegen stöchiometrisch vor.

Tab. 6-3: Experimentell nachgewiesene Phasen im Dreiphasenfeld Si_3N_4 -AlN-Si des Systems Si-Al-N

Nachgewiesene Phasen	Kristallstruktur/Prototyp	Gitterkonstanten in nm
Si_3N_4	hexagonal/ Si_3N_4	$a=0,7742$; $c=0,5631$
Si	kubisch/Diamant	$a=0,3560$
AlN	hexagonal/ZnS	$a=0,3112$; $c=0,4980$

Über die Phasenbeziehungen im System *Al-Be-N* (siehe Kap. 2.2.2) gibt es bislang keine Untersuchungen. Es konnte jedoch in der vorliegenden Arbeit ein isothermer Schnitt im System Al-Be-N bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck berechnet werden (siehe Abb. 6-20). Die bekannten Verbindungen der binären Teilsysteme sind AlN und Be_3N_2 , wobei AlN mit Be_3N_2 und Be koexistiert. Die Daten für die binären Verbindungen wurden aus der in "Thermo-Calc" /Jan92/ integrierten Datenbank übernommen und in das ternäre System extrapoliert.

Im System *Silizium-Beryllium-Stickstoff* (siehe Kap. 2.2.2) gibt es keine Untersuchungen über die Phasenbeziehungen oder die Existenz eventueller ternärer Phasen. Eigene Berechnungen, die auf den binären Randdaten /Jan85/ beruhen, ergaben, daß Siliziumnitrid mit Berylliumnitrid und Beryllium bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck koexistiert. Abb. 6-21 zeigt einen Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Si-Be-N. Die Existenz ternärer Phasen in diesem System ist eher unwahrscheinlich.

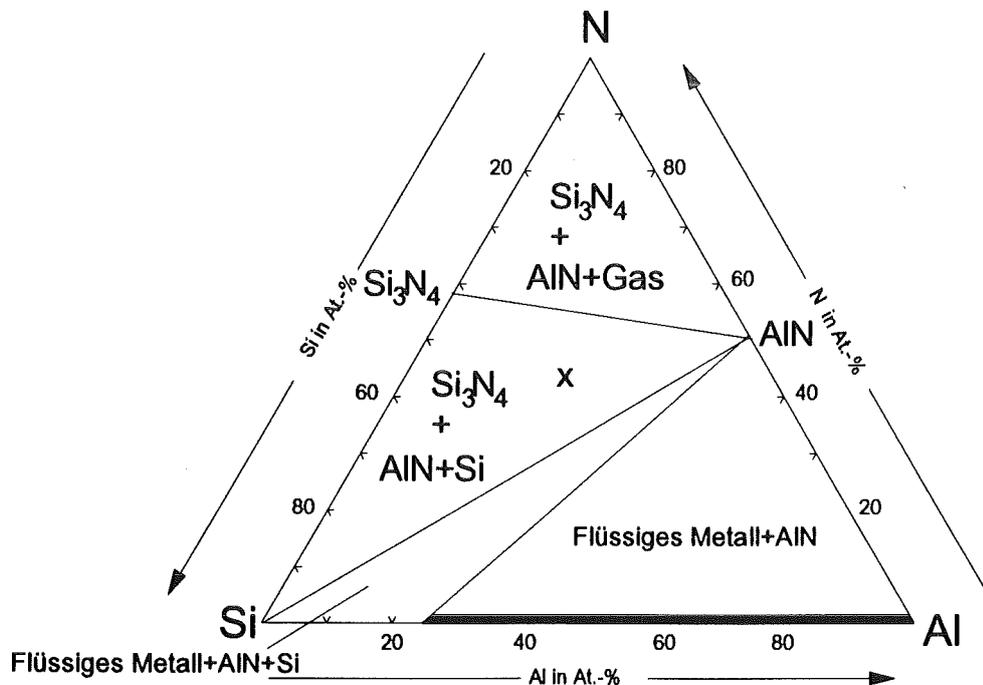


Abb. 6-19: Isothermer Schnitt des Systems Si-Al-N bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck (berechnet und experimentell überprüft) mit Kennzeichnung der Probenlage

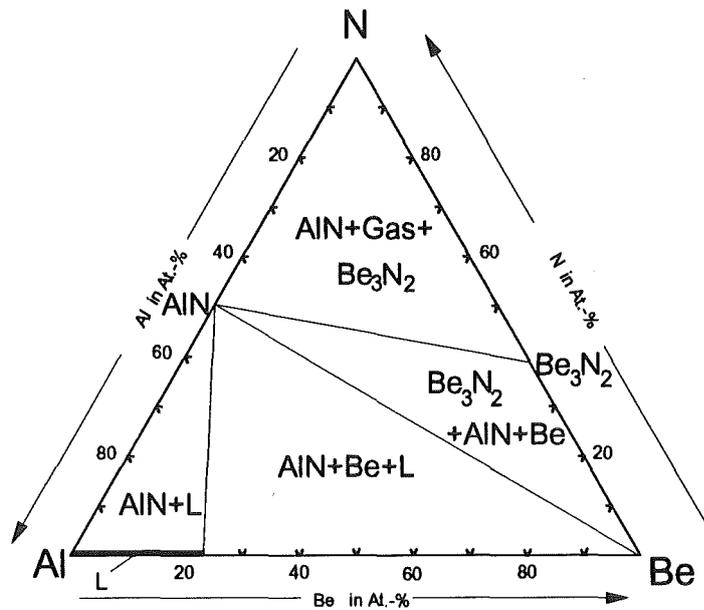


Abb. 6-20: Vorschlag für einen isothermen Schnitt bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck im System Al-Be-N

6.3.2.2.5 Ternäre Nitridsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

Der Aufbau der *ternären Nitridsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe* (siehe Kap. 2.2.2) wird einerseits geprägt durch das Auftreten weiter Mischkristallbereiche zwischen den isotypen Nitriden (z.B. ScN und YN), andererseits durch sehr stabile Selten-Erd-Nitride, die mit Stickstoff und mehreren Übergangsmetallnitriden im Gleichgewicht stehen und keine gegenseitigen Löslichkeiten aufweisen. In den Systemen mit nicht mischbaren Nitriden ist die Existenz ternärer Komplexnitride wahrscheinlich; Analogien zu den ternären Carbidsystemen der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe deuten auf die Bildung solcher ternärer Phasen hin.

6.3.2.2.6 Ternäre Nitridsysteme der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

Die *ternären Nitridsysteme der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe* (siehe Kap. 2.2.2) sind durch weitgehende Mischbarkeiten vieler Nitride gekennzeichnet. Dies gilt insbesondere für die Nitride der Actiniden mit den besonders stabilen Nitriden der 4. Übergangsmetallgruppe. Die Stabilität der Übergangsmetallnitride nimmt von der 4. bis zur 8. Gruppe der Übergangsmetalle stark ab; parallel hierzu nimmt die Neigung zur Bildung von ternären Komplexnitriden mit Actiniden tendenziell zu. Die Platinmetalle reagieren abweichend von dieser Systematik bei hohen Temperaturen mit Übergangsmetallnitriden unter Abspaltung von Stickstoff zu intermetallischen Phasen. Hier zeigen sich deutliche Parallelen zum Verhalten der entsprechenden Carbidsysteme.

6.3.2.2.7 Ternäre Nitridsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden

Innerhalb der Gruppe der *ternären Nitridsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden* (siehe Kap. 2.2.2) konnten mit Hilfe der binären Randdaten [Jan85] sowie Informationen über die Existenz ternärer

Phasen mehrere Systeme erstmalig berechnet werden. Für die Systeme Y-Si-N, La-Si-N, Pr-Si-N und Nd-Si-N wurden isotherme Schnitte bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck ermittelt (Abb. 6-22, 6-23, 6-24, 6-25). Das System Y-Si-N wurde bislang experimentell nicht untersucht, so daß die Frage nach der Existenz von ternären Phasen ungeklärt ist. Möglicherweise bilden sich im zentralen Dreiphasenfeld $\text{YN-Si}_3\text{N}_4\text{-YSi}$ eine oder mehrere ternäre Phasen. Resultierend aus der Berechnung des isothermen Schnitts bei 1273 K ergibt sich, daß YN mit Siliziumnitrid und YSi im Gleichgewicht steht. Bei der Berechnung wurden die binären Randdaten aus /Jan85/ zugrunde gelegt und die mögliche Existenz von ternären Phasen vernachlässigt. Das System La-Si-N enthält eine ternäre Phase der Zusammensetzung LaSi_3N_5 /Pea67/, die mit Siliziumnitrid und Lanthannitrid koexistiert. Für die Berechnung des Systems La-Si-N wurden die binären Randdaten aus /Jan85/ verwendet und mit eigenen, neuen Daten für den Stabilitätsbereich der ternären Phase (siehe Tab. 6-1a bis 6-1c) ergänzt. Die Systeme Pr-Si-N sowie Nd-Si-N ähneln sich im Aufbau vermutlich sehr; man erkennt, daß Siliziumnitrid mit dem Selten-Erd-Nitrid und mehreren siliziumreichen Siliziden koexistiert (Abb. 6-24 und 6-25). Die Berechnung beruhen auf den binären Randdaten der Verbindungen nach /Jan85/. Die Existenz möglicher ternärer Phasen in den beiden genannten Systemen ist bislang in der Literatur noch nicht überprüft worden. Eventuell treten in den zentralen Dreiphasenfeldern $\text{PrN-Si}_3\text{N}_4\text{-PrSi}$ und $\text{NdN-Si}_3\text{N}_4\text{-NdSi}$ ternäre Phasen auf; diese Möglichkeit wurde jedoch bei den durchgeführten Berechnungen vernachlässigt, da experimentelle Hinweise fehlen.

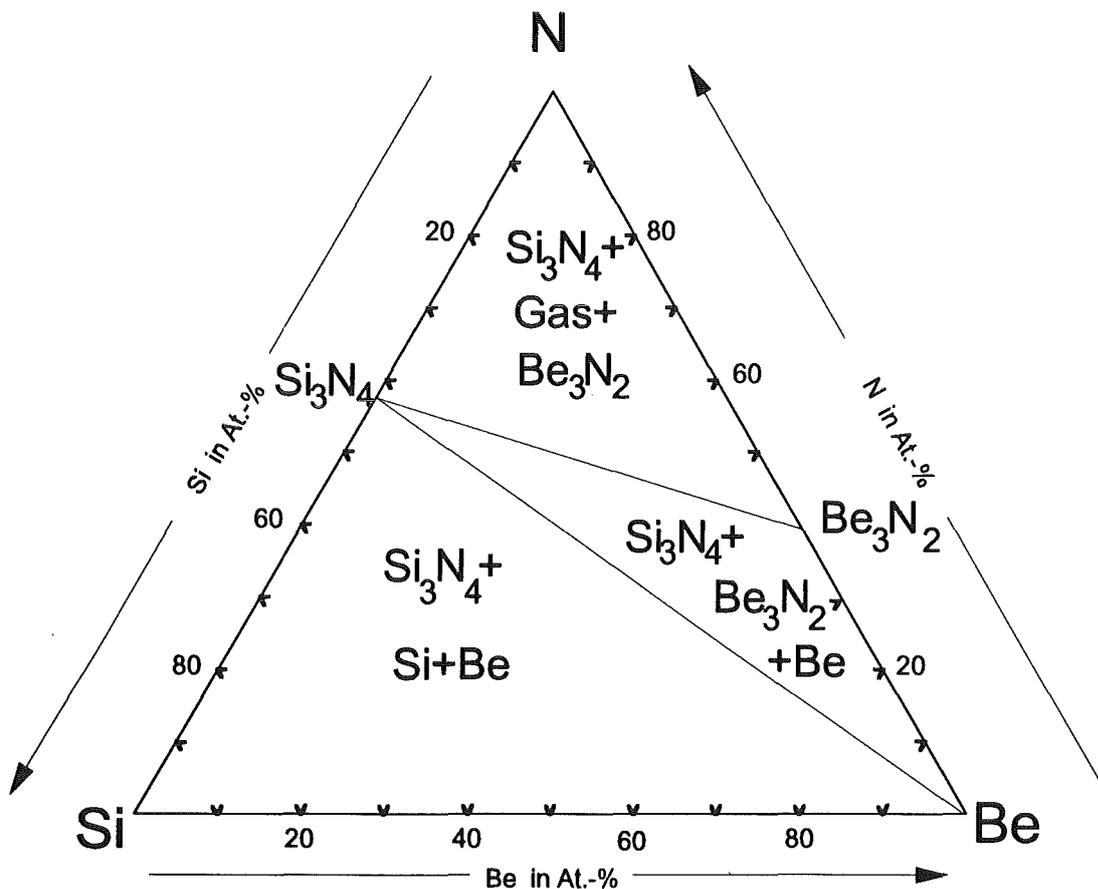


Abb. 6-21: Vorschlag für einen isothermen Schnitt bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck im System Si-Be-N

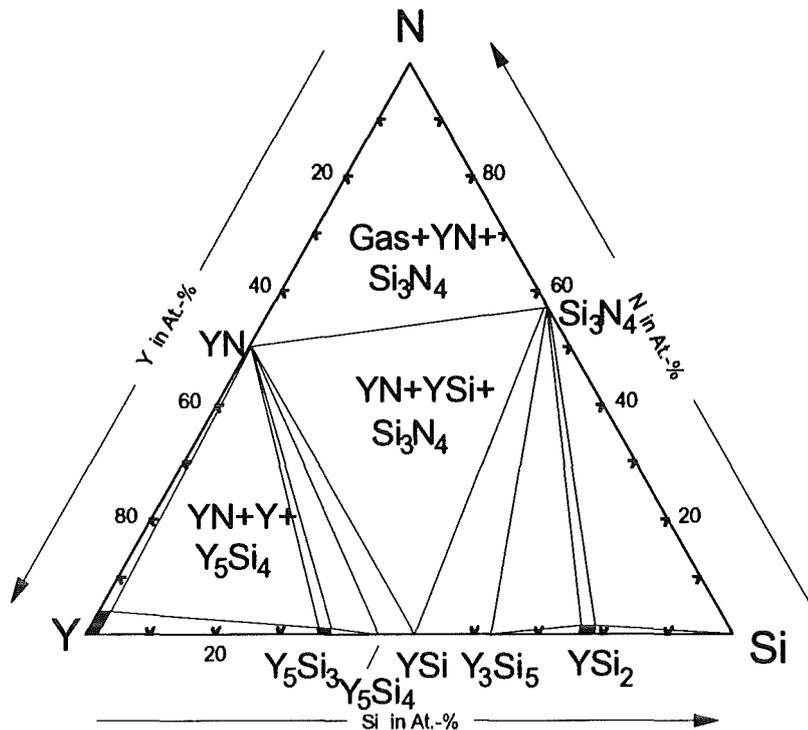


Abb. 6-22: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Y-Si-N bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck (berechnet)

6.3.2.2.8 Ternäre Nitridsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

Die ternären Nitridsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe (siehe Kap. 2.2.2) sind im Teilbereich der Aluminium-haltigen Systeme mit Übergangsmetallen der 4. Gruppe durch die Bildung von Komplexnitriden gekennzeichnet. Die anderen Übergangsmetallgruppen bilden mit Aluminium und Stickstoff keine ternären Phasen. Für die Silizium-haltigen Systeme konnten in dieser Arbeit neue Vorschläge zum Aufbau der Phasendiagramme gemacht werden. Eigene Berechnungen im System Ti-Si-N zeigen, daß TiN mit Si_3N_4 und TiSi_2 koexistiert. Für die Berechnung wurden die binären Randdaten aus /Jan92/ zugrunde gelegt und durch Informationen von Rogl und Schuster /Rog92/ ergänzt, die zusätzlich eine Löslichkeit im Bereich der Phase Ti_5Si_3 ermittelten. Abb. 6-26 zeigt einen berechneten isothermen Schnitt im System Ti-Si-N bei 1573 K und 0,1 MPa Gesamtdruck; frühere experimentelle Untersuchungen von /Bey84/ konnten hier bestätigt werden. Für das System Zr-Si-N konnte ebenfalls ein Vorschlag bezüglich der Phasenverhältnisse bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck berechnet werden (Abb. 6-27). Die ternäre Phase $\text{Zr}_5\text{Si}_3\text{N}_7$ steht aufgrund der Berechnungen im Gleichgewicht mit Siliziumnitrid, Zirkoniumnitrid und Zirkoniumdisilid. Die Daten für die binären Phasen wurden von /Rog92/ übernommen und zusätzlich ergänzt durch neue Daten für die ternäre Phase $\text{Zr}_5\text{Si}_3\text{N}_7$, wobei der Stabilitätsbereich für die ternäre Phase eingegrenzt wurde (siehe Tab. 6-1a bis 6-1c). Im System Hafnium-Silizium-Stickstoff ist keine ternäre Phase bekannt. In Abb. 6-28 ist ein Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Hf-Si-N dargestellt, der aufgrund der gesicherten thermodynamischen Randdaten (aus /Jan92/) von einem zentralen Dreiphasenfeld $\text{HfN-Si}_3\text{N}_4\text{-HfSi}_2$ ausgeht. Der gezeigte isotherme Schnitt steht in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von Rogl und Schuster /Rog92/. Abb. 6-29 zeigt einen berechneten

Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System V-Si-N bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck. Die binären Randdaten stammen aus den im Programm "Thermo-Calc" integrierten Datenbanken /Jan92/ und wurden durch die experimentellen Informationen von Rogl und Schuster /Rog92/ über die Existenz einer ternären Phase $V_5Si_3N_{1-x}$ ergänzt. Der isotherme Schnitt V-Si-N wird weitgehend bestimmt durch das Vorhandensein zweier zentraler Dreiphasenfelder $Si_3N_4-V_2N_{1-x}-V_5Si_3N_{1-x}$ sowie $Si_3N_4-VSi_2-V_5Si_3N_{1-x}$ und steht somit in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von /Rog92/.

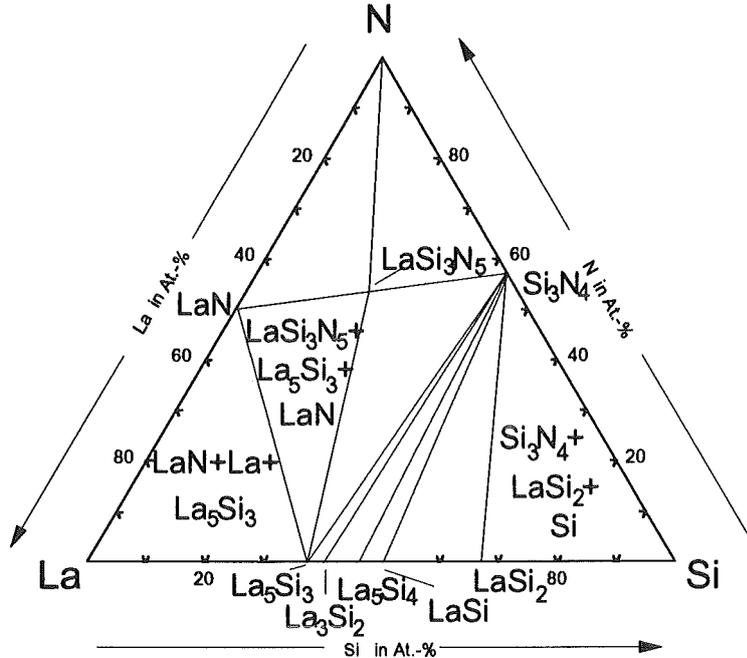


Abb. 6-23: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System La-Si-N bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck (berechnet)

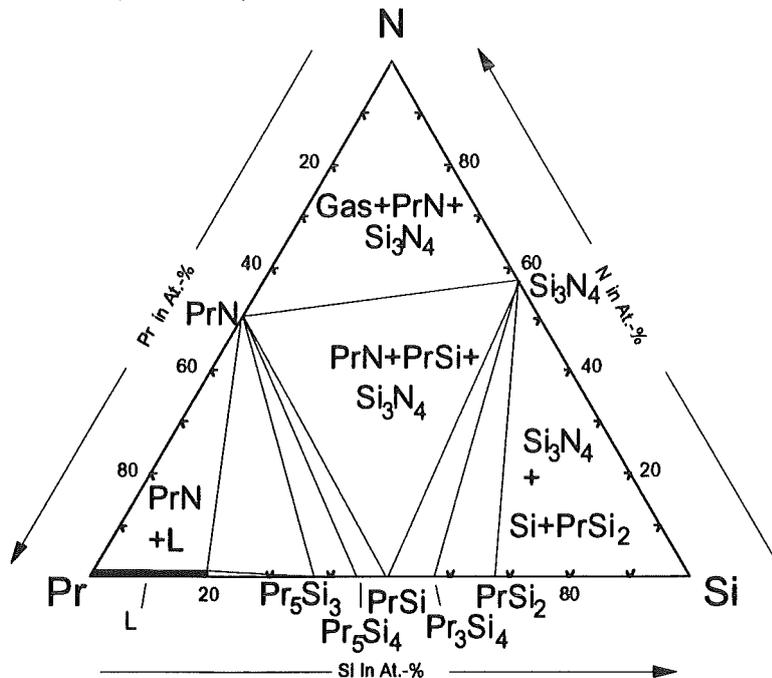


Abb. 6-24: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Pr-Si-N bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck (berechnet)

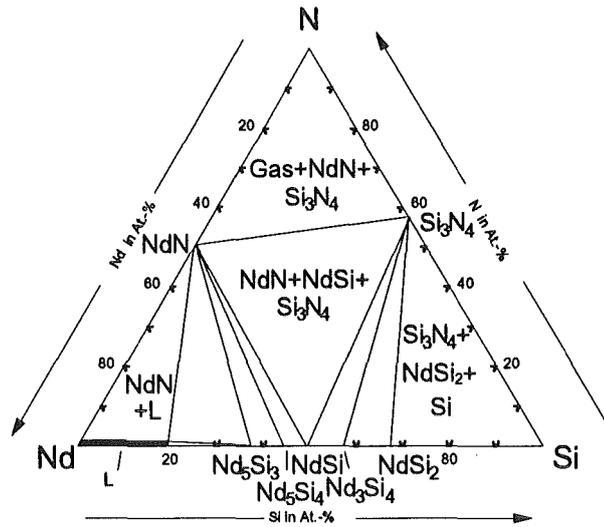


Abb. 6-25: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Nd-Si-N bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck (berechnet)

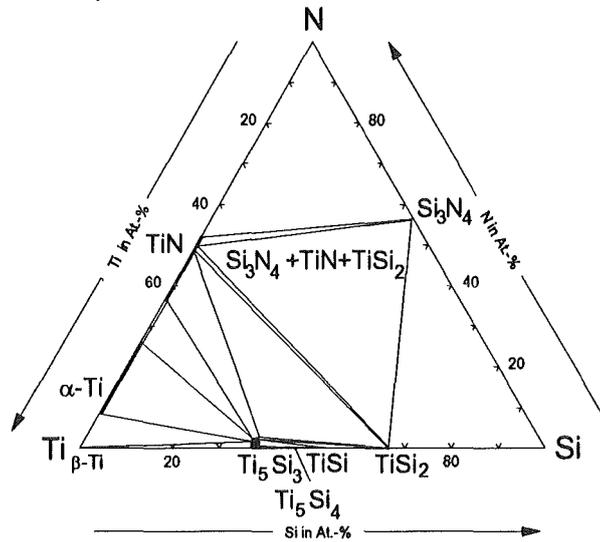


Abb. 6-26: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Ti-Si-N bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck (berechnet)

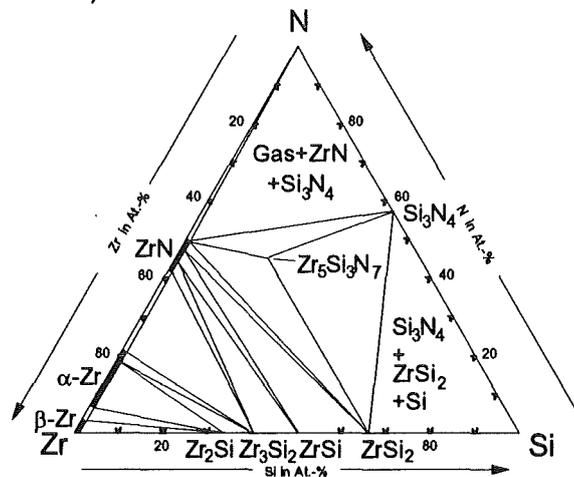


Abb. 6-27: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Zr-Si-N bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck (berechnet)

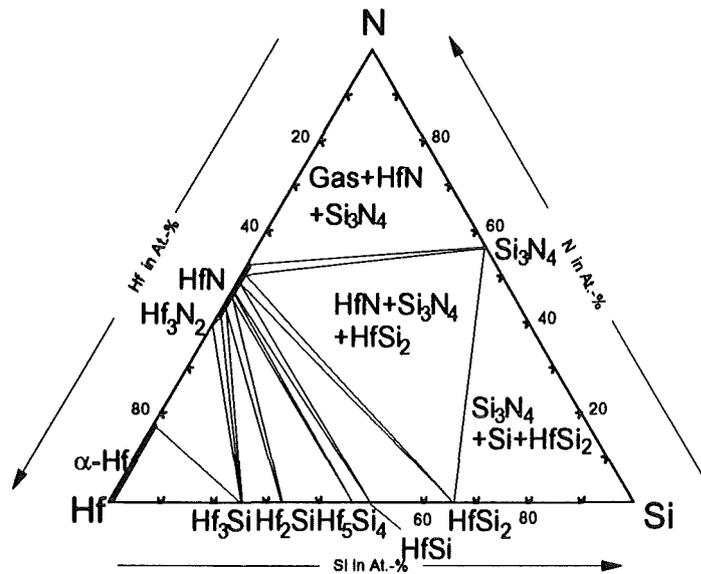


Abb. 6-28: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Hf-Si-N bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck (berechnet)

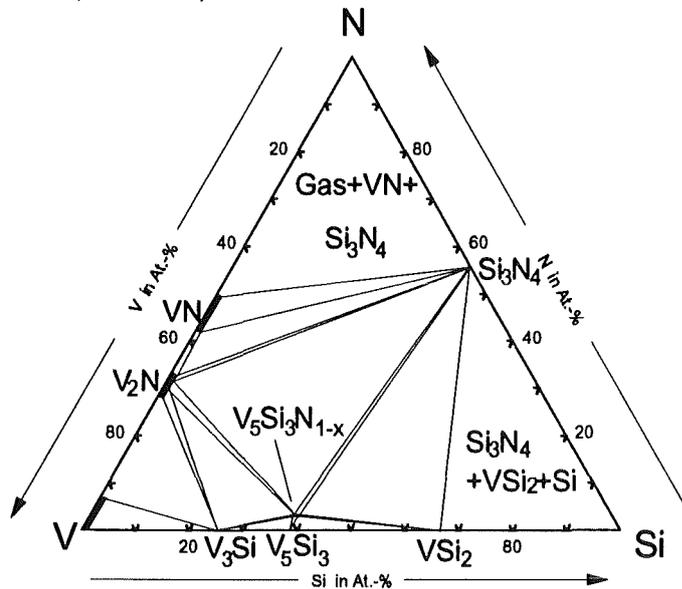


Abb. 6-29: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System V-Si-N bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck (berechnet)

6.3.2.3 Ternäre Oxidsysteme

Im Bereich der ternären Oxidsysteme gibt es zahlreiche Untersuchungen, da in den letzten Jahren das Interesse an oxidischen Materialien stark zugenommen hat. Hierfür verantwortlich sind z.B. Materialeigenschaften wie hohe Schmelzpunkte und Härten sowie spezielle Eigenschaften wie Piezoelektrizität.

6.3.2.3.1 Ternäre Oxidsysteme der Seltenen Erden

Im Bereich der *ternären Oxidsysteme der Seltenen Erden* (siehe Kap. 2.2.3) werden in dieser Arbeit erstmalig Vorschläge für den Aufbau von isothermen Schnitten vorgestellt. Es konnte für das System Yttrium-Lanthan-Sauerstoff aufgrund von thermodynamischen Überlegungen ein Vorschlag für einen isothermen Schnitt bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck erstellt werden (Abb. 6-30). Die

Sesquioxide von Yttrium und Lanthan sind aufgrund der Isotypie voll mischbar und unterscheiden sich kaum in ihren Stabilitätsdaten. Auch die Elemente Yttrium und Lanthan sind voll mischbar. Der mögliche Konodenverlauf wurde unter Berücksichtigung der Stabilitäten gestrichelt in den isothermen Schnitt eingezeichnet.

Das System Yttrium-Neodym-Sauerstoff ist dem System Yttrium-Lanthan-Sauerstoff sehr ähnlich. Auch hier sind die Sesquioxide bzw. die Seltenen Erden aufgrund von Isotypieerscheinungen miteinander voll mischbar. Abb. 6-31 zeigt einen Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Yttrium-Neodym-Sauerstoff bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck. Die mögliche Phasenaufteilung wurde unter Berücksichtigung der Stabilitäten der Randphasen gestrichelt eingezeichnet.

Abb. 6-32 zeigt einen Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Neodym-Ytterbium-Sauerstoff bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck. Die Sesquioxide bzw. die Monoxide der Seltenen Erden sind voll mischbar, wohingegen eine Mischungslücke zwischen Neodym und Ytterbium auftritt. NdO ist thermodynamisch stabiler als YbO; aus diesem Grund ist anzunehmen, daß ein neodymreicher Mischkristall (Nd,Yb)O stabiler ist als ein ytterbiumreicher Mischkristall.

6.3.2.3.2 Ternäre Oxidsysteme der Actiniden

Obwohl für die *ternären Oxidsysteme der Actiniden* (siehe Kap. 2.2.3) nur sehr wenige Informationen zur Verfügung stehen, können hier einige prinzipielle Aussagen über die Phasenbeziehungen getroffen werden. Die Actiniden bilden Dioxide sowie Sesquioxide, wobei die Dioxide unterschiedlicher Actiniden weitgehend mischbar sind; auch die Sesquioxide unterschiedlicher Actiniden sind aufgrund gleicher Strukturen und ähnlicher Ionenradien weitgehend untereinander mischbar. Abb. 6-33 zeigt einen Vorschlag für den prinzipiellen Aufbau von ternären Oxidsystemen der Actiniden. Einige Actiniden bilden auch noch höhere Oxide; es ist anzunehmen, daß diese bei gleicher Struktur ebenfalls weitgehende Mischbarkeiten aufweisen.

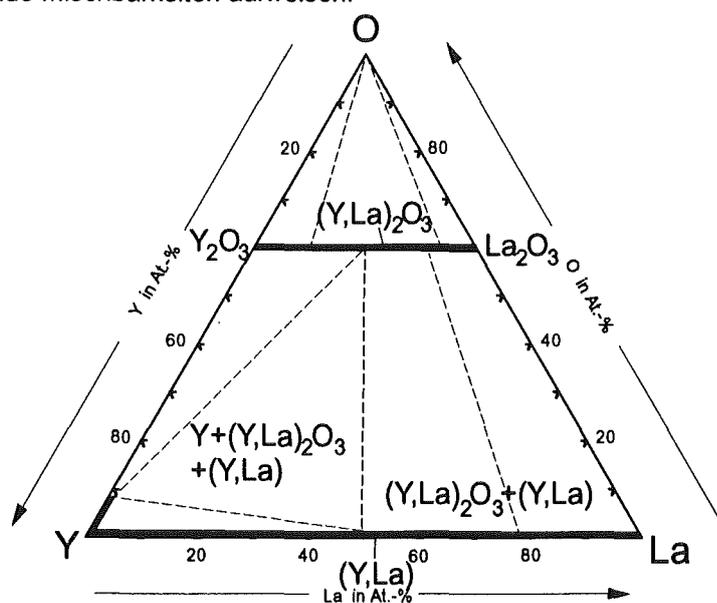


Abb. 6-30: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Y-La-O bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

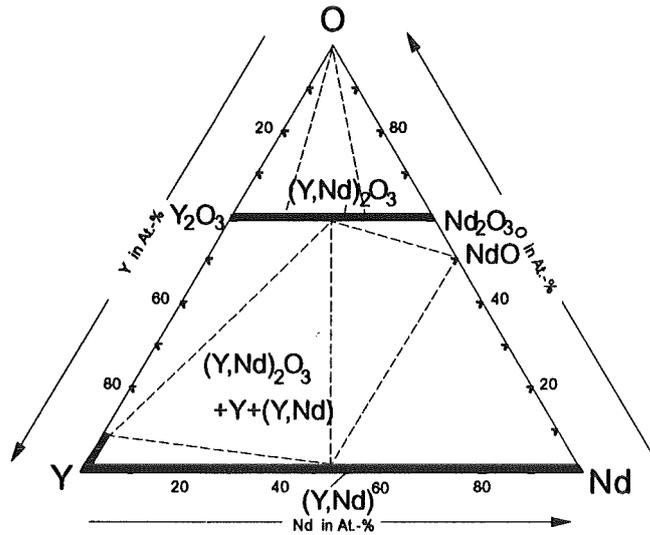


Abb. 6-31: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Y-Nd-O bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

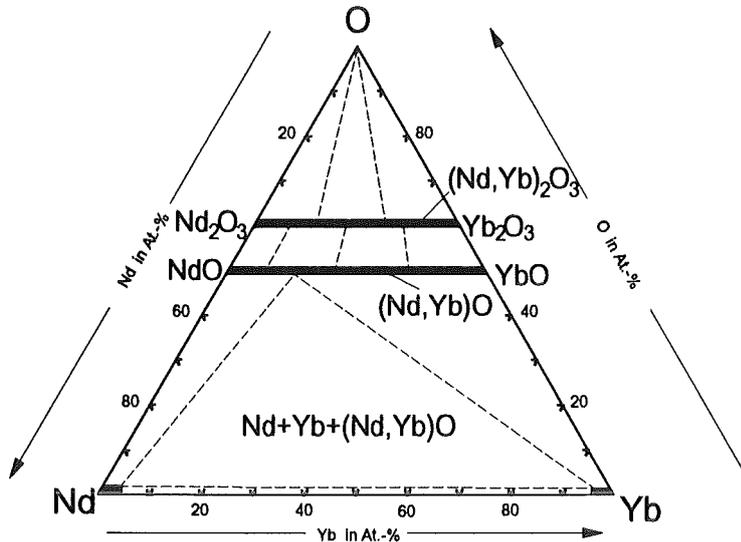


Abb. 6-32: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Nd-Yb-O bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

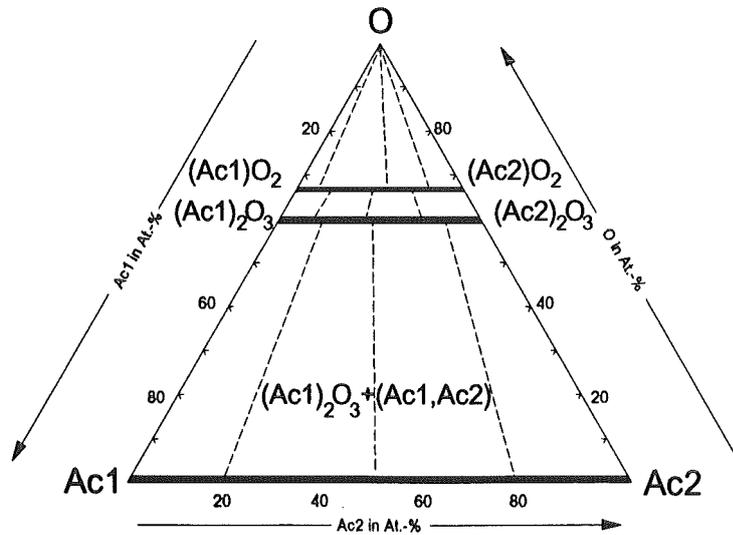


Abb. 6-33: Vorschlag für den prinzipiellen Aufbau von ternären Oxidsystemen der Actiniden bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

6.3.2.3.3 Ternäre Oxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Die ternären Oxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe (siehe Kap. 2.2.3) neigen zur Ausbildung von ternären Phasen mit Perowskit-Struktur. In eigenen Untersuchungen konnte ein isothermer Schnitt für das System Zr-Ti-O bei 1273 K rechnerisch ermittelt werden (Abb. 6-34). Hierbei wurden die Stabilitätsdaten der binären Randphasen sowie das Auftreten einer ternären Phase (alle Daten zur Berechnung aus /Jan92/) berücksichtigt. Die im System Titan-Sauerstoff auftretenden Magneli-Phasen wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht einzeln in das Diagramm eingezeichnet; die ungefähre Lage der Verbindungen insgesamt wurde jedoch kenntlich gemacht. Zirkonium und Titan sind voll mischbar; der (Ti,Zr)-Mischkristall hat eine hohe Stabilität und steht im Gleichgewicht mit fast allen anderen Phasen. Nach /Rot83/ existieren keine Löslichkeiten zwischen Titandioxid und Zirkoniumdioxid.

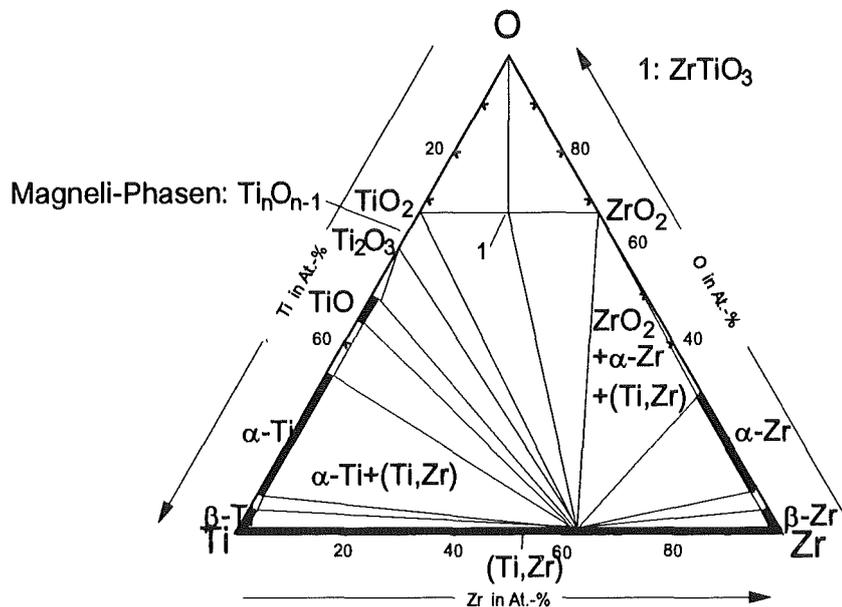


Abb. 6-34: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Ti-Zr-O bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

6.3.2.3.4 Ternäre Oxidsysteme des Si, Al, Be

Aus der Gruppe der ternären Oxidsysteme mit Si, Al und Be (siehe Kap. 2.2.3) konnte für das System Si-Be-O aufgrund der binären Randdaten, die aus den in "Thermo-Calc" integrierten Datenbanken /Jan92/ stammen, ein isothermer Schnitt bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck berechnet werden (Abb. 6-35). Berylliumoxid steht hier im Gleichgewicht mit Quarz und Silizium. In diesem System ist die Frage nach eventuellen ternären Phasen bislang nicht zu beantworten, da keinerlei experimentelle Untersuchungen vorliegen.

Im System Al-Be-O gibt es keine Informationen über experimentelle Untersuchungen oder Berechnungen; es stehen nur Informationen über die binären Randsysteme (aus /Jan92/) zur Verfügung. Hieraus konnte ein zuverlässiger isothermer Schnitt Al-Be-O bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck berechnet werden, der zeigt, daß flüssiges aluminiumreiches Metall mit Berylliumoxid

und Aluminiumoxid im Gleichgewicht steht (Abb. 6-36). Hier ist ebenfalls die Frage nach eventuellen ternären Phasen bislang ungeklärt.

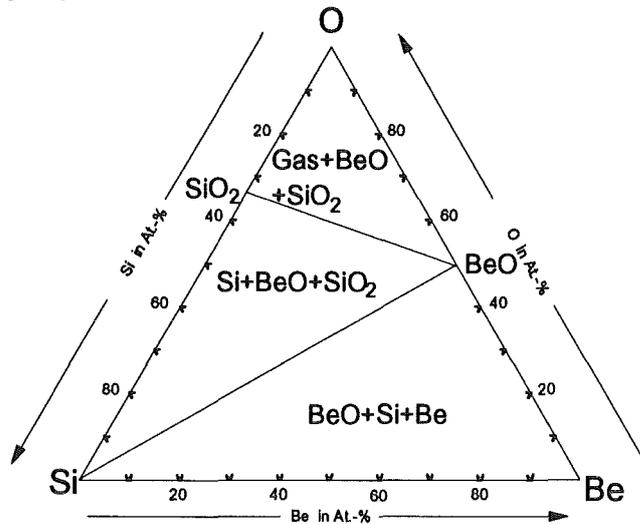


Abb. 6-35: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Si-Be-O bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck (berechnet)

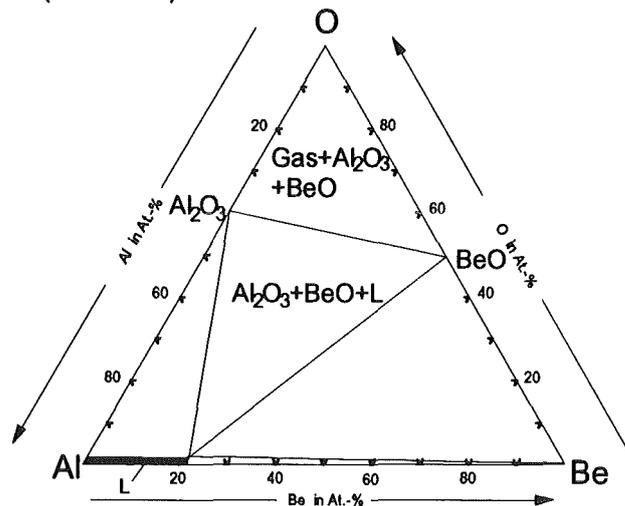


Abb. 6-36: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Al-Be-O bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck (berechnet)

6.3.2.3.5 Ternäre Oxidsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

Die ternären Oxidsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4. bis 8. Gruppe (siehe Kap. 2.2.3) bilden häufig ternäre Phasen mit Perowskit-Struktur. Für die Systeme Scandium-Titan-Sauerstoff und Scandium-Zirkonium-Sauerstoff konnte jeweils ein Vorschlag für einen isothermen Schnitt bei 1273 K und 0,1 MPa erstellt werden (Abb. 6-37 und 6-38). Es wurden die Stabilitäten der binären Randphasen (aus /Jan92/), das Auftreten von ternären Phasen sowie bekannte Löslichkeiten berücksichtigt. Neue Daten für die Stabilitätsbereiche der ternären Phasen wurden abgeschätzt (siehe Tab. 6-1a bis 6-1c) und für die Berechnung der isothermen Schnitte verwendet. In beiden Systemen treten die ternären Phasen in Perowskit-Struktur auf. Scandium ist sowohl mit Titan als auch mit Zirkonium vollkommen mischbar. Im System Scandium-Titan-Sauerstoff steht der (Ti,Zr)-Mischkristall im Gleichgewicht mit mehreren Titanoxiden. Hingegen koexistiert im System Scandium-Zirkonium-

Sauerstoff der (Sc,Zr)-Mischkristall sowohl mit Zirkonoxid als auch mit Scandiummonoxid. Für die Mischkristalle zwischen Scandium und den Übergangsmetallen liegen in der Literatur keine Daten vor; daher sind die zu diesen Mischkristallen führenden Konoden gestrichelt eingezeichnet.

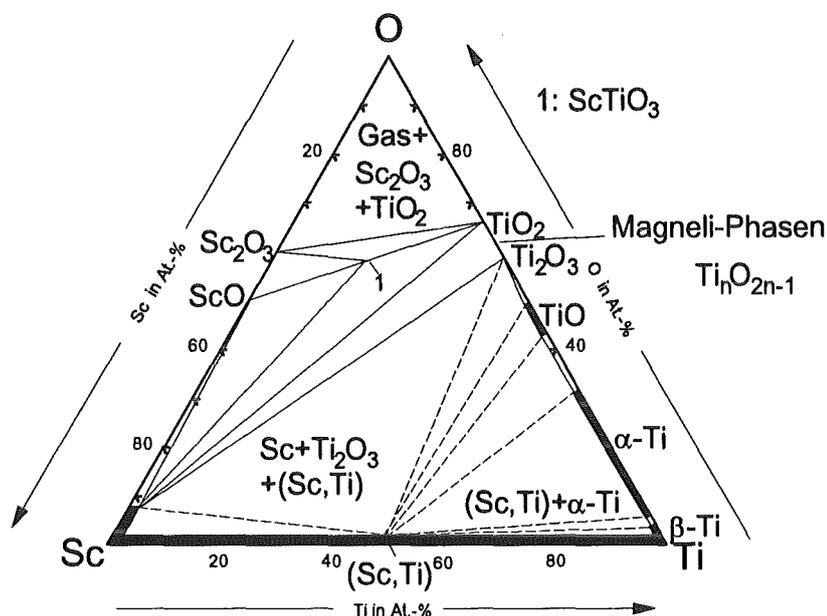


Abb. 6-37: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Sc-Ti-O bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck (berechnet)

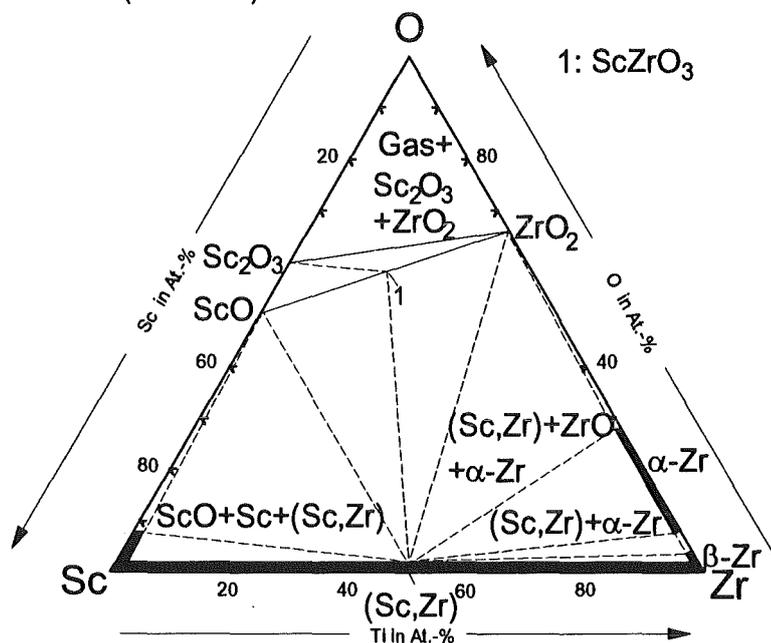


Abb. 6-38: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Sc-Zr-O bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck (berechnet)

6.3.2.3.6 Ternäre Oxidsysteme der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

Über die ternären Oxidsysteme der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe (siehe Kap. 2.2.3) gibt es nur wenige Untersuchungen und thermodynamische Daten. Dennoch können einige allgemeine Aussagen über den Aufbau solcher Systeme getroffen werden. Es ist mit der Bildung von

Komplexoxiden, welche vermutlich in Perowskit-Struktur auftreten, zu rechnen. Die gegenseitigen Löslichkeiten der stabilen binären Phasen sind wahrscheinlich sehr ausgeprägt. Abb. 6-39 zeigt einen Vorschlag für den prinzipiellen Aufbau von ternären Oxidsystemen der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe.

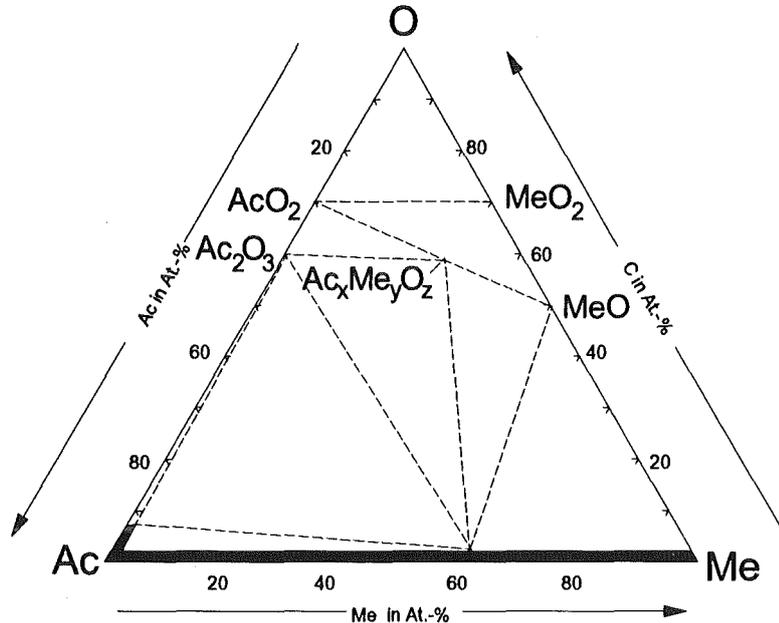


Abb. 6-39: Vorschlag für den prinzipiellen Aufbau von Oxidsystemen der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe bei 1273 K und 0,1 MPa

6.3.2.3.7 Ternäre Oxidsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden

Die ternären *Oxidsysteme der Seltenen Erden mit Silizium* (siehe Kap. 2.2.3) bilden ternäre Phasen aus. Im Falle des Systems Lanthan-Silizium-Sauerstoff handelt es sich hierbei um La_2SiO_5 sowie La_2SiO_7 . Ein isothermer Schnitt des Systems La-Si-O bei 1273 K konnte berechnet werden. Hier koexistiert die ternäre Phase La_2SiO_5 mit La_2O_3 , $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, La_5Si_3 , La_3Si_2 und La_5Si_4 . Abb. 6-40 zeigt den berechneten isothermen Schnitt La-Si-O bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck. Für die Berechnung wurden die binären Randdaten aus /Jan92/ verwendet; zusätzlich wurden für die Stabilitätsbereiche der ternären Phasen neue Daten (siehe Tab. 6-1a bis 6-1c) abgeschätzt. Gegenseitige Löslichkeiten und Mischbarkeitsbereiche sind im System La-Si-O unwahrscheinlich, da sehr unterschiedliche Strukturen und Atomradiengrößen vorliegen.

Auch für die Systeme Scandium-Silizium-Sauerstoff und Yttrium-Silizium-Sauerstoff konnte Vorschläge für isotherme Schnitte erstellt werden, die auf Berechnungen beruhen (Abb. 6-41 und 6-42). Es wurden wiederum die binären Daten aus /Jan92/ zugrunde gelegt und durch neue, eigenen Daten (siehe Tab. 6-1a bis 6-1c) ergänzt, die die Stabilitätsbereiche der ternären Phasen eingrenzen. In beiden Systemen treten jeweils zwei ternäre Phasen auf, die auf der Konode zwischen Selten-Erd-Sesquioxid und Quarz liegen. Das System Sc-Si-O wird bestimmt durch die relativ stabile Verbindung Sc_5Si_3 , welche mit allen Oxiden koexistiert. Im Fall des Systems Y-Si-O sind die ternären Phasen Y_2SiO_5 und $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ im Vergleich zu den binären Verbindungen stabiler und stellen somit einen zentralen Ausgangspunkt für die Konoden dar.

In den Oxidsystemen der Seltenen Erden mit Aluminium liegen häufig Mischkristalle der Seltenen-Erd-Sesquioxide mit dem Aluminiumoxid vor, die sich jedoch nicht über die volle Breite des möglichen Mischbereichs erstrecken. Für das System Scandium-Aluminium-Sauerstoff konnte ein isothermer Schnitt bei 1273 K und 0,1 MPa berechnet werden, der zeigt, daß die Phase $(\text{Sc,Al})_2\text{O}_3$ mit AlSc_2 , AlSc sowie Al_2Sc koexistiert. In Abb. 6-43 ist der berechnete isotherme Schnitt Scandium-Aluminium-Sauerstoff bei 1273 K dargestellt, der auf abgesicherten binären Randdaten aus /Jan92/ und Löslichkeitsinformationen /Rot83/ beruht. Bei der auftretenden ternären Phase $(\text{Sc,Al})_2\text{O}_3$ handelt es sich um eine Mischphase zwischen Sc_2O_3 und Al_2O_3 , die jedoch bei 1273 K ausgedehnte Mischungslücken aufweist. Die Daten für die ternäre Phase sind neu und wurden über Abschätzungen (siehe Tab.6-1a bis 6-1c) ermittelt.

Die Systeme Lanthan-Aluminium-Sauerstoff sowie Yttrium-Aluminium-Sauerstoff zeichnen sich ebenfalls durch beschränkte Mischbarkeiten zwischen dem Selten-Erd-Sesquioxid und Aluminiumoxid aus. In den Abb. 6-44 und 6-45 sind Vorschläge für isotherme Schnitte in den Systemen La-Al-O und Y-Al-O bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck dargestellt. Zur Berechnung der Systeme wurden die binären Randdaten aus /Jan92/ verwendet; zusätzlich wurden neue, eigene Daten (siehe Tab. 6-1a bis 6-1c) für die ternären Mischphasen abgeschätzt, um die Stabilitätsbereiche einzugrenzen. Im System La-Al-O steht der Mischkristall $(\text{La,Al})_2\text{O}_3$ im Gleichgewicht mit allen Lanthanaluminiden und weist deutliche Mischungslücken in Richtung des Lanthanoxids bzw. des Aluminiumoxids auf. Auch das System Y-Al-O wird maßgeblich durch einen stabilen Mischkristall $(\text{Y,Al})_2\text{O}_3$, der mit allen Yttriumaluminiden im Gleichgewicht steht, geprägt. Es tritt analog zum System La-Al-O jeweils eine deutliche Mischungslücke zwischen dem ternären Mischkristall und den Oxiden auf.

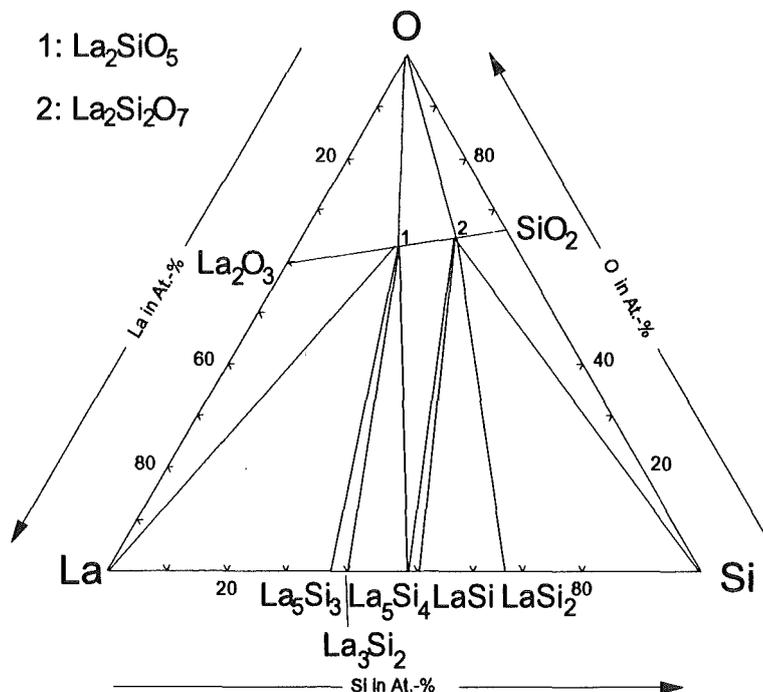


Abb. 6-40: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System La-Si-O bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck (berechnet)

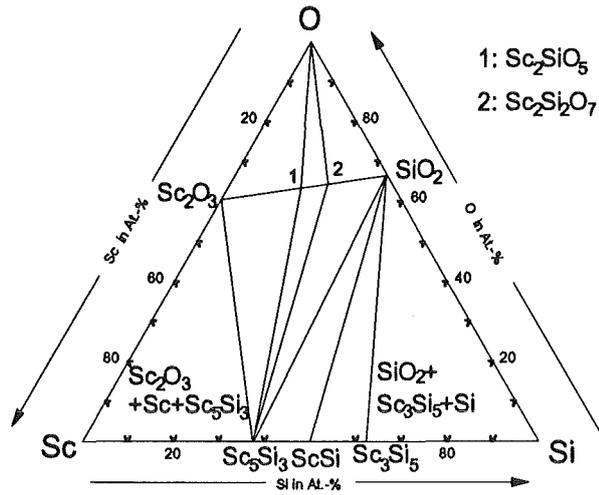


Abb. 6-41: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Sc-Si-O bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck (berechnet)

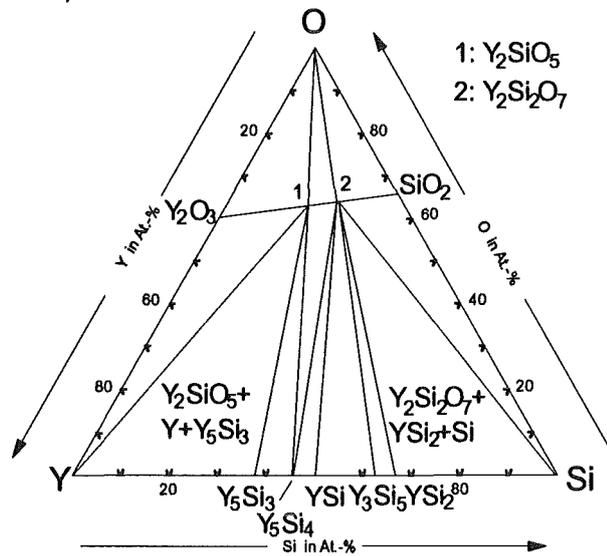


Abb. 6-42: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Y-Si-O bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck (berechnet)

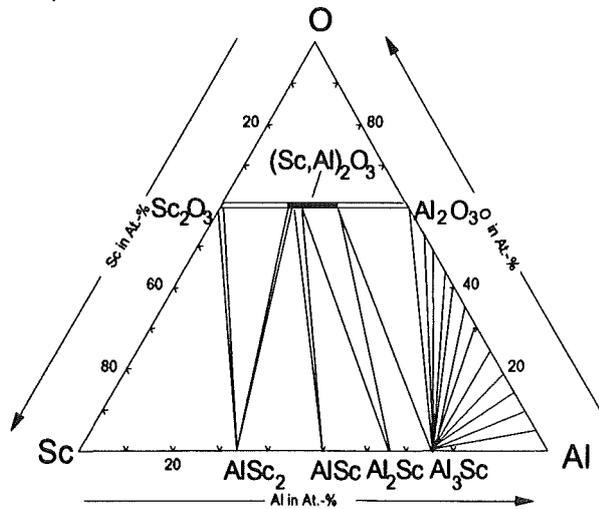


Abb. 6-43: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Sc-Al-O bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck (berechnet)

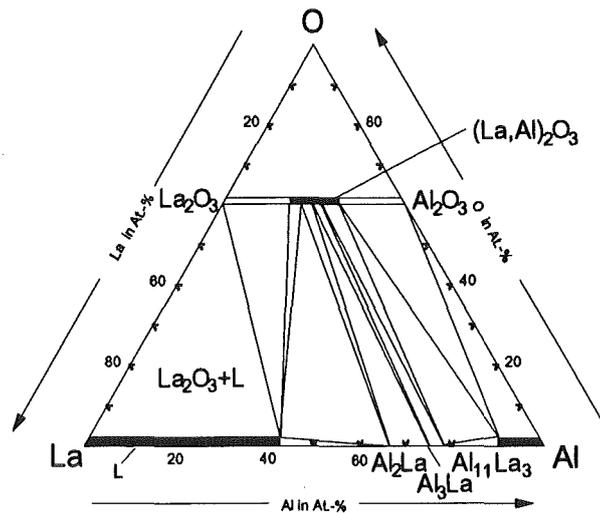


Abb. 6-44: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System La-Al-O bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck (berechnet)

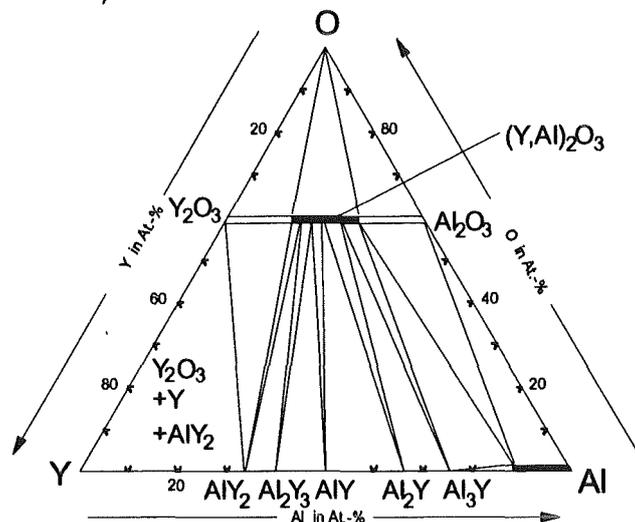


Abb. 6-45: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Y-Al-O bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck (berechnet)

6.3.2.3.8 Ternäre Oxidsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

Mehrere Systeme aus der Gruppe der *ternären Oxidsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe* (siehe Kap. 2.2.3) konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmalig berechnet und experimentell überprüft werden.

Bei der Berechnung des Systems Ti-Si-O wurden die Daten der binären Randsysteme aus /Jan92/ zugrunde gelegt für eine Extrapolation in das ternäre System. Die Titanoxide der Zusammensetzungen Ti_nO_{2n-1} (Magneli-Phasen) wurden hierbei vernachlässigt, da ihre relativen Stabilitäten nicht bekannt sind /Kiv92/. Das Dreiphasenfeld Ti_2O_3 - SiO_2 - Ti_5Si_4 konnte in eigenen Untersuchungen experimentell bestätigt werden /Rot92/. Abb. 6-46 zeigt den berechneten und experimentell stichprobenartig überprüften isothermen Schnitt Ti-Si-O bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck. Tab. 6-4 beinhaltet die im System Ti-Si-O röntgenographisch ermittelten Phasen. Aus den Gitterkonstanten ergibt sich, daß keinerlei Randlöslichkeiten in diesem System vorliegen.

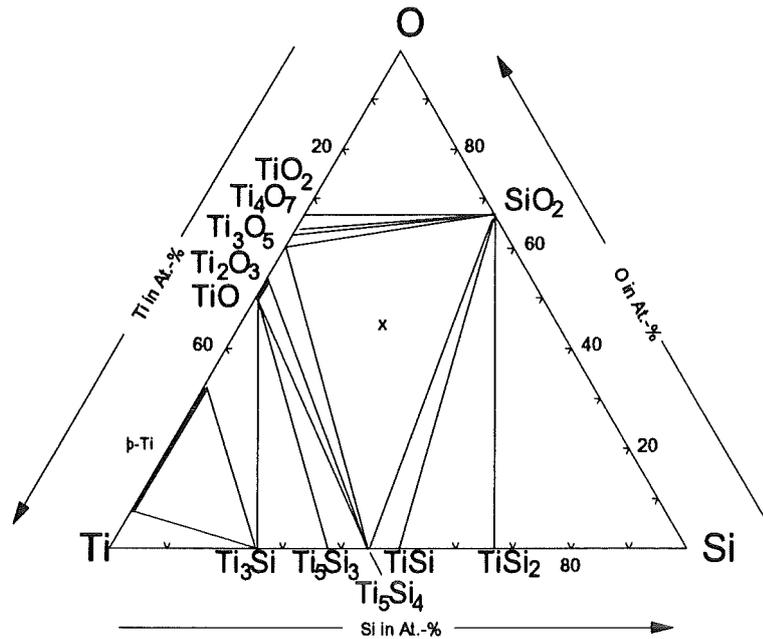


Abb. 6-46: Isothermer Schnitt des Systems Ti-Si-O bei 1273 K und 0,1 MPa (berechnet und teilweise experimentell überprüft) mit eingezeichneter Probenlage

Tab. 6-4: Röntgenographisch ermittelte Phasen im Dreiphasenfeld Ti_2O_3 - SiO_2 - Ti_5Si_4

Phase	Kristallstruktur/Prototyp	Gitterkonstanten in nm
Ti_2O_3	trigonal/ Al_2O_3	$a=0,5036$; $c=1,4565$
SiO_2	hexagonal/Tridymit	$a=0,4949$; $c=0,5396$
Ti_5Si_4	tetragonal/ Ti_5Si_4	$a=0,6799$; $c=1,2359$

Auch für das System Zirkon-Silizium-Sauerstoff konnte ein isothermer Schnitt berechnet werden. Die binären Randdaten für die Berechnung stammen aus /Jan92/; thermodynamische Daten für die ternäre Phase ZrSiO_4 sind in den Janaf-Tables /Jan85/ verfügbar. Die ternäre Phase ZrSiO_4 steht hier im Gleichgewicht mit ZrO_2 , SiO_2 , ZrSi_2 und der Gasphase. Abb. 6-47 zeigt einen isothermen Schnitt im System Zr-Si-O bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck. In System Zr-Si-O liegen keine Randlöslichkeiten vor.

Für das System Hf-Si-O konnte ein verlässlicher isothermer Schnitt bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck berechnet werden. Hierzu wurden die bekannten binären Randdaten (aus /Jan92/) verwendet und in das ternäre System extrapoliert. Abb. 6-48 zeigt den berechneten isothermen Schnitt für das System Hf-Si-O, der durch ein zentrales Phasenfeld $\text{HfSi-HfO}_2\text{-SiO}_2$ gekennzeichnet ist. Die Existenz von ternären Phasen in diesem System ist unwahrscheinlich.

Für alle weiteren ternären Oxidsysteme mit Silizium und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe gilt, daß Siliziumdioxid mit den Übergangsmetalldioxiden aufgrund unterschiedlicher Strukturen nicht mischbar ist. Die isothermen Schnitte sind daher vermutlich durch zentrale Dreiphasenfelder $\text{MeO}_2\text{-SiO}_2\text{-Übergangsmetallsilizid}$ gekennzeichnet; die Bildung ternärer Phasen ist unwahrscheinlich.

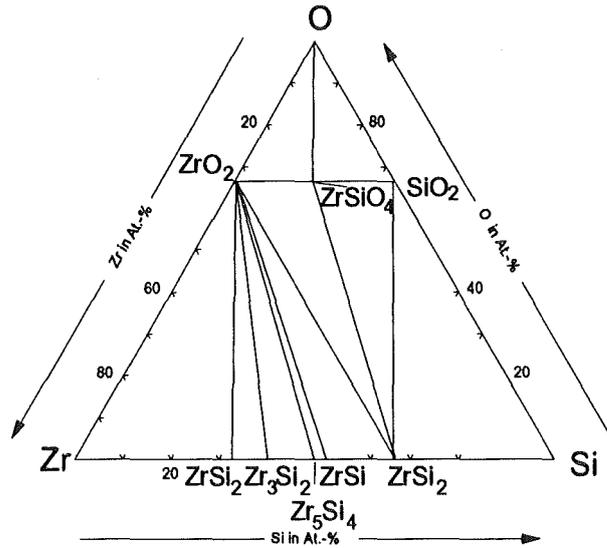


Abb. 6-47: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Zr-Si-O bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck (berechnet)

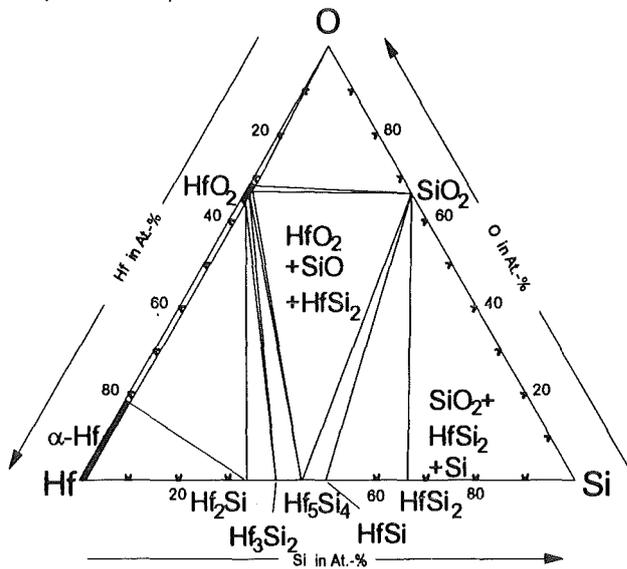


Abb. 6-48: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Hf-Si-O bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck (berechnet)

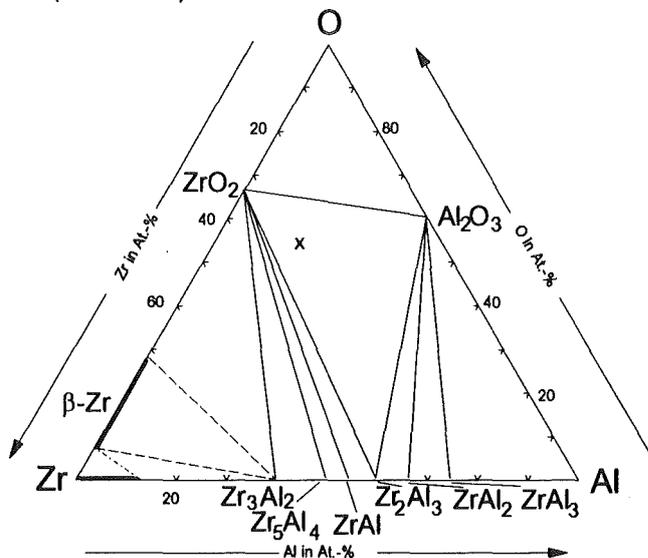


Abb. 6-49: Isothermer Schnitt im System Zr-Al-O bei 1273 K und 0,1 MPa mit eingezeichneter Probenlage (berechnet und experimentell überprüft)

Aus der Gruppe der ternären Oxidsysteme mit Übergangsmetallen der 4. bis 8. Gruppe und Aluminium wurden die Systeme Zirkonium-Aluminium-Sauerstoff sowie Hafnium-Aluminium-Sauerstoff untersucht. Es konnten hier in eigenen Untersuchungen experimentell keine ternären Phasen nachgewiesen werden /Rot93/. Tab. 6-5 zeigt die ermittelten Phasen für die untersuchten Dreiphasenfelder in den Systemen Zr-Al-O und Hf-Al-O. Aus den Gitterkonstanten ergibt sich, daß im System Zr-Al-O keine gegenseitigen Löslichkeiten der Phasen bestehen. Bei der Berechnung der isothermen Schnitte wurden die Stabilitäten der binären Verbindungen aus /Jan92/ zugrunde gelegt. Im System Zr-Al-O existiert ein zentrales Dreiphasenfeld ZrO_2 - Al_2O_3 - Zr_2Al_3 , welches sowohl rechnerisch als auch experimentell ermittelt werden konnte. Aluminiumoxid koexistiert mit den Aluminium-reichen Zr-Al-Phasen; Zirkoniumoxid koexistiert mit den Zirkonium-reichen Zr-Al-Phasen. Im isothermen Schnitt des Systems Al-Hf-O bei 1273 K zeigt sich, daß Hafnium in der Lage ist, bis zu 18 At.-% Sauerstoff und ca. 8 At.-% Aluminium in seinem Gitter zu lösen. Die Löslichkeit von Sauerstoff im Hafniumgitter wird anhand der erhaltenen Gitterkonstanten für das zentrale Dreiphasenfeld Al_2O_3 - HfO_2 -Hf bestätigt. Aluminiumoxid koexistiert im System Al-Hf-O mit allen Hafniumaluminiden. Berechnung und experimentelle Untersuchungen führen in diesem System zu übereinstimmenden Ergebnissen.

Für alle weiteren ternären Oxidsysteme mit Aluminium und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe ist die Bildung ternärer Komplexoxide unwahrscheinlich. Aufgrund unterschiedlicher Strukturen von Aluminiumoxid und Übergangsmetalloxiden ist weiterhin nicht mit Mischbarkeitsbereichen zu rechnen. Die Abbildungen 6-49 und 6-50 zeigen berechnete und experimentell überprüfte isotherme Schnitte in den Systemen Zr-Al-O und Hf-Al-O.

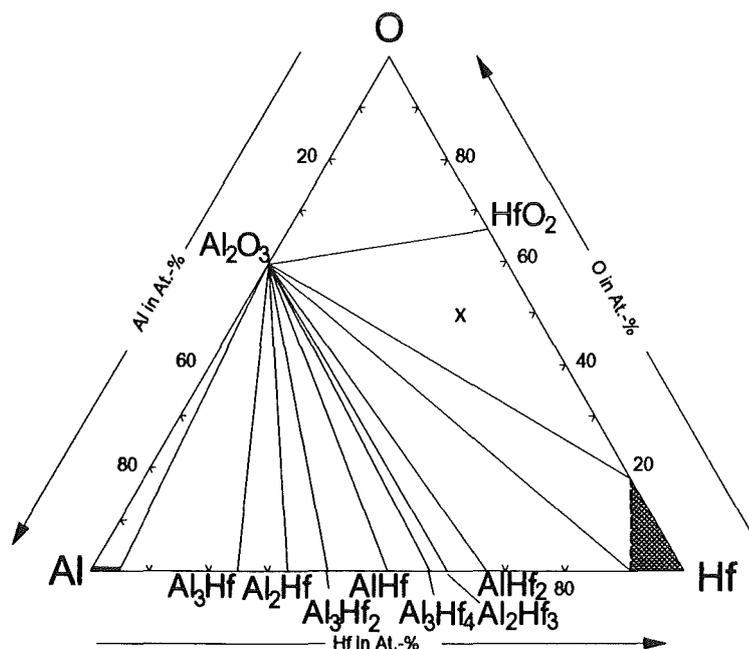


Abb. 6-50: Isothermer Schnitt im System Hf-Al-O bei 1273 K und 0,1 MPa mit eingezeichneter Probenlage (berechnet und experimentell überprüft)

Tab. 6-5: Röntgenographisch nachgewiesene Phasen in den Systemen Zr-Al-O und Hf-Al-O

Untersuchtes Dreiphasenfeld	Nachgewiesene Phase	Kristallstruktur/ Prototyp	Gitterkonstanten
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -Zr ₂ Al ₃	Al ₂ O ₃	trigonal/Al ₂ O ₃	a=0,4753; c=1,3002
	ZrO ₂	monoklin/ZrO ₂	a=0,5152; b=0,5213; c=0,5307; β=99,39°
	Zr ₂ Al ₃	orthorhombisch/Zr ₂ Al ₃	a=0,5560; b=0,9582; c=1,3869
Al ₂ O ₃ -HfO ₂ -Hf	Al ₂ O ₃	trigonal/Al ₂ O ₃	a=0,4754; c=1,3004
	HfO ₂	monoklin/ZrO ₂	a=0,5311; b=0,5133; c=0,5175; β=99,13°
	Hf	hexagonal/Mg	a=0,3226; c=0,5108

6.3.2.4 Ternäre Boridsysteme

6.3.2.4.1 Ternäre Boridsysteme der Seltenen Erden

Stellvertretend für die ternären Boridsysteme der Seltenen Erden (siehe Kap. 2.2.4) konnte im System Ce-La-B ein Vorschlag für einen isothermen Schnitt ermittelt werden. Cer und Lanthan zeichnen sich durch vollkommene Mischbarkeit aus. CeB₄ und LaB₄ sind ebenfalls vollkommen mischbar. Es ist anzunehmen, daß bei 1273 K eine (Ce-La)-Schmelze mit einem (Ce-La)B₄-Mischkristall koexistiert. Abb. 6-51 zeigt den isothermen Schnitt im System Ce-La-B bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck. Bei den übrigen Boridsystemen ist mit einem ähnlichen Aufbau der Phasendiagramme zu rechnen, da analoge Phasen auftreten. Die Existenz von ternären Komplexboriden ist unwahrscheinlich.

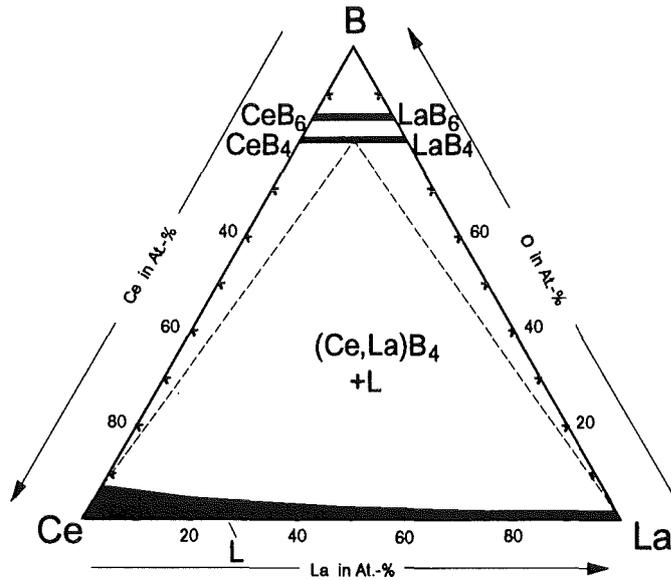


Abb. 6-51: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Ce-La-B bei 1273 K

6.3.2.4.2 Ternäre Boridsysteme der Actiniden

Über die *ternären Boridsysteme der Actiniden* (siehe Kap. 2.2.4) stehen nur wenige Informationen zur Verfügung; es können jedoch Aussagen über den generellen Phasenaufbau dieser Systeme sowie zum Löslichkeits- und Mischungsverhalten der einzelnen Phasen untereinander getroffen werden. Die Actiniden bilden meist mehrere Boride, die durch eine vollkommene Mischbarkeit der jeweils isotypen Phasen gekennzeichnet sind. Die Tendenz zur Bildung von stöchiometrischen ternären Phasen ist eher gering. Abb. 6-52 zeigt einen Vorschlag für den prinzipiellen Aufbau von ternären Boridsystemen der Actiniden bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck.

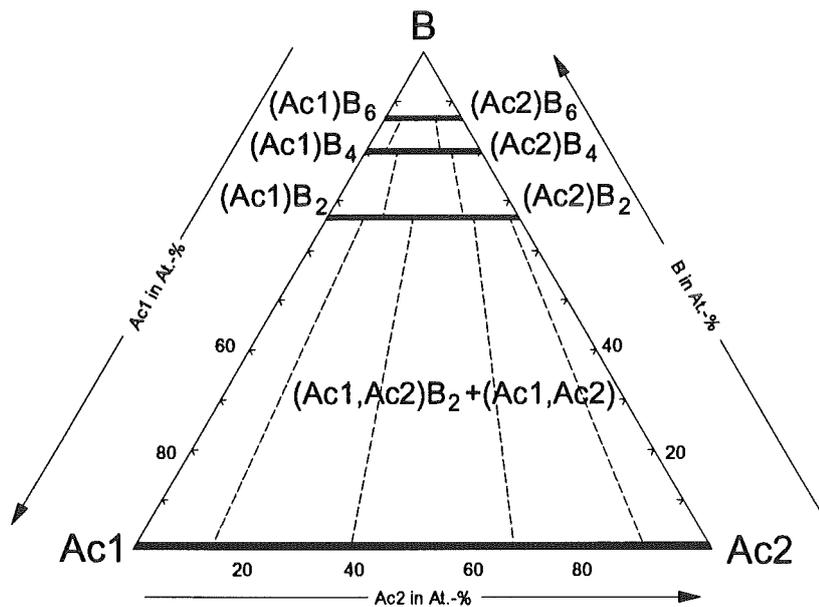


Abb. 6-52: Vorschlag für den prinzipiellen Aufbau von ternären Boridsystemen der Actiniden bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

6.3.2.4.3 Ternäre Boridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Aus der Gruppe der *ternären Boridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe* (siehe Kap. 2.2.4) wurden die Systeme Zr-Ti-B und Hf-Ti-B untersucht. Die Zusammensetzung der heißgepreßten und anschließend bei 1273 K wärmebehandelten Proben (8 Stunden unter Argon-Schutzgas) haben bestätigt, daß ZrB_2 und TiB_2 vollkommen mischbar sind /Rot92/. Ternäre Komplexboride wurden im System Zr-Ti-B nicht beobachtet. Abb. 6-53 zeigt einen berechneten und experimentell stichprobenartig überprüften isothermen Schnitt im System Zr-Ti-B bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck. Für die Berechnung dieses Schnitts wurden die binären Randdaten aus /Jan92/ zugrunde gelegt und durch neue, eigene Daten für den Stabilitätsbereich der ternären Mischphase $(Zr,Ti)B_2$ (siehe Tab. 6-1a bis 6-1c) ergänzt. Aus den durchgeführten Berechnungen und experimentellen Untersuchungen ergibt sich übereinstimmend, daß bei 1273 K ein zentrales Dreiphasenfeld $(Zr,Ti)B_2$ -TiB-(Zr,Ti) existiert. Bei den Mischphasen (Zr,Ti) sowie $(Zr,Ti)B_2$ liegen Zr und Ti im Verhältnis von nahezu 1:1 vor; dieses ergibt sich aus den Gitterkonstanten in Tab. 6-6. Tabelle 6-6 zeigt die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen im System Zr-Ti-B. Die aus den Röntgenergebnissen ermittelten Gitterkonstanten bestätigen, daß Zirkonium und Titan aufgrund von Isotypie gegeneinander austauschbar sind; dieses gilt ebenfalls für die entsprechenden Diboride.

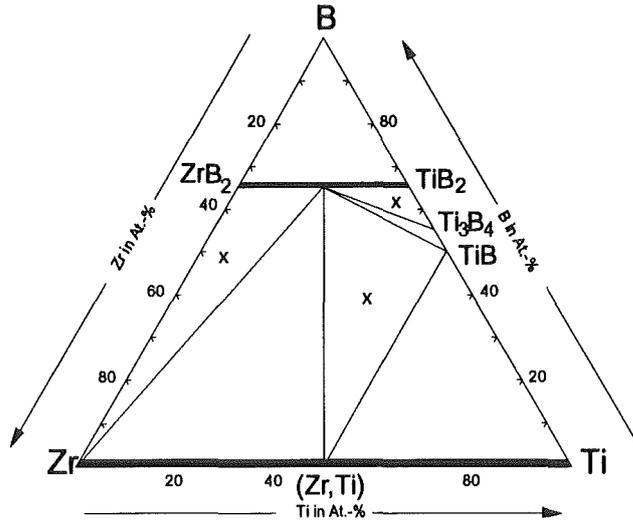


Abb. 6-53: Berechneter und experimentell überprüfter isothermer Schnitt des Systems Zr-Ti-B bei 1273 K mit eingezeichneten Probenlagen

Tab. 6-6: Untersuchte Dreiphasenfelder im System Zr-Ti-B (Röntgenbeugungsergebnisse)

Dreiphasenfeld	Nachgewiesenen Phasen	Kristallstruktur/ Prototyp	Gitterkonstanten in nm
(Zr,Ti)-(Zr,Ti)B ₂ -Zr	(Zr,Ti)	hexagonal/Mg	a=0,3072; c=0,4892
	(ZrTi)B ₂	hexagonal/AIB ₂	a=0,3103; c=0,3360
	Zr	hexagonal/Mg	a=0,3190; c=0,5093
Ti ₃ B ₄ -(ZrTi)B ₂ -TiB ₂	Ti ₃ B ₄	orthorhombisch/-	a=0,3262; b=1,3825; c=0,3123
	(Zr,Ti)B ₂	hexagonal/AIB ₂	a=0,3106; c=0,3364
	TiB ₂	hexagonal/AIB ₂	a=0,3034; c=0,3226
TiB-(Zr,Ti)-(Zr,Ti)B ₂	TiB	orthorhombisch/FeB	a=0,6222; b=0,3126; c=0,4571
	(Zr,Ti)	hexagonal/Mg	a=0,3052; c=0,4972
	(Zr,Ti)B ₂	hexagonal/AIB ₂	a=0,3122; c=0,3371

Für das System Hf-Ti-B konnte ein isothermer Schnitt bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck berechnet werden, der in Abb. 6-54 dargestellt ist. Die binären Daten wurden aus den im Programm "Thermo-Calc" /Jan92/ enthaltenen Datenbanken entnommen und durch eigene, neue Daten für den ternären Mischkristall (Ti,Hf)B₂ ergänzt (siehe Tab. 6-1a bis 6-1c). Hafnium und Titan sowie Titandiborid und Hafniumdiborid zeigen vollkommene Mischbarkeiten. Die genauen Verläufe der Konoden sind bislang noch nicht genau geklärt; die Stabilitäten der Randverbindungen geben jedoch Anhaltspunkte dafür, daß die meisten Konoden von den Titanboriden ausgehen sollten. Das Auftreten ternärer Komplexboride im System Hf-Ti-B ist unwahrscheinlich. Für viele weiteren ternären Boridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe besteht ebenfalls weitgehende Mischbarkeit zwischen den isotypen Boriden. Mit dem Auftreten von ternären Komplexboridphasen ist nicht zu rechnen.

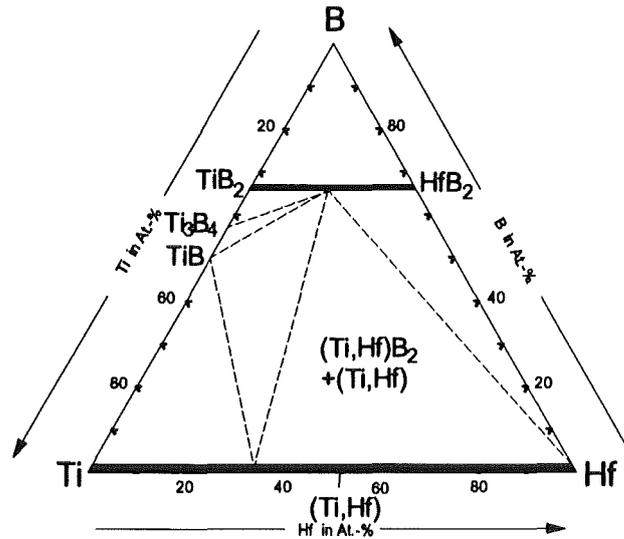


Abb. 6-54: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Ti-Hf-B bei 1273 K

6.3.2.4.4 Ternäre Boridsysteme des Si, Al, Be

Die ternären Boridsysteme des Si, Al und Be (siehe Kap. 2.2.4) sind bislang nur wenig untersucht worden. Mit Hilfe der binären Randdaten konnten jedoch Vorschläge für die Phasenbeziehungen in Form von isothermen Schnitten erstellt werden. In den Systemen Si-Al-B, Si-Be-B und Al-Be-B sind aufgrund unterschiedlicher Strukturen zwischen den Boriden keine Mischbarkeiten zu erwarten. Für alle drei Systeme wurden isotherme Schnitte bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck berechnet (Abb. 6-55, 6-56, 6-57). Grundlage für die Berechnungen sind die binären Randdaten aus [Jan92]. Im System Si-Al-B steht Aluminiumdiborid im Gleichgewicht mit Silizium und Siliziumhexaborid. Das System Si-Be-B ist gekennzeichnet durch die hohe Stabilität des SiB_6 , welches mit mehreren Berylliumboriden koexistiert. Im System Al-Be-B liegt als stabilste Phase Aluminiumdiborid vor; es koexistiert ebenfalls mit mehreren Berylliumboriden. Die Frage nach der Existenz von eventuellen ternären Komplexboridphasen bleibt an dieser Stelle unbeantwortet, da keine experimentellen Informationen hierzu vorliegen.

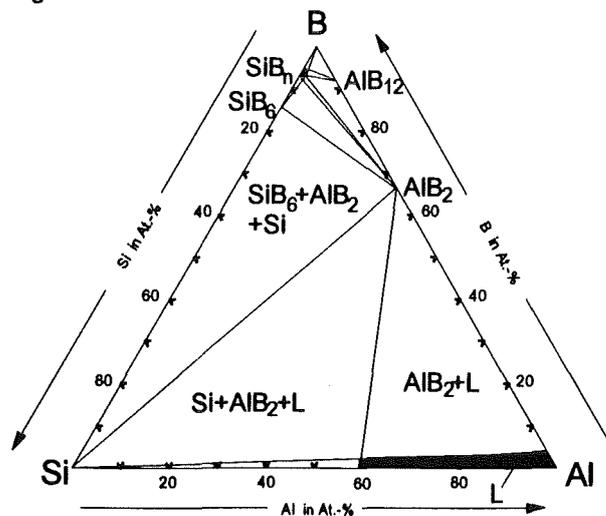


Abb. 6-55: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Si-Al-B bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

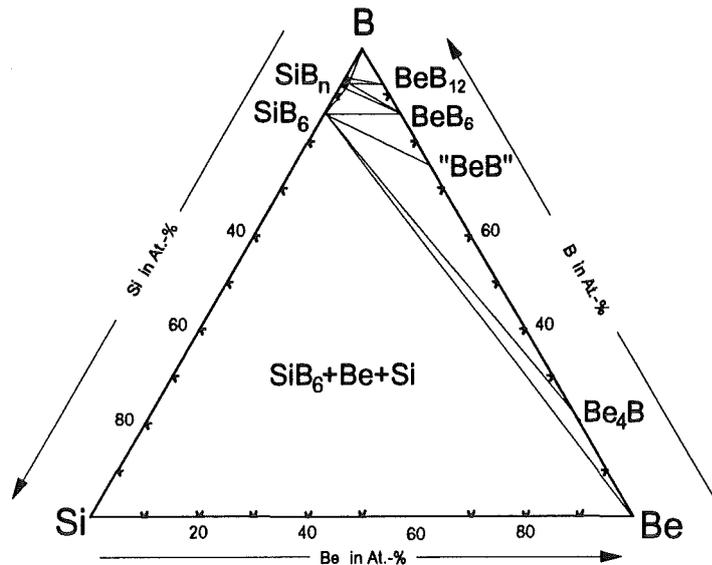


Abb. 6-56: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Si-Be-B bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

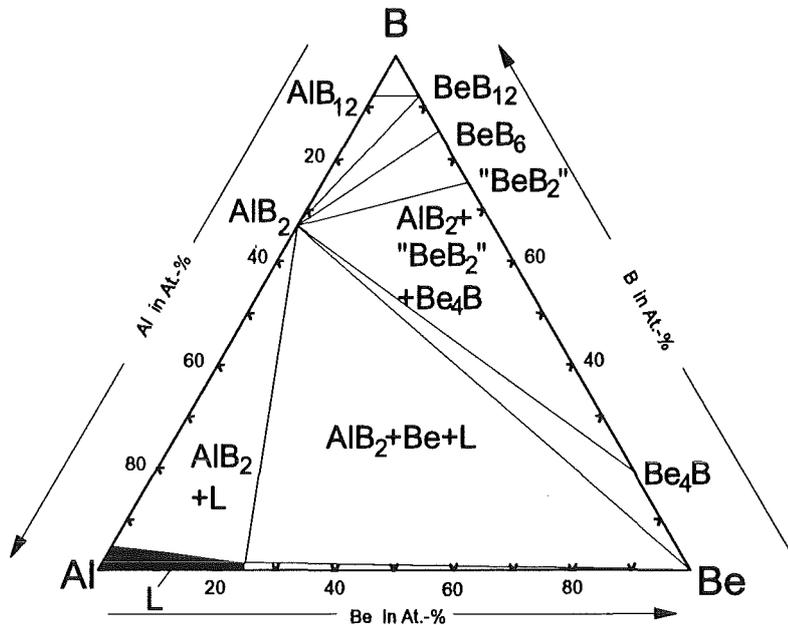


Abb. 6-57: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Al-Be-B bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

6.3.2.4.5 Ternäre Boridsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

Stellvertretend für die *ternären Boridsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe* (siehe Kap. 2.2.4) konnte im System Gd-V-B ein isothermer Schnitt bei 1273 K und 0,1 MPa berechnet werden. Hierzu wurden die Daten der binären Randsysteme verwendet (aus /Jan92/) und mit neuen Informationen über die ternäre Phase GdVB₄ ergänzt, die darin bestanden, daß ein Stabilitätsbereich für das ternäre Komplexborid GdVB₄ abgeschätzt werden konnte (siehe Tab. 6-1a bis 6-1c). Es zeigte sich, daß in einem zentralen Dreiphasenfeld Gadolinium im Gleichgewicht steht mit V₃B₂ und VB (siehe Abb. 6-58).

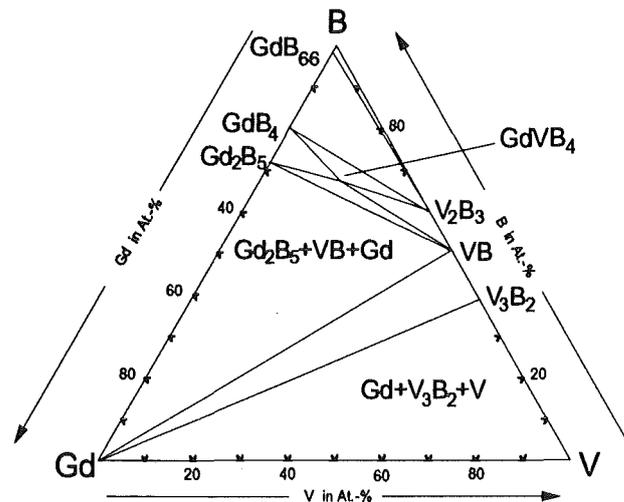


Abb. 6-58: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Gd-V-B bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

Die übrigen ternären Boridsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe tendieren ebenfalls zur Ausbildung von ternären Komplexboridphasen, so daß ein ähnlicher Aufbau der Phasendiagramme wie beim System Gd-V-B zu erwarten ist. Übergangsmetallboride und Seltenerd-Boride zeigen aufgrund von unterschiedlichen Strukturen und zu großen Differenzen bei den Atomradiengrößen keine Mischbarkeiten.

6.3.2.4.6 Ternäre Boridsysteme der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

Die ternären Boridsysteme der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe (siehe Kap. 2.2.4) sind bislang nur unzureichend untersucht; es treten hier jedoch wahrscheinlich ternäre Komplexboride auf. Abb. 6-59 zeigt einen Vorschlag für den prinzipiellen Aufbau von ternären Boridsystemen der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe. Eine mögliche Zusammensetzung für die ternären Phasen wäre AcMeB_2 (mit Ac=Actinid, Me=Übergangsmetall der 4.-8. Gruppe); experimentelle Untersuchungen in diesem Gebiet stehen jedoch zur Zeit noch aus.

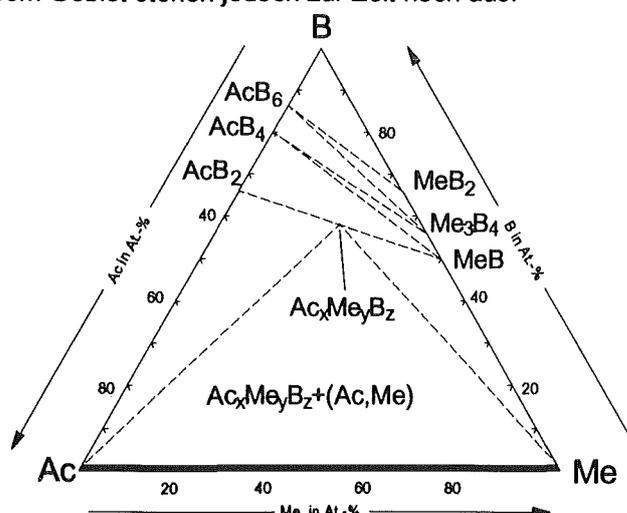


Abb. 6-59 Vorschlag für den prinzipiellen Aufbau von ternären Boridsystemen der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

6.3.2.4.7 Ternäre Boridsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden

Die ternären Boridsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden (siehe Kap. 2.2.4) sind bisher nur wenig in der Literatur untersucht worden. Diese Gruppen von Systemen wurden bisher experimentell nicht auf die Existenz von ternären Phasen hin geprüft. Es kann hier mit Hilfe der binären Randdaten ein prinzipieller Vorschlag für die Phasenbeziehungen vorgestellt werden. Die Abb. 6-60 und 6-61 zeigen Vorschläge für isotherme Schnitte bei 1273 K in ternären Boridsystemen mit Al und Seltenen Erden bzw. in ternären Boridsystemen mit Si und Seltenen Erden. Die Seltenen-Erd-Diboride und Aluminiumboride sind aufgrund der isotypen Strukturen weitgehend mischbar. Die Seltenen-Erd-Boride und die Siliziumboride hingegen haben unterschiedliche Strukturen; dementsprechend ist keine Mischbarkeit zu erwarten.

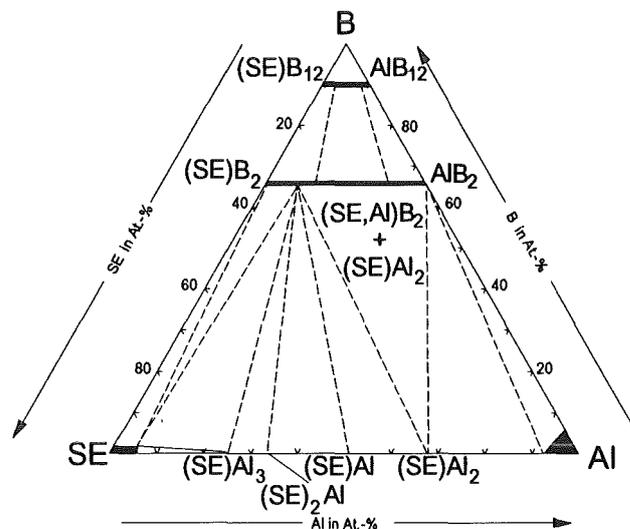


Abb. 6-60 Vorschlag für den prinzipiellen Aufbau von ternären Boridsystemen mit Al und Seltenen Erden bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

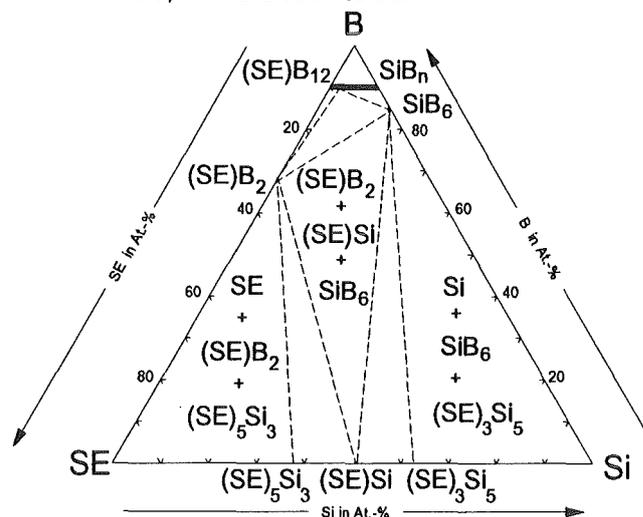


Abb. 6-61 Vorschlag für den prinzipiellen Aufbau von ternären Boridsystemen mit Si und Seltenen Erden bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

6.3.2.4.8 Ternäre Boridsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

Die ternären Boridsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe (siehe Kap. 2.2.4) neigen nicht zur Bildung ternärer Phasen oder Mischkristallbereichen. Im Bereich ternärer

Boridsysteme mit Silizium wurde das System Titan-Silizium-Bor berechnet und experimentell überprüft. Als Basis für die Berechnungen wurden die binären Randdaten aus /Jan92/ verwendet. Frühere Angaben in Bezug auf die Existenz der Phasenfelder von /Mes89/ für einen isothermen Schnitt bei 1873 K konnten in eigenen Untersuchungen bei 1273 K bestätigt werden. TiB_2 koexistiert mit den Siliziumboriden und Silizium sowie den metallischen Phasen $TiSi_2$ und $TiSi$. Abb. 6-62 zeigt den berechneten und experimentell stichprobenartig überprüften isothermen Schnitt Ti-Si-B bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck. Tab. 6-7 zeigt die röntgenographischen Ergebnisse der Phasenfelduntersuchungen. Die Auswertung der Gitterkonstanten zeigt, daß alle erhaltenen Phasen bis auf SiB_3 eine stöchiometrische Zusammensetzung haben. Es liegen keine Löslichkeiten vor; die Gitterparameter sind nahezu ideal.

Prinzipiell ist ein ähnlicher Aufbau der isothermen Schnitte bei allen anderen Systemen des Typs Übergangsmetall-Silizium-Bor zu erwarten, d.h. von den Übergangsmetallboriden als stabilste Verbindungen in den genannten Systemen gehen die meisten Konoden strahlenförmig in Richtung des Siliziums und in Richtung der Siliziumboride und Silizide.

Für die Systeme Zr-Si-B, Hf-Si-B und V-Si-B konnten im Rahmen dieser Arbeit isotherme Schnitte bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck berechnet werden (Abb. 6-63, 6-64, 6-65). Die Grundlage zur Berechnung bildeten die Daten für die binären Randverbindungen aus /Jan92/. Hier bestätigt sich die Erwartung, daß viele Konoden von den stabilen Übergangsmetallboriden ausgehen. Alle drei Systeme wurden bisher in Hinblick auf die Existenz ternärer Phasen experimentell noch nicht überprüft. Im System Zr-Si-B koexistiert Silizium mit SiB_6 und ZrB_2 ; analog hierzu koexistiert im System Hf-Si-B Silizium mit SiB_6 und HfB_2 sowie im System V-Si-B Silizium mit SiB_6 und VB_2 .

Die ternären Boridsysteme der Übergangsmetalle mit Aluminium ähneln im Aufbau den entsprechenden Systemen mit Silizium sehr. Es ist nicht mit dem Auftreten ternärer Komplexboride zu rechnen; die sehr stabilen Übergangsmetallboride bilden den Ursprung der strahlenförmig verlaufenden Konoden. Gegenseitige Löslichkeiten und Mischbarkeiten treten wahrscheinlich nicht auf.

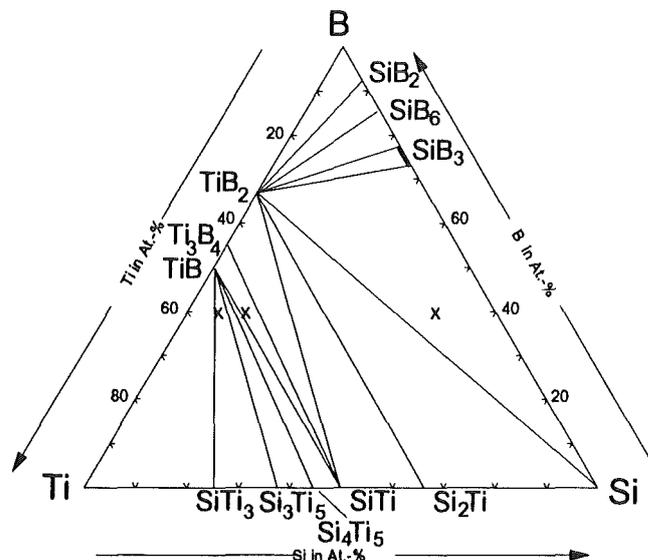


Abb. 6-62: Berechneter und experimentell überprüfter isothermer Schnitt des Systems Ti-Si-B bei 1273 K mit Kennzeichnung der Probenlagen

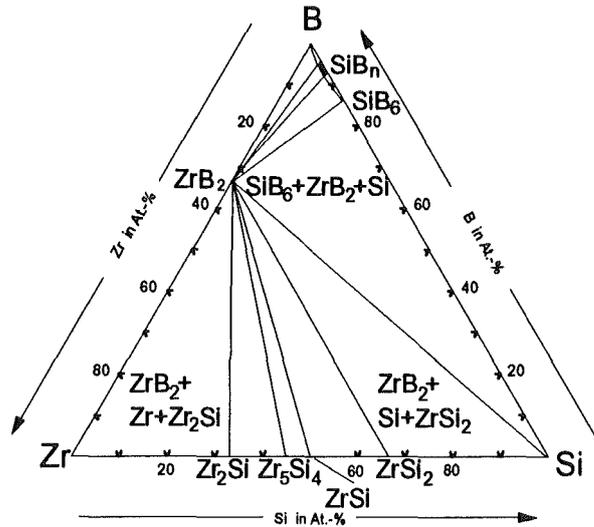


Abb. 6-63: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Zr-Si-B bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

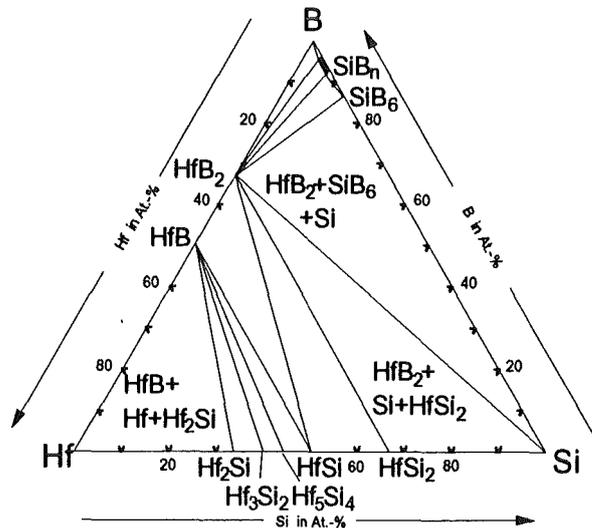


Abb. 6-64: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Hf-Si-B bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

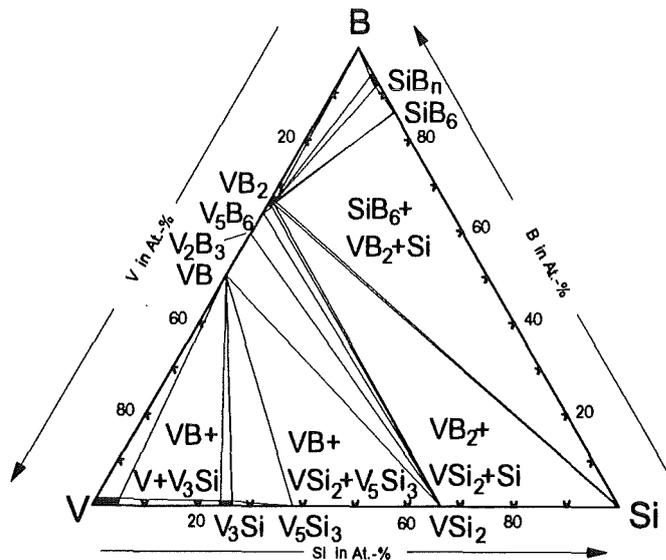


Abb. 6-65: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System V-Si-B bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

Tab. 6-7: Untersuchte Dreiphasenfelder im System Ti-Si-B (Röntgenbeugungsergebnisse)

Dreiphasenfeld	Nachgewiesene Phasen	Kristallstruktur/ Prototyp	Gitterkonstanten in nm
SiB ₃ -TiB ₂ -Si	SiB ₃	rhomboedrisch/SiB ₃	a=0,6342; c=1,2721
	TiB ₂	hexagonal/AlB ₂	a=0,3030; c=0,3229
	Si	kubisch/Diamant	a=0,5429
TiB ₂ -TiSi-Ti ₃ B ₄	TiB ₂	hexagonal/AlB ₂	a=0,3034; c=0,3223
	TiSi	orthorhombisch/FeB	a=0,6541; b=0,3633; c=0,4985
	Ti ₃ B ₄	orthorhombisch/-	a=0,3268; b=1,3833; c=0,3117
Ti ₃ B ₄ -TiSi-TiB	Ti ₃ B ₄	orthorhombisch/-	a=0,3270; b=1,3776; c=0,3132
	TiSi	orthorhombisch/FeB	a=0,6535; b=0,3615; c=0,3120
	TiB	orthorhombisch/FeB	a=0,6221; b=0,3127; c=0,4518

6.3.2.5 Ternäre Carbonitridsysteme

In ternären Carbonitridsystemen sind aufgrund der Isotypie von Carbiden und Nitriden ausgedehnte Löslichkeitsbereiche vorhanden.

Interessant im technischen Bereich ist der Einsatz von Carbonitriden als verschleißfeste Schutzschicht; hier treten Materialeigenschaften wie hoher Schmelzpunkt und hohe Härte, die auch bei den reinen Carbiden und Nitriden vorhanden sind, in den Vordergrund.

6.3.2.5.1 Ternäre Carbonitridsysteme der Seltenen Erden

Der prinzipielle Aufbau von *ternären Carbonitridsystemen der Seltenen Erden* (siehe Kap. 2.2.5) wird durch weitgehende Mischbarkeiten bzw. Löslichkeitsbereiche der isotypen Carbide und Nitride bestimmt. Die Existenz reiner ternärer Komplexcarbonitride ist bislang experimentell nicht überprüft worden, sie ist jedoch relativ unwahrscheinlich. Alle Gleichgewichte in dieser Systemgruppe sind abhängig vom Stickstoffdruck und daher experimentell schwierig zu handhaben.

6.3.2.5.2 Ternäre Carbonitridsysteme der Actiniden

Die *Carbonitridsysteme der Actiniden* (siehe Kap. 2.2.5) sind durch weitreichende Mischbarkeiten der jeweils isotypen Nitride und Carbide geprägt. Die Existenz ternärer Komplexcarbonitride ist bislang nicht für alle ternären Carbonitridsysteme der Actiniden untersucht worden und kann nur gesichert für die Verbindung ThCN aus dem System Th-C-N angegeben werden. In Analogie zu den ternären

Carbonitridsystemen der Seltenen Erden erscheint die Bildung ternärer Komplexcarbonitride hier eher unwahrscheinlich.

6.3.2.5.3 Ternäre Carbonitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Der Aufbau der *ternären Carbonitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe* (siehe Kap. 2.2.5) ist generell gekennzeichnet durch weitreichende Mischbarkeiten zwischen den Übergangsmetallcarbiden und den Übergangsmetallnitriden insbesondere in der 4. und 5. Gruppe der Übergangsmetalle. Ursache hierfür ist die Isotypie der Verbindungen. Da jedoch die Stabilität der Nitride von der 4. bis zur 8. Gruppe der Übergangsmetalle abnimmt, nimmt parallel hierzu auch die Bildung der Carbonitride ab. Alle Systeme sind sehr stark vom Stickstoffdruck abhängig, so daß es oft zu widersprüchlichen Literaturaussagen über die Entstehungsbedingungen der Carbonitride kommt. Hinsichtlich der technologischen Eigenschaften sind die Carbonitride der 4. Übergangsmetallgruppe aufgrund eines Härteanstiegs der Carbide bei Ersatz des Kohlenstoffs von besonderer Bedeutung.

6.3.2.5.4 Ternäre Carbonitridsysteme des Si, Al, Be

Erstmalig konnte in dieser Arbeit ein isothermer Schnitt im System $Al-C-N$ bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck dargestellt werden. Hier existiert ein Dreiphasenfeld $Al_4C_3-AlN-C$; ternäre Phasen liegen nicht vor. Die im isothermen Schnitt eingezeichnete Probe wurde durch Heißpressen hergestellt und anschließend bei 1273 K unter Argon-Schutzgas 8 Stunden wärmebehandelt, um das thermodynamische Gleichgewicht einzustellen. Abb. 6-66 zeigt den berechneten und experimentell stichprobenartig überprüften Schnitt $Al-C-N$ bei 1273 K. Die Berechnungen beruhen auf den Daten für die binären Randphasen aus /Jan92/ und stimmen mit der experimentellen Untersuchung des Systems überein. Es konnte gezeigt werden, daß im untersuchten Bereich keine ternäre Phase vorliegt. Die Röntgenbeugungsanalysen sind in Tab. 9-17 im Anhang dieser Arbeit beigefügt und bestätigen, daß keine Löslichkeiten auftreten. Die erhaltenen Gitterparameter sind nahezu ideal.

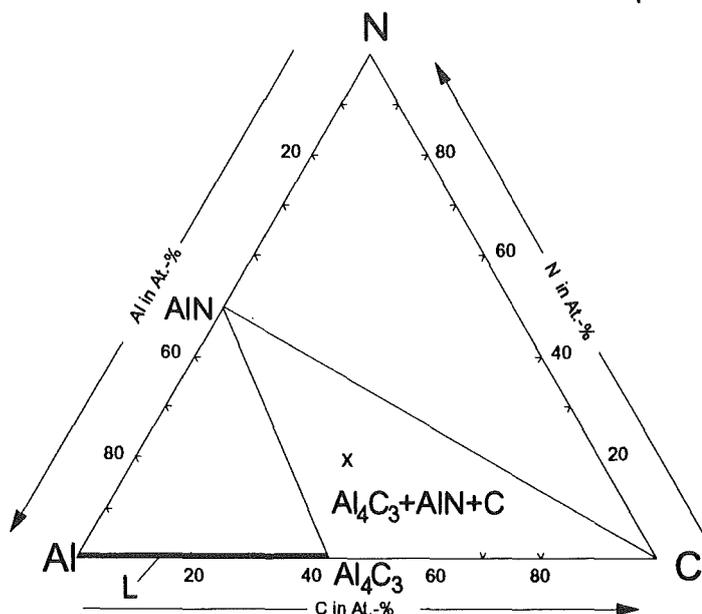


Abb. 6-66: Berechneter und experimentell überprüfter isothermer Schnitt im System $Al-C-N$ bei 1273 K und 0,1 MPa mit Kennzeichnung der Probenlage

Im System *Be-C-N* ist aufgrund der unterschiedlichen Strukturen von Be_2C und Be_3N_2 nicht mit Mischkristallbildung oder gegenseitigen Löslichkeiten zu rechnen. Die Existenz ternärer Phasen wurde bislang experimentell nicht überprüft. Aufgrund der binären Randdaten aus /Jan92/ ist vielmehr wahrscheinlich, daß Berylliumnitrid mit Kohlenstoff und Berylliumcarbid bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck koexistiert.

6.3.2.6 Ternäre Carboxidsysteme

Die ternären Carboxidsysteme sind insgesamt bisher nur unzureichend charakterisiert. Die Systeme sind jedoch von großer Bedeutung, wenn man berücksichtigt, daß bei jeglicher Wärmebeanspruchung von Carbiden meist auch Sauerstoff vorhanden ist, der das System um eine zusätzliche Komponente erweitert. Um die Phasenverhältnisse zu klären, lag ein Schwerpunkt in dieser Arbeit auf der Berechnung und experimentellen Untersuchung von Carboxidsystemen der Übergangsmetalle der 4. bis 6. Gruppe.

6.3.2.6.1 Ternäre Carboxidsysteme der Seltenen Erden

Über die *ternären Carboxidsysteme der Seltenen Erden* (siehe Kap. 2.2.6) gibt es nur wenige Untersuchungen. Es kann jedoch mit Hilfe der binären Randdaten und unter Berücksichtigung bekannter ternärer Phasen ein Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Scandium-Kohlenstoff-Sauerstoff bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck dargestellt werden (Abb. 6-67). ScCO steht hier im Gleichgewicht mit Sauerstoff, Scandiumoxid, Kohlenstoff und Scandiummonocarbide. Für die übrigen ternären Carboxidsysteme der Seltenen Erden sind ähnliche Phasenbeziehungen zu erwarten, d.h. die ternäre Phase koexistiert mit einem Selten-Erd-Carbid, einem Selten-Erd-Oxid sowie mit Kohlenstoff und Sauerstoff.

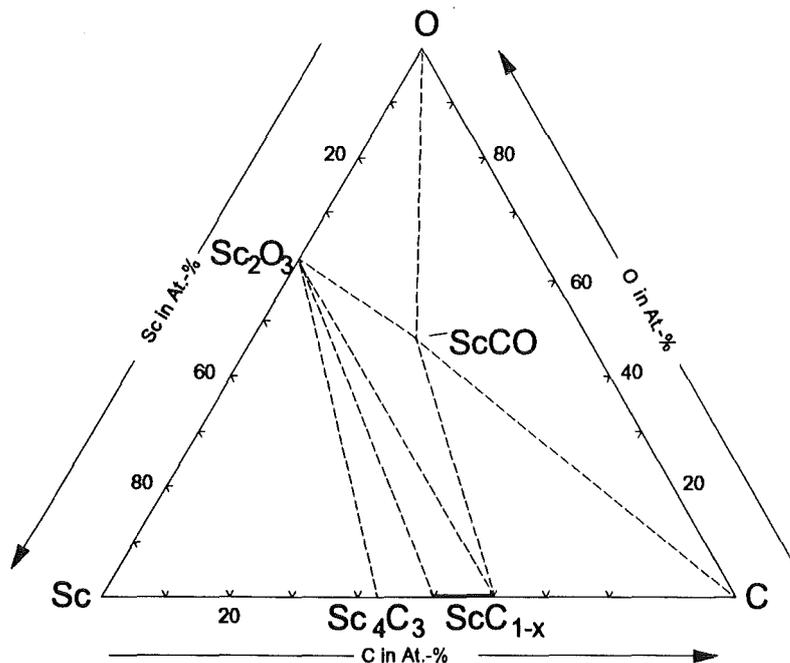


Abb. 6-67: Vorschlag für einen isothermen Schnitt im System Sc-C-O bei 1273 K und 0,1 MPa

6.3.2.6.2 Ternäre Carboxidsysteme der Actiniden

Im Bereich der *ternären Carboxidsysteme der Actiniden* (siehe Kap. 2.2.6) ist anzunehmen, daß Oxide und Carbide gleicher Struktur ausgedehnte Löslichkeitsbereiche bilden. Die Existenz von ternären Komplexcarboxiden wurde bislang noch nicht experimentell überprüft, so daß diesbezüglich keine gesicherten Erkenntnisse vorliegen. Es sind jedoch Parallelen zum Aufbau der ternären Carboxidsysteme der Seltenen Erden zu erwarten.

6.3.2.6.3 Ternäre Carboxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Die *ternären Carboxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-6. Gruppe* (siehe Kap. 2.2.6) wurden innerhalb dieser Arbeit ausführlich berechnet und experimentell untersucht. Aus früheren Untersuchungen von Ouensanga /Oue81/ standen für das System Ti-C-O die freien Bildungsenthalpien für die binären Randsysteme sowie für einige Mischkristallzusammensetzungen zur Verfügung. Diese Daten wurden zur Berechnung eines isothermen Schnitts (siehe Abb. 6-68) im System Ti-C-O bei 1573 K verwendet und sind innerhalb der Datenbank für das System Ti-Zr-C-B-N-O im Anhang Kap. 9.3 beigefügt. Das System Ti-C-O ist durch die ausgeprägte Mischkristallbildung von Titanmonocarbid und Titanmonoxid gekennzeichnet, die beide in der gleichen kubischen Struktur auftreten.

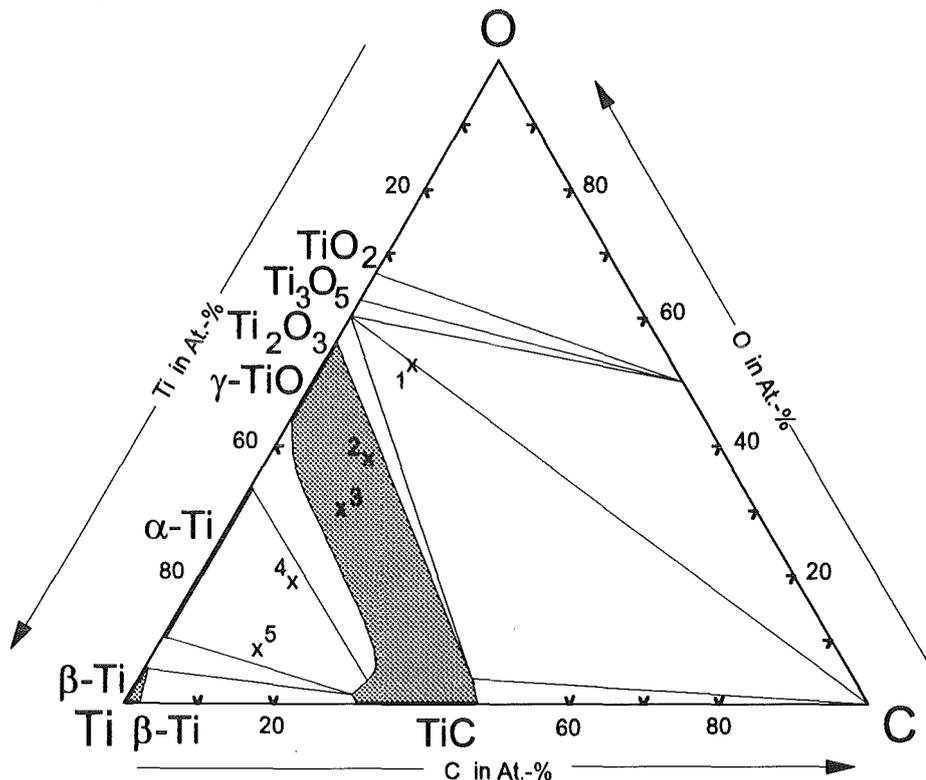


Abb. 6-68: Berechneter und experimentell überprüfter isothermer Schnitt im System Ti-C-O bei 1573 K und 0,1 MPa mit Kennzeichnung der Probenlagen

In Abb. 6-68 sind Probenlagen zum Zeitpunkt der Pulvereinwaage vor dem Heißpressen angegeben. Die tatsächlich später erhaltenen Probenlagen haben sich jedoch bei den Proben 1 und 2 in Richtung des zunehmenden Sauerstoffgehalts verschoben. Dieses ergibt sich aus den chemischen Analysen, die für das System Ti-C-O im Anhang (siehe Tab. 9-3) beigefügt sind. Im Anhang sind ebenfalls die Ergebnisse aus Röntgenbeugung und Gefügeuntersuchungen tabellarisch erfaßt (siehe Tab. 9-18). Die Anzahl der lichtmikroskopisch ermittelten Phasen stimmt mit den röntgenographisch ermittelten

Phasen im System Ti-C-O bei allen Proben überein. Die Gitterparameter bestätigen die ausgedehnten Löslichkeitsbereiche zwischen TiC und TiO. Experimentelle Ergebnisse und Berechnungen zeigen für die Probenlagen 3, 4 und 5 gute Übereinstimmung.; man kann aus diesem Grund davon ausgehen, daß der erstellte isotherme Schnitt zuverlässig die tatsächlichen Phasenverhältnisse wiedergibt.

Für das System Zr-C-O konnte ebenfalls ein isothermer Schnitt bei 1573 K berechnet und experimentell überprüft werden. Die zur Berechnung verwendeten Daten sind im Anhang innerhalb der Datenbank für das System Ti-Zr-C-N-B-O (Kap. 9.3) beigefügt. Früheren Untersuchungen zufolge /Oue76/ existiert hier eine ausgeprägte Löslichkeit von "ZrO" in ZrC_{1-x} . Diese Information konnte durch die Modellierung des Systems mit in die Berechnung eingebracht werden; jedoch wurde die Löslichkeit experimentell durch die ermittelten Gitterparameter nicht bestätigt. Hier müssen Untersuchungen zu einem späteren Zeitpunkt gezielt angesetzt werden, um die Löslichkeitsbereiche zu klären. Abb. 6-69 zeigt einen berechneten und experimentell teilweise verifizierten isothermen Schnitt im System Zr-C-O bei 1573 K und 0,1 MPa. Die chemischen Analysen sowie die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen befinden sich im Anhang dieser Arbeit in Tab. 9-5 bzw. 9-19.

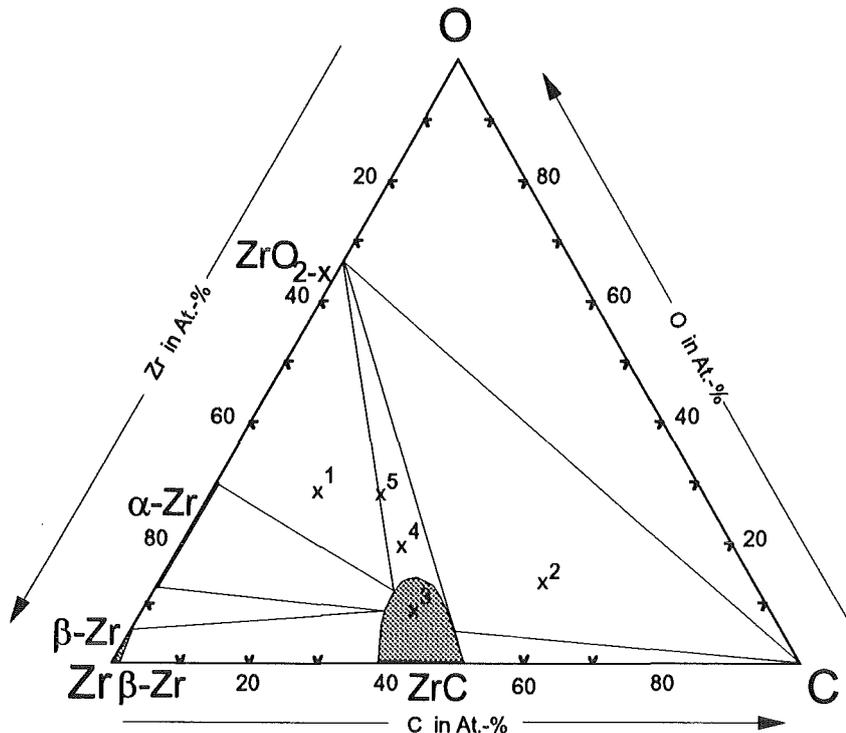


Abb. 6-69: Berechneter und experimentell teilweise verifizierter isothermer Schnitt im System Zr-C-O bei 1573 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

Im System Hf-C-O konnte ein isothermer Schnitt bei 1573 K berechnet werden, der in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden steht (röntgenographische Daten der nachgewiesenen Phasen im Anhang Tab. 9-20). Als Grundlage der Berechnung wurden die binären Randdaten der in "Thermo-Calc" /Jan92/ enthaltenen Datenbanken verwendet und in das ternäre System extrapoliert. HfO_2 und HfC sind demnach nicht mischbar und zeigen auch keine nennenswerten Löslichkeiten. Hafniumoxid koexistiert mit Hafniumcarbide und Kohlenstoff. Abb. 6-70 zeigt den berechneten und experimentell stichprobenartig überprüften isothermen Schnitt Hf-C-O bei 1573 K und 0,1 MPa.

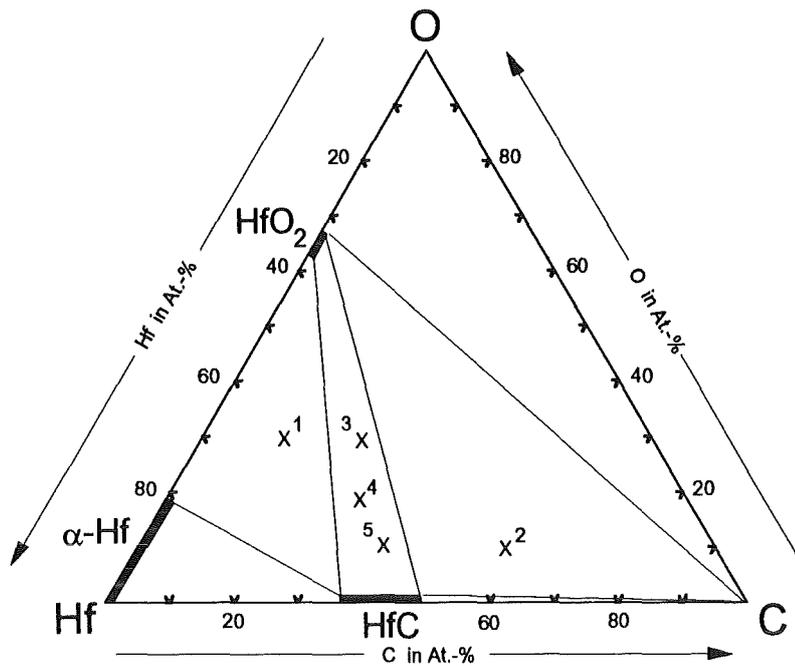


Abb. 6-70: Berechneter und experimentell überprüfter isothermer Schnitt des Systems Hf-C-O bei 1273 K und 0,1 MPa

Berechnungen und Experimente im System V-C-O zeigen übereinstimmend, daß hier eine Mischkristallreihe zwischen Vanadiummonoxid und Vanadiummonocarbide besteht. Als Grundlage der Berechnung dienten die binären Randdaten aus den in "Thermo-Calc" /Jan92/ integrierten Datenbanken. Diese Daten wurden zur Berechnung des isothermen Schnitts V-C-O in das ternäre System extrapoliert. Außer den Mischphasen treten in diesem System keine ternären Phasen auf. Abb. 6-71 zeigt einen berechneten und experimentell überprüften isothermen Schnitt mit Kennzeichnung der Probenlagen im System V-C-O bei 1573 K und 0,1 MPa Gesamtdruck. Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalysen und chemischen Analysen befinden sich in Tab. 9-21 bzw. Tab. 9-8 im Anhang. Die genauen Grenzen des Mischkristallbereichs sind in diesem System jedoch noch nicht endgültig geklärt.

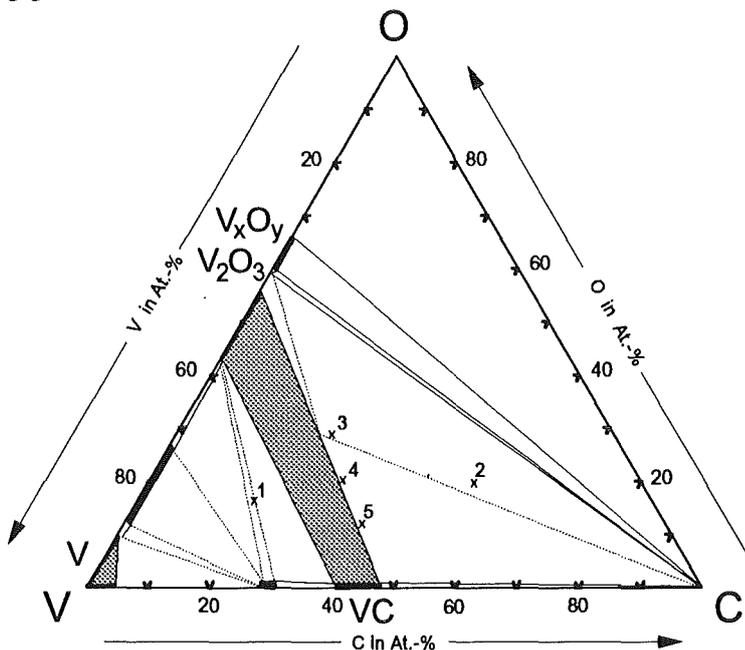


Abb. 6-71: Isothermer Schnitt des Systems V-C-O bei 1573 K und 0,1 MPa (berechnet und experimentell überprüft)

Im System Nb-C-O konnte ein Mischkristall des Zusammensetzung $\text{NbC}_{0,39}\text{O}_{0,61}$ experimentell nachgewiesen werden (siehe Röntgenbeugungsergebnisse Tab. 9-22 sowie Chemische Analyse Tab. 9-9 Anhang). Es ist anzunehmen, daß eine lückenlose Mischreihe NbC-NbO existiert. Abb. 6-72 zeigt einen berechneten und experimentell teilweise verifizierten isothermen Schnitt im System Nb-C-O bei 1573 K und 0,1 MPa. Niobpentoxid koexistiert hiernach mit Kohlenstoff und Niobcarbide. Für die Berechnung dieses Systems wurden die binären Daten der Randsysteme aus /Jan92/ verwendet und in das ternäre System extrapoliert.

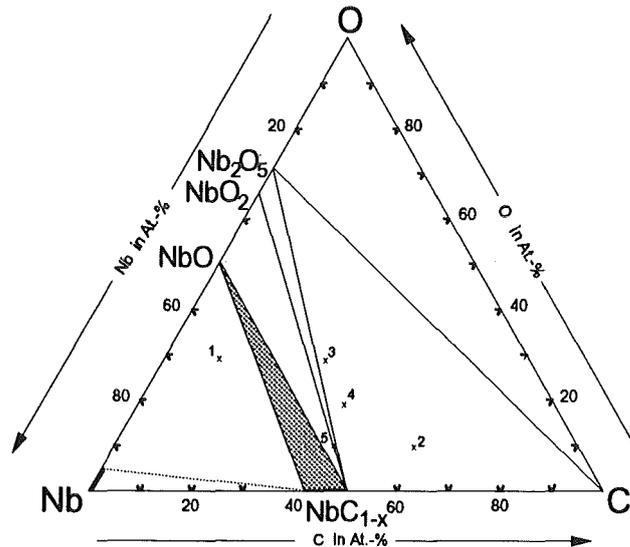


Abb. 6-72: Isothermer Schnitt im System Nb-C-O bei 1573 K und 0,1 MPa (berechnet und experimentell überprüft)

Im System Ta-C-O konnten keine Löslichkeiten zwischen dem Oxid und den Carbiden nachgewiesen werden. Berechnungen und Experimente zeigen übereinstimmend, daß TaC im Gleichgewicht steht mit Ta_2O_5 . Die Berechnung des Systems Ta-C-O beruht auf den binären Randdaten aus /Jan92/, welche extrapoliert wurden. Die Tab. 9-10 und 9-23 im Anhang dieser Arbeit beinhalten die Ergebnisse der chemischen Analyse bzw. der Röntgenbeugungsuntersuchung dieses Systems. In Abb. 6-73 ist der zuverlässig ermittelte isotherme Schnitt Ta-C-O bei 1573 K und 0,1 MPa dargestellt.

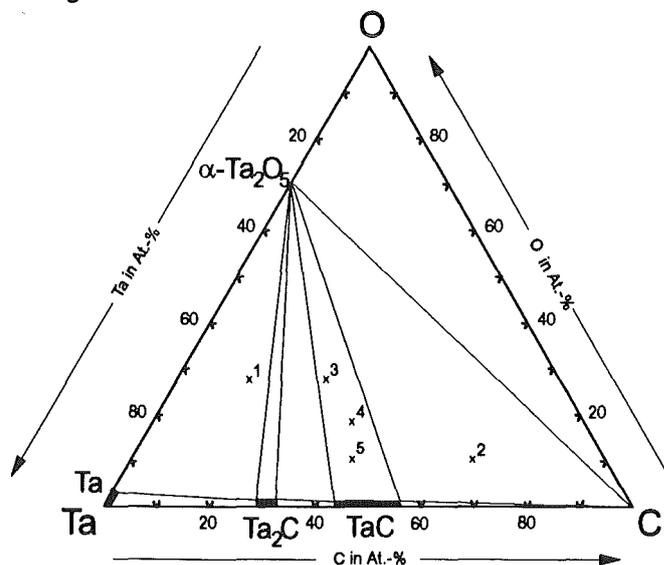


Abb. 6-73: Isothermer Schnitt des Systems Ta-C-O bei 1573 K und 0,1 MPa (berechnet und experimentell überprüft)

Im System Cr-C-O konnten experimentell keine Löslichkeiten zwischen den Carbiden und dem Chromoxid nachgewiesen werden; auch ternäre Phasen treten hier nicht auf. Die Phasenfelder auf der metallreichen Seite des Systems konnten eindeutig experimentell verifiziert werden (siehe Röntgenergebnisse Tab. 9-24 im Anhang). Abb. 6-74 zeigt den berechneten und experimentell überprüften isothermen Schnitt bei 1573 K und 0,1 MPa. Für die Berechnung wurden die binären Randdaten aus /Jan92/ zugrunde gelegt und in das ternäre zu untersuchende Gebiet extrapoliert.

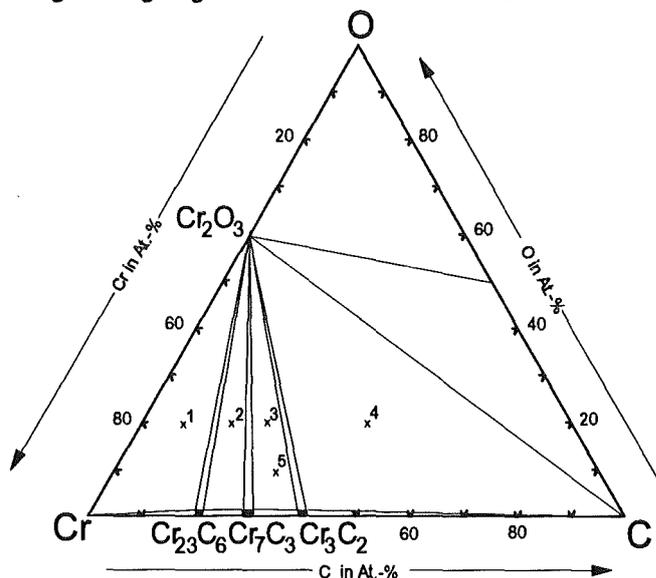


Abb. 6-74: Isothermer Schnitt Cr-C-O bei 1573 K und 0,1 MPa (berechnet und experimentell überprüft)

6.3.2.6.4 Ternäre Carboxidsysteme des Si, Al, Be

Untersuchungen mit Röntgenbeugung (Guinier-Verfahren) und Mikrosondeanalysen an heißgepreßten Proben im System Si-C-O, die 8 Stunden unter Argon-Schutzgas bei 1273 K wärmebehandelt wurden, haben übereinstimmend gezeigt, daß keine ternäre Phase vorliegt. SiO₂ koexistiert bei 1273 K mit Graphit und hexagonalem β-SiC (siehe Abb. 6-75). Löslichkeiten liegen in diesem System unter den genannten Bedingungen nicht vor. Die Ergebnisse der chemischen Analyse sind in Tab. 9-16 im Anhang dieser Arbeit beigefügt.

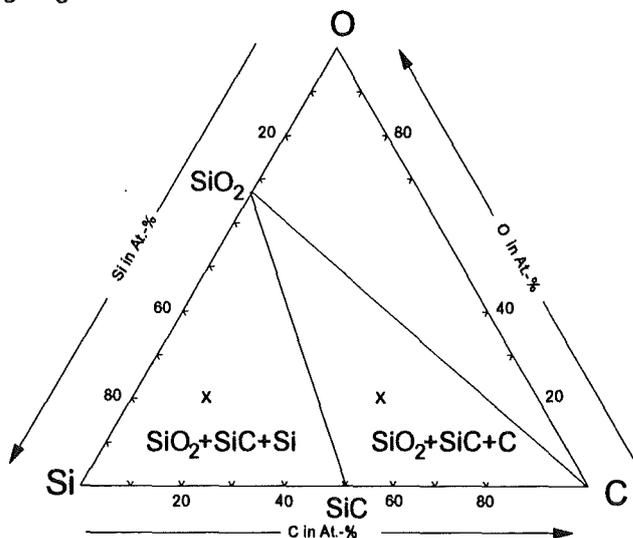


Abb. 6-75: Isothermer Schnitt im System Si-C-O bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck (experimentell ermittelt) mit Kennzeichnung der Probenlagen

Im System *Be-C-O* sind keine Information über Löslichkeiten oder die Existenz ternärer Phasen bekannt. Aufgrund der thermodynamischen Randdaten ist jedoch anzunehmen, daß Berylliumoxid mit Berylliumcarbid und Kohlenstoff bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck koexistiert.

6.3.2.7 Ternäre Borocarbidsysteme

6.3.2.7.1 Ternäre Borocarbidsysteme der Seltenen Erden

Die *ternären Borocarbidsysteme der Seltenen Erden* (siehe Kap. 2.2.7) sind durch die Bildung jeweils mehrerer ternärer Komplexborocarbide gekennzeichnet. Löslichkeiten oder Mischbarkeitsbereiche treten mit hoher Wahrscheinlichkeit in dieser Systemgruppe nicht auf. Die geringe Tendenz zur gegenseitigen Lösung von Boriden und Carbiden erklärt sich durch den unterschiedlichen Aufbau der Verbindungen und Systeme.

6.3.2.7.2 Ternäre Borocarbidsysteme der Actiniden

Die *ternären Borocarbidsysteme der Actiniden* (siehe Kap. 2.2.7) ähneln im Aufbau sehr den ternären Borocarbidsystemen der Seltenen Erden. Es werden ebenfalls mehrere ternäre Borocarbidgephasen gebildet; Löslichkeiten und Mischbarkeitsbereiche sind weiterhin nicht zu erwarten.

6.3.2.7.3 Ternäre Borocarbidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Die *ternären Borocarbidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe* (siehe Kap. 2.2.7) werden maßgeblich durch die hohe Stabilität der Diboride beeinflusst, die mit Kohlenstoff, Borcarbid und den Carbiden im Gleichgewicht stehen. In der 4., 5. und 6. Gruppe werden keine ternären Komplexcarboxide gebildet; insgesamt nimmt von der 4. bis zur 8. Gruppe der Übergangsmetalle die Neigung zur Bildung von ternären Phasen stark zu. Im allgemeinen existieren zwischen den Boriden und Carbiden der Übergangsmetalle nur äußerst geringe oder gar keine Löslichkeiten.

6.3.2.7.4 Ternäre Borocarbidsysteme des Si, Al, Be

Das System *Be-B-C* (siehe Kap. 2.2.7) wurde bislang nicht untersucht; man kann jedoch aufgrund der binären Randdaten aus /Jan92/ annehmen, daß Be_2C mit Be_4B und B_4C bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck im Gleichgewicht steht. Borcarbid koexistiert wahrscheinlich mit allen Berylliumboridphasen. Löslichkeiten und Mischbereiche treten aufgrund der unterschiedlichen Strukturen von Carbiden und Boriden mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht auf. Das System *Be-B-C* hat mit dem System *Si-B-C* gemeinsam, daß im Gegensatz zum System *Al-B-C* keine Komplexborocarbide gebildet werden.

6.3.2.8 Ternäre Boronitridsysteme

Die ternären Boronitridsysteme sind bedeutend weniger untersucht worden als die Borocarbidsysteme. Aufgrund der interessanten Eigenschaften des Boronitrids, das z.B. in der kubischen Modifikation eine hohe Härte aufweist, sind jedoch die Phasenbeziehungen der Boronitridsysteme von großer Bedeutung für Anwendungen im technischen Bereich.

6.3.2.8.1 Ternäre Boronitridsysteme der Seltenen Erden

Über *Boronitridsysteme der Seltenen Erden* (siehe Kap. 2.2.8) liegen kaum Angaben vor; es kann jedoch aufgrund der binären Randdaten aus /Jan92/ eine Abschätzung der Phasenbeziehungen durchgeführt werden. Wahrscheinlich existiert eine begrenzte Löslichkeit von Bor in den Mononitriden. Abb. 6-76 zeigt einen Vorschlag für den prinzipiellen Aufbau von ternären Boronitridsystemen der Seltenen Erden. Der isotherme Schnitt wird geprägt durch ein zentrales Dreiphasenfeld (SE)N-(SE)B₂-BN, wobei die Löslichkeit von Bor im Seltenerd-Mononitrid graphisch angedeutet ist.

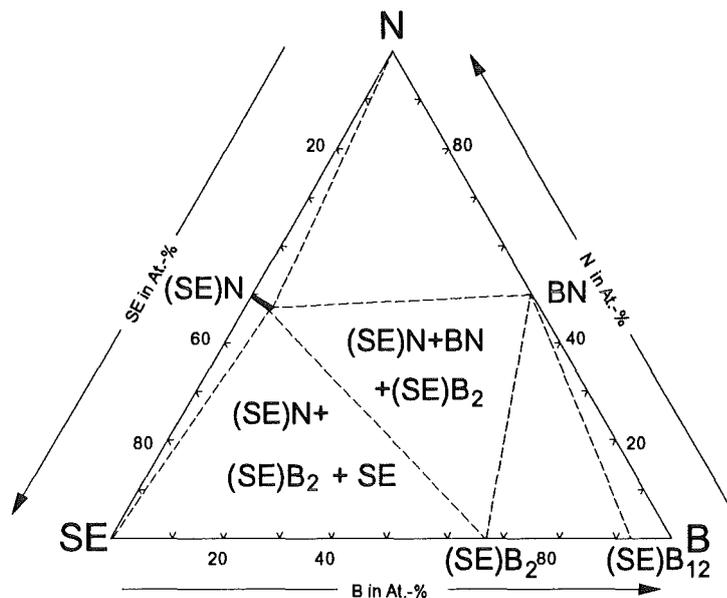


Abb. 6-76: Vorschlag für den prinzipiellen Aufbau von Boronitridsystemen der Seltenen Erden bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

6.3.2.8.2 Ternäre Boronitridsysteme der Actiniden

Die *Boronitridsysteme der Actiniden* (siehe Kap. 2.2.8) ähneln vermutlich den Boronitridsystemen der Seltenen Erden. Auch hier sind keine ternären Phasen bekannt; in den Seltenerd-Mononitriden kann wahrscheinlich ebenfalls eine geringe Menge an Bor gelöst werden. Es liegen nur unzureichende thermodynamische Daten im Bereich der ternären Boronitridsysteme der Actiniden vor, so daß derzeit keine verlässlichen Berechnungen zur Erstellung von Phasendiagrammen möglich sind.

6.3.2.8.3 Ternäre Boronitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Generell ist der Aufbau von *ternären Boronitridsystemen der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe* (siehe Kap. 2.2.8) dadurch gekennzeichnet, daß keine ternären Phasen existieren und alle Gleichgewichte stark druckabhängig sind. Bei fast allen Systemen dieser Gruppe existiert ein zentrales Dreiphasenfeld Übergangsmetalldiborid-Bornitrid-Übergangsmetallnitrid. Die Löslichkeit von Bor nimmt in den Nitriden der 4. Übergangsmetallgruppe von oben nach unten deutlich zu; dieser Zusammenhang kann für die anderen Übergangsmetallgruppen nicht beobachtet werden.

6.3.2.8.4 Ternäre Bornitridsysteme des Si, Al, Be

Die Systeme *Si-B-N* und *Al-B-N* konnten in eigenen Untersuchungen mit Hilfe der binären Randdaten aus /Jan92/ zuverlässig berechnet werden (Abb. 6-77 und 6-78). Bei 1273 K koexistiert im System *Si-B-N* die stabilste Verbindung *BN* mit den Siliziumboriden sowie mit Si_3N_4 . Die binären Randphasen treten stöchiometrisch auf und zeigen keine gegenseitigen Löslichkeiten. Das System *Al-B-N* wird durch die Existenz eines Dreiphasenfeldes *AlN-BN-AlB₁₂* gekennzeichnet. Auch hier treten weder ternäre Phasen noch gegenseitige Löslichkeiten auf. Im System *Be-B-N* koexistiert wahrscheinlich Bornitrid mit Berylliumnitrid, Berylliumborid und Beryllium; diese Abschätzung erfolgt aufgrund der Daten für die binären Randphasen aus /Jan92/. Die Bildung ternärer Komplexboronitride ist eher unwahrscheinlich.

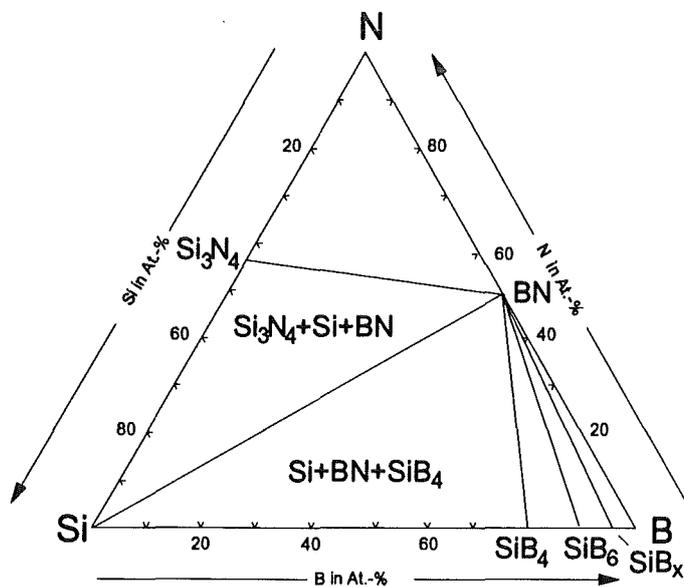


Abb. 6-77: Berechneter isothermer Schnitt im System *Si-B-N* bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

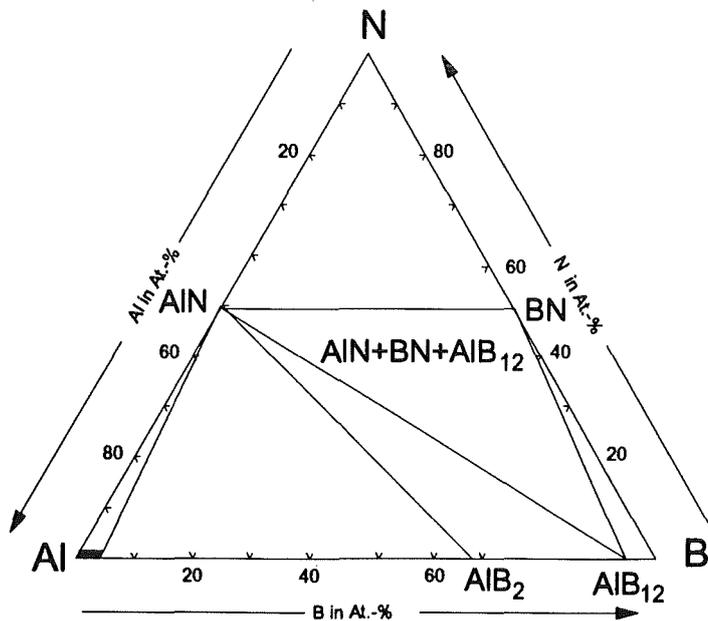


Abb. 6-78: Berechneter isothermer Schnitt im System *Al-B-N* bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

6.3.2.9 Ternäre Boroxidsysteme

6.3.2.9.1 Ternäre Boroxidsysteme der Seltenen Erden

Über *ternäre Boroxidsysteme der Seltenen Erden* (siehe Kap. 2.2.9) liegen insgesamt nur wenige Informationen vor. Aus den binären Randdaten ergibt sich, daß die Selten-Erd-Boride im Vergleich zu den Boroxiden sehr stabil sind. Möglicherweise werden die Boridphasen zusätzlich durch Sauerstoff stabilisiert, d.h. es sind geringe Mengen Sauerstoff im Gitter der Boride löslich. Abb. 6-79 zeigt einen Vorschlag für den prinzipiellen Aufbau von ternären Boroxidsystemen der Seltenen Erden. Die Sesquioxide sind aufgrund unterschiedlicher Strukturen in diesem System nicht gegenseitig löslich. Für die ternären Boroxidsysteme der Seltenen Erden stehen nur äußerst wenige thermodynamische Daten zur Verfügung; eine exakte Berechnung von Phasendiagrammen ist daher nicht möglich. Experimentell sind thermodynamische Daten aufgrund der starken Abhängigkeit der Phasenbeziehungen vom Sauerstoffdruck für diese Systeme schwierig zu ermitteln.

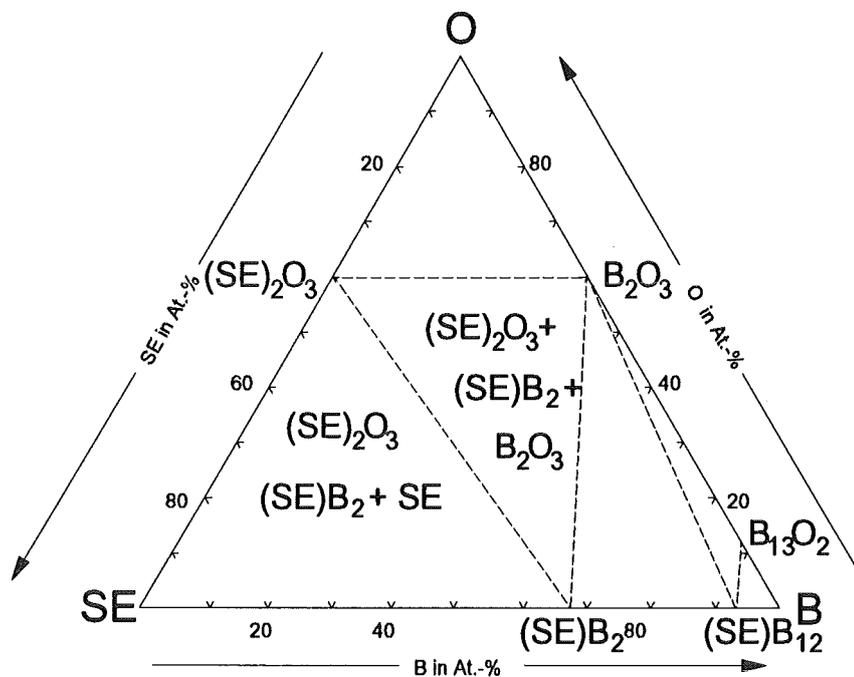


Abb. 6-79: Vorschlag für den prinzipiellen Aufbau ternärer Boroxidsysteme der Seltenen Erden bei 873 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

6.3.2.9.2 Ternäre Boroxidsysteme der Actiniden

Auch für die *ternären Oxidsysteme der Actiniden* (siehe Kap. 2.2.9) sind nur wenige Informationen aus der Literatur bekannt. Für die Actinid-Oxide und die Actinid-Boride sind aufgrund unterschiedlicher Strukturen keine gegenseitigen Löslichkeiten zu erwarten. Die eventuelle Existenz ternärer Phasen in ternären Oxidsystemen der Actiniden ist bislang experimentell nicht überprüft worden. Abb. 6-80 zeigt einen Vorschlag für den prinzipiellen Aufbau ternärer Boroxidsysteme der Actiniden. Ein Dreiphasenfeld $\text{Ac}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-AcB}_4$ steht im Mittelpunkt des Diagramms und grenzt gleichzeitig den Bereich ein, in dem eventuell ternäre Komplexboroxide zu erwarten wären.

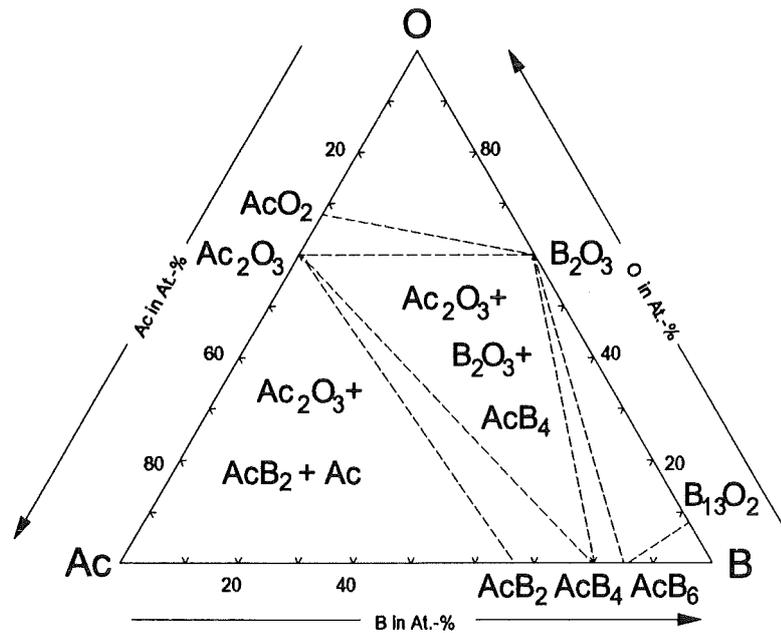


Abb. 6-80: Vorschlag für den prinzipiellen Aufbau ternärer Boroxidsysteme der Actiniden bei 873 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

6.3.2.9.3 Ternäre Boroxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Die ternären Boroxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe (siehe Kap. 2.2.9) sind bislang nur wenig untersucht worden. Mit Hilfe der binären Randdaten aus /Jan92/ kann jedoch ein Vorschlag für den prinzipiellen Aufbau der Systeme erstellt werden (siehe Abb. 6-81). Die Existenz ternärer Phasen ist in dieser Systemgruppe bislang nicht überprüft worden; eine Stabilisierung der Übergangsmetallboridphasen durch Sauerstoff wäre jedoch denkbar. Aufgrund der unterschiedlichen Strukturen und Bindungsarten sind die Monoxide der Übergangsmetalle und die Monoboride der Übergangsmetalle nicht mischbar; dieses trifft auch für die Dioxide der Übergangsmetalle und die Diboride der Übergangsmetalle zu. Es ist wahrscheinlich, daß das Übergangsmetalldioxid mit B_2O_3 und dem Übergangsmetalldiborid ein zentrales Dreiphasenfeld ausbildet.

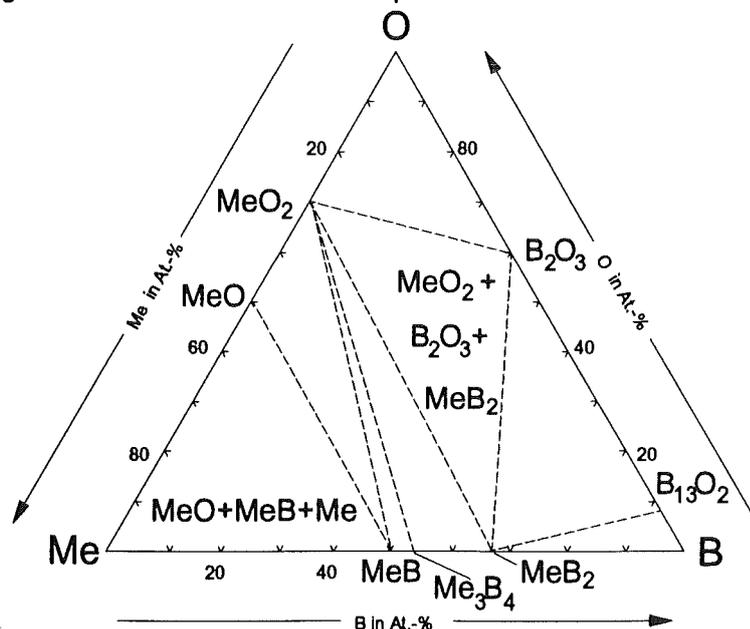


Abb. 6-81: Vorschlag für den prinzipiellen Aufbau ternärer Boroxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe bei 873 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

6.3.2.9.4 Ternäre Boroxidsysteme des Si, Al, Be

Für das System *Si-B-O* (siehe Kap. 2.2.9) konnte hier erstmals ein Vorschlag erstellt werden, der die Phasenbeziehungen in diesem System wiedergibt (Abb. 6-82). Die Existenz eventueller ternärer Phasen wurde bislang in diesem System experimentell nicht überprüft. SiB_6 koexistiert mit hoher Wahrscheinlichkeit bei 873 K und 0,1 MPa Gesamtdruck mit B_2O_3 und SiO_2 . Die Systeme Al-B-O und Be-B-O sind stark druckabhängig und bislang noch nicht experimentell untersucht worden. Die Frage nach dem Auftreten von ternären Phasen in den beiden genannten Systemen muß daher derzeit noch unbeantwortet bleiben. Es ist damit zu rechnen, daß die Aluminiumboride und Aluminiumoxid bzw. Berylliumboride und Berylliumoxide koexistieren.

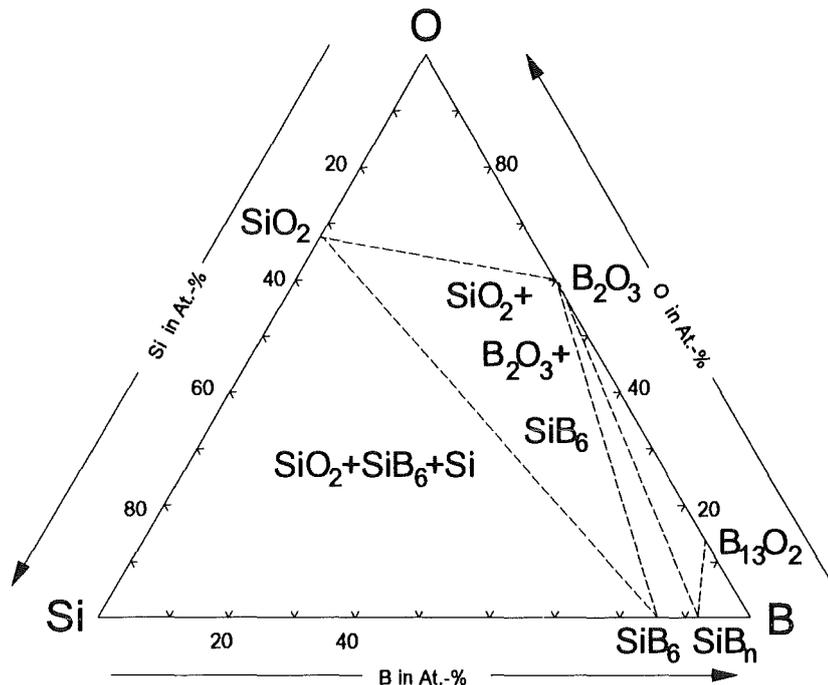


Abb. 6-82: Vorschlag für den prinzipiellen Aufbau des Systems Si-B-O bei 873 K und 0,1 MPa Gesamtdruck

6.3.2.10 Ternäre Oxinitridsysteme

Die ternären Oxinitridsysteme sind insgesamt nur recht wenig charakterisiert; sie haben jedoch große Entwicklungspotentiale für die Maßschneidung neuer Werkstoffe. Hohe Schmelzpunkte und Härten von oxidischen und nitridischen Werkstoffen sind hier interessante Materialeigenschaften.

6.3.2.10.1 Ternäre Oxinitridsysteme der Seltenen Erden

Die ternären Oxinitridsysteme der Seltenen Erden (siehe Kap. 2.2.10) sind durch die Bildung von ternären Komplexoxinitriden gekennzeichnet. Gegenseitige Löslichkeiten oder Mischbarkeiten treten aufgrund unterschiedlicher Strukturen von Oxiden und Nitriden nicht auf. Die Komplexoxinitride stehen im Gleichgewicht mit Sauerstoff, Stickstoff, einem Selten-Erd-Nitrid sowie einem Selten-Erd-Oxid. Aufgrund der starken Abhängigkeit der Gleichgewichte vom Sauerstoff- und Stickstoffdruck bereitet die experimentelle Untersuchung dieser Systeme extreme Schwierigkeiten, so daß insgesamt nur wenige thermodynamische Daten vorliegen.

6.3.2.10.2 Ternäre Oxinitridsysteme der Actiniden

Die *Oxinitridsysteme der Actiniden* (siehe Kap. 2.2.10) sind durch weite Löslichkeitsbereiche der jeweils isotypen Oxide und Nitride gekennzeichnet. Die Gleichgewichte sind jedoch aufgrund der starken Druckabhängigkeit experimentell nur sehr schwer zu handhaben, so daß über das Reaktionsverhalten der Oxinitride sowie über ihre thermodynamische Stabilität nur wenige Informationen zur Verfügung stehen.

6.3.2.10.3 Ternäre Oxinitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

Die Untersuchung von *ternären Oxinitridsystemen der Übergangsmetalle der 4.-6. Gruppe* (siehe Kap. 2.2.10) bildet in dieser Arbeit einen besonderen Schwerpunkt, da auf diesem Gebiet in der Literatur bislang nur unzureichende Informationen verfügbar waren.

Für das System Ti-O-N konnte ein isothermer Schnitt bei 1573 K und 0,1 MPa berechnet und experimentell stichprobenartig überprüft werden. Die Berechnungen beruhen auf einer Extrapolation der binären Randdaten aus /Jan92/ und sind als Teil der Datenbank Ti-Zr-C-B-N-O in Kap. 9.3 des Anhangs aufgelistet. Die Röntgenergebnisse der untersuchten Proben sind im Anhang beigefügt (Tab. 9-25). Auffallend war die Porosität der Proben; aus diesem Grunde konnten keine Anschliffe hergestellt werden. Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen in diesem System /Gra82/ konnten hier die wahrscheinlichen Existenzbereiche des Ti(O,N)-Mischkristalls ermittelt werden. Abb. 6-83 zeigt den berechneten und experimentell untersuchten isothermen Schnitt bei 1573 K. Mit zunehmendem Metallgehalt wird die experimentelle Verifizierung der Berechnungen in diesem System schwieriger, da reines Titanmetall sehr stark zur Oxidation neigen. Generell weisen die Gitterkonstanten der Phasen, die experimentell erhalten wurden auf ausgeprägte Löslichkeiten von Oxiden und Nitriden hin.

Im System Zr-O-N wurde ebenfalls ein isothermer Schnitt bei 1573 K und 0,1 MPa berechnet (Daten siehe Kap. 9.3 Anhang) und experimentell überprüft (Abb. 6-84). Frühere Untersuchungen von /Jit80/, der ternäre Oxinitridphasen synthetisierte, konnten in eigenen Untersuchungen nicht bestätigt werden. Sauerstofflöslichkeiten im Zirkoniumnitrid konnten nicht festgestellt werden. Die röntgenographischen Ergebnisse (Tab. 9-26 Anhang) und Gefügeuntersuchungen stimmen im wesentlichen für die untersuchten Proben überein; demnach ist der isotherme Schnitt als zuverlässig zu beurteilen.

Im System Hf-N-O konnten keine gegenseitigen Löslichkeiten des Oxids und der Hafniumnitride nachgewiesen werden. Übereinstimmende experimentelle Untersuchungen und Berechnungen für die Proben 1 bis 5 führten zur Darstellung der Phasenverhältnisse in Abb. 6-85, die einen isothermen Schnitt Hf-O-N bei 1573 K und 0,1 MPa zeigt. Für die Berechnung dieses Systems wurden die Daten für die binären Randphasen aus /Jan92/ zugrunde gelegt und in das ternäre System extrapoliert. Die Röntgenbeugungsergebnisse sind in Tab. 9-27 des Anhangs beigefügt.

Im System Nb-N-O konnten bei den untersuchten Phasenfeldern experimentell keine nennenswerten Löslichkeiten nachgewiesen werden. Es ist jedoch anzunehmen, daß NbO und NbN voll mischbar sind. Die Röntgenbeugungsergebnisse (Tab. 9-28 Anhang) bestätigen im wesentlichen die durchgeführten Berechnungen, welche auf einer Extrapolation der binären Randdaten aus /Jan92/

beruhen. Abb. 6-86 zeigt die Ergebnisse komprimiert in Form eines isothermen Schnittes bei 1573 K und 0,1 MPa Gesamtdruck.

Im System Ta-O-N koexistiert das sehr stabile Tantal(V)oxid mit Stickstoff und den Tantalnitriden. Experimentelle Untersuchungen (Proben 1, 2, 4, 5 und 6) und Berechnungen des isothermen Schnitts Ta-O-N bei 1273 K und 0,1 MPa, die aufgrund der binären Randdaten aus /Jan92/ durchgeführt wurden, zeigen eine gute Übereinstimmung. Abb. 6-87 beinhaltet den berechneten und experimentell stichprobenartig überprüften isothermen Schnitt Ta-O-N bei 1573 K und 0,1 MPa. In Tab. 6-29 des Anhangs sind die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen im System Ta-N-O dargestellt. Für die Systeme V-O-N und Cr-N-O konnten aufgrund des Zersetzungsdruckes der Nitride keine experimentellen Untersuchungen mit Heißpreßverfahren durchgeführt werden.

6.3.2.10.4 Ternäre Oxinitridsysteme des Si, Al, Be

Die *ternären Oxinitridsysteme des Si und Al* (Lit. S.49) sind durch die Bildung ternärer Komplexoxinitridphasen gekennzeichnet, wobei die Nitride offensichtlich durch Sauerstoff stabilisiert werden. Für das System Be-N-O ist bislang die Existenz von ternären Phasen experimentell noch nicht überprüft worden; es ist jedoch wahrscheinlich, daß sich ebenfalls eine oder mehrere ternäre Oxinitridphasen in diesem System ausbilden.

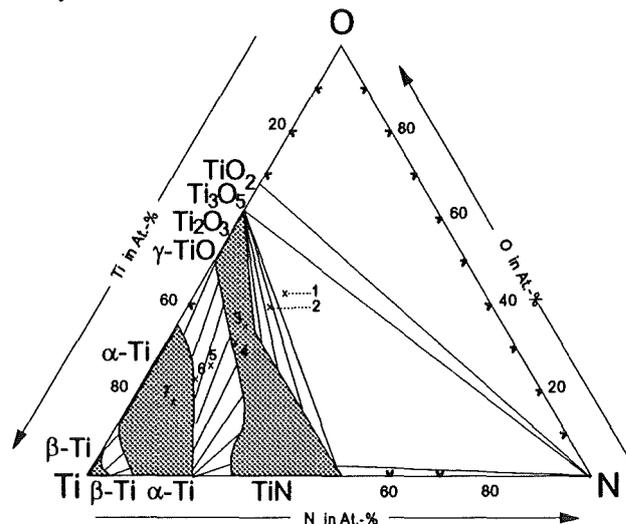


Abb. 6-83: Isothermer Schnitt des Systems Ti-O-N bei 1573 K und 0,1 MPa (berechnet und experimentell überprüft)

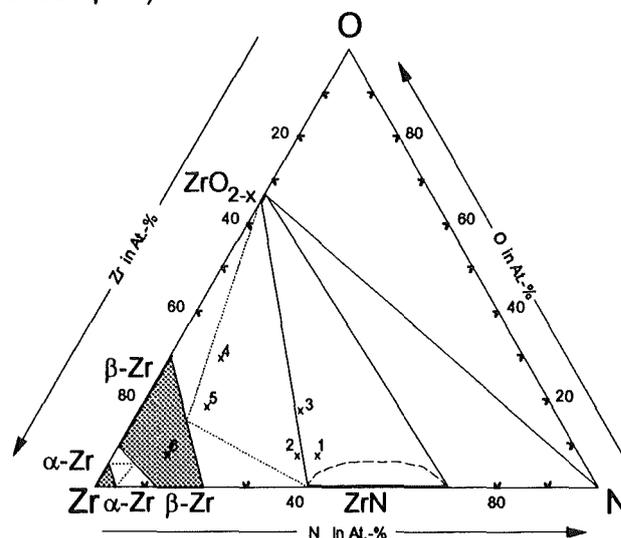


Abb. 6-84: Isothermer Schnitt des Systems Zr-O-N bei 1573 K (berechnet und experimentell überprüft)

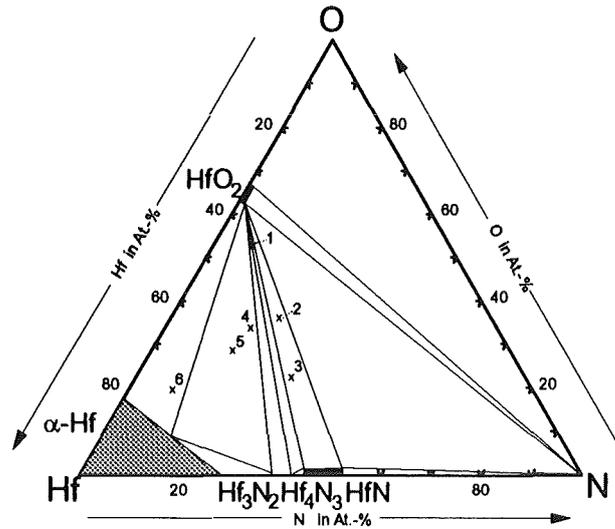


Abb. 6-85: Isothermer Schnitt des Systems Hf-O-N bei 1573 K und 0,1 MPa (berechnet und experimentell überprüft)

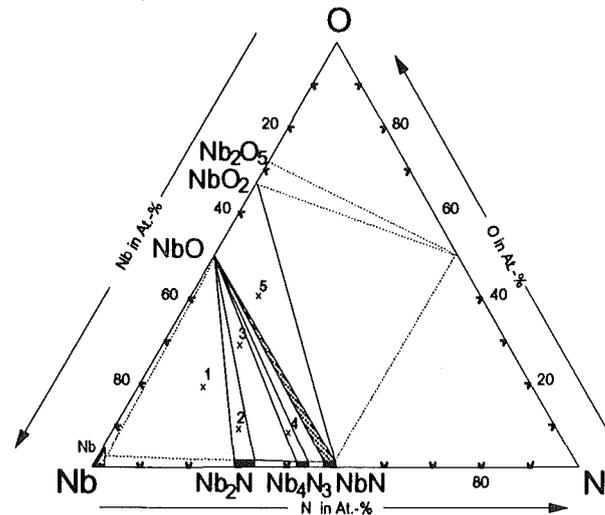


Abb. 6-86: Isothermer Schnitt im System Nb-N-O bei 1573 K und 0,1 MPa (berechnet und experimentell überprüft)

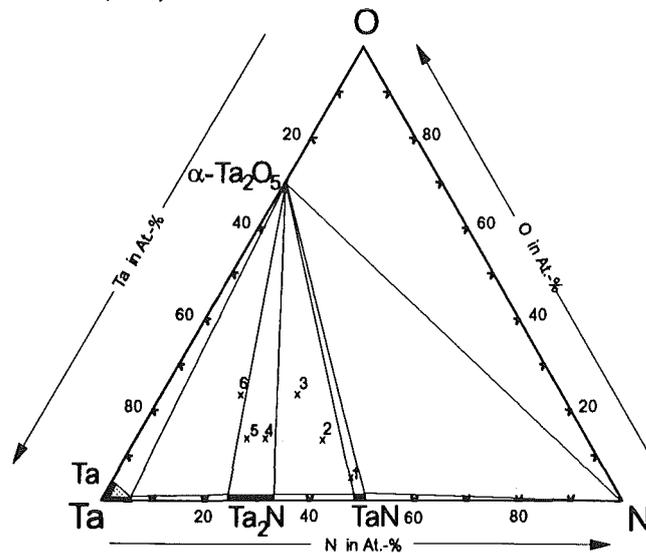


Abb. 6-87: Isothermer Schnitt im System Ta-O-N bei 1573 K und 0,1 MPa (berechnet und experimentell überprüft)

7. Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde der Aufbau von Metall/Nichtmetall-Vielstoffsystemen untersucht. Die Ergebnisse aus Literatursauswertung, Berechnung und experimenteller Untersuchung werden im folgenden diskutiert. Eine besondere Rolle spielt hierbei die Bedeutung der untersuchten Systeme im Hinblick auf einen praxisnahen Einsatz bei der Herstellung von kompakten Werkstoffen und Schichten. Die folgende Diskussion soll insgesamt dazu dienen, die wesentlichen neuen Aspekte dieser Arbeit zu verdeutlichen und zu bewerten, um so Ansatzpunkte zur Konzipierung neuer Materialien zu liefern. Hierzu werden neben aktuellen Ergebnissen, welche den Stand der Phasendiagrammentwicklung bei den binären und ternären Systemen betreffen, auch die Zuverlässigkeit von Rechenprogrammen und Daten beurteilt sowie gleichzeitig neue Möglichkeiten der Nutzung von Phasendiagrammen aufgezeigt.

Binäre Systeme

Im Bereich der binären Systeme liegen zahlreiche Literaturinformationen über die Phasenbeziehungen vor. Diese Informationen sind als Grundlage zur Erstellung binärer Temperatur-Konzentrationsschnitte geeignet. Es zeigte sich, daß Berechnungen und experimentelle Untersuchungen im wesentlichen übereinstimmen (z.B. im System Si-C) und daß mit Hilfe weniger Eckdaten prinzipielle Vorschläge bezüglich des Aufbaus von Phasendiagrammen gemacht werden können (z.B. System Be-C). Für die genaue Darstellung von Homogenitätsbereichen in Phasendiagrammen sind Modellierungen erforderlich, die z. B. variable Nichtmetallgehalte oder Löslichkeiten in Verbindungen simulieren. Diese Modellierungen sowie die Berechnung thermodynamischer Gleichgewichte werden durch Rechenprogramme geleistet, die weiter unten im Text diskutiert werden.

Die binären Carbidsysteme sind im wesentlichen thermodynamisch ausreichend charakterisiert, d.h. die auftretenden Phasen, deren Umwandlungspunkte sowie typische technologisch bedeutsame Eigenschaften wie z.B. Schmelzpunkte sind hinreichend bekannt.

Neue Temperatur-Konzentrationsschnitte konnten für die Systeme Si-C, Be-C sowie B-C ermittelt werden. Die Zuverlässigkeit dieser Phasendiagramme ist als sehr hoch zu bewerten, da für die Berechnung kritisch ausgewählte Werte verwendet wurden, die auf gesicherten experimentellen Untersuchungen beruhen.

Für die binären Nitridsysteme sind zuverlässige thermodynamische Daten aus der Literatur verfügbar. Der prinzipielle Aufbau der meisten binären Nitridsysteme ist hieraus resultierend bekannt; neue Berechnungen, die im System Si-N durchgeführt wurden, stimmen mit früheren Experimenten anderer Autoren überein.

Im Bereich der binären Oxidsysteme konnten mit neu ermittelten Daten Temperatur-Konzentrationschnitte für die Systeme Ti-O und Zr-O berechnet werden. Hierzu war die Auswertung umfangreicher Literaturdaten notwendig, da insbesondere hinsichtlich der Ausdehnung von Homogenitätsbereichen zahlreiche Widersprüche vorhanden waren. Die für die Berechnung verwendeten Daten wurden in eine Datenbank (siehe Anhang) integriert und hier erstmals für den Praktiker zugänglich gemacht.

Für die binären Boridsysteme sind ausreichende thermodynamische Daten in der Literatur und in Datenbanken ("Thermo-Calc" /Jan92/) verfügbar. Die technologisch bedeutsamen Systeme Ti-B und Zr-B konnten zuverlässig berechnet und als Temperatur-Konzentrationschnitte dargestellt werden, wobei kritisch ausgewählte Daten aus der Literatur als Basis verwendet wurden.

Insgesamt ist erkennbar, daß im Bereich binärer Systeme mit Hilfe von Rechenprogrammen relativ schnell zuverlässige Ergebnisse erzielt werden können.

Ternäre Systeme

Der Aufbau der ternären Carbidsysteme konnte mit Hilfe der vielfach vorhandenen Literatur systematisch und einheitlich charakterisiert werden. Stichprobenartige Experimente in berechneten isothermen Schnitten führen hier zu belastbaren Aussagen hinsichtlich der Phasenfeldaufteilung.

Die Phasenbeziehungen in den ternären Carbidsystemen der Seltenen Erden, der Actiniden und der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe konnten in dieser Arbeit anhand von allgemeinen Bauprinzipien verdeutlicht und insgesamt kritisch betrachtet werden.

Die Frage nach der eventuellen Existenz von ternären Komplexcarbiden sowie Löslichkeitsbereichen konnte für die genannten Systemgruppen zuverlässig beantwortet werden (siehe Ergebnisse S. 87).

Für die ternären Systeme Al-Si-C, Al-Be-C sowie Si-Be-C konnten mit Hilfe von in der Literatur vorhandenen binären Randdaten isotherme Schnitte bei 1273 K berechnet werden. Hier zeigte sich, daß im Falle des Nichtvorhandenseins von ternären Phasen mit Hilfe der Extrapolation von binären Daten in das ternäre System zuverlässige isotherme Schnitte schnell berechnet werden können. Diese Vorgehensweise ist insbesondere für die Praxis der Werkstoffentwicklung von Bedeutung, da mit Hilfe dieser Methode in kurzer Zeit Aussagen über die Phasenfeldaufteilung getroffen werden können.

Der Aufbau von ternären Carbidsystemen mit Si oder Al und Seltenen Erden konnte prinzipiell geklärt werden, wobei jedoch hinsichtlich der Existenz von eventuellen ternären Phasen noch Unklarheiten bestehen.

Die Systeme Zr-Si-C sowie Cr-Si-C konnten sowohl rechnerisch als auch experimentell hinsichtlich ihres Aufbaus geklärt werden. Anhand der Ergebnisse für die genannten Systeme wird deutlich, daß wenige stichprobenartige experimentelle Untersuchungen in den zentralen Dreiphasenfeldern ausreichen, um die koexistierenden Phasen und damit die Konodenlagen zu bestimmen. Röntgenbeugungsanalysen führen hierbei im allgemeinen nicht nur zur Identifizierung der vorliegenden Phasen, sondern liefern über die eventuelle Abweichung der Gitterkonstanten vom Idealwert zusätzlich Hinweise auf Löslichkeiten und Mischbarkeiten.

Der Aufbau der ternären Nitridsysteme ist durch zahlreiche Literaturstellen belegt und kann analog zu den ternären Carbidsystemen anhand von Berechnungen mit wenigen stichprobenartigen Experimenten ermittelt werden.

Die ternären Nitridsysteme der Seltenen Erden, der Actiniden sowie der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe wurden in dieser Arbeit im Hinblick auf die Existenz ternärer Komplexphasen und Mischbarkeiten umfassend betrachtet (siehe S. 93). Der Aufbau der genannten Systeme ist im wesentlichen bekannt, und die Vielzahl der vorhandenen thermodynamischen Daten in der Literatur ist als ausreichend und abgesichert zu betrachten.

Für die Systeme Si-Al-N, Al-Be-N und Si-Be-N konnten abgesicherte isotherme Schnitte bei 1273 K und 0,1 MPa Gesamtdruck ermittelt werden, wobei im System Si-Al-N durch eine stichprobenartige experimentelle Untersuchung die Existenz ternärer Phasen im Dreiphasenfeld Si_3N_4 -AlN-Si ausgeschlossen werden konnte. Die Qualität der binären Randdaten für die genannten Systeme kann als gut bezeichnet werden; Daten für den ternären Bereich existieren bislang in der Literatur nicht. Die experimentell erhaltenen Gitterkonstanten im System Si-Al-N bestätigen, daß keine Homogenitätsbereiche oder Löslichkeiten vorliegen und liefern somit wertvolle Hinweise zur Erstellung des isothermen Schnittes.

Aus den Gruppen der ternären Nitridsysteme der Übergangsmetalle mit Silizium sowie der Seltenen Erden mit Silizium wurden zahlreiche Systeme in dieser Arbeit erstmals berechnet, wobei alle Berechnungen auf der Extrapolation von binären Randdaten in das jeweilige ternäre System beruhen und zu zuverlässigen Ergebnissen hinsichtlich der Phasenfeldaufteilung führen.

Die ternären Oxidsysteme sind im Bereich der Oxidsysteme der Seltenen Erden sowie der Actiniden bislang nur unzureichend untersucht, so daß die genauen Konodenverläufe teilweise ungeklärt sind. Offen bleibt auch die Frage nach der eventuellen Existenz von Komplexoxiden in diesen Systemgruppen. Die ternären Oxidsysteme mit Übergangsmetallen und Silizium oder Aluminium konnten sowohl rechnerisch als auch experimentell in dieser Arbeit zuverlässig charakterisiert werden.

Es zeigt sich wiederum, daß wenige stichprobenartige experimentelle Proben in den zentralen Dreiphasenfeldern ausreichen, um die Konodenlagen zu bestimmen.

Für die ternären Boridsysteme der Actiniden konnte ein Vorschlag des prinzipiellen Aufbaus von Phasendiagrammen erstellt werden; an zuverlässigen thermodynamischen Daten mangelt es in der Literatur weitgehend. Die ternären Boridsysteme der Übergangsmetalle sowie die ternären Boridsysteme mit Silizium oder Aluminium und Übergangsmetallen sind literatur- und datenmäßig derzeit ausreichend erfaßt, um zuverlässige Vorschläge hinsichtlich der Phasenfeldaufteilung zu machen.

Im Bereich der ternären Carbonitridsysteme liegen nur wenige thermodynamische Daten vor. Aufgrund des ähnlichen Aufbaus von Carbiden und Nitriden können weitreichende Mischbarkeiten der isotypen Verbindungen als gesichert angenommen werden

Die binären Randdaten für das System Al-C-N wurden als Basis für die Berechnung eines isothermen Schnitts bei 1273 K und 0,1 MPa verwendet, der durch gezielte experimentelle Überprüfung verifiziert werden konnte. Berechnung und Experiment ergänzen sich hier zu einem einheitlichen Bild über den Phasenaufbau.

Für die ternären Carboxidsysteme stehen äußerst wenige thermodynamische Daten in der Literatur zur Verfügung. Eigene Berechnungen im Bereich der Carboxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-6. Gruppe beruhen auf kritisch ausgewählten thermodynamischen Daten für die binären Randsysteme und führen zu isothermen Schnitten, die durch gezielte Experimente teilweise verifiziert werden konnten. Die aus den Röntgenbeugungsaufnahmen ermittelten Gitterkonstanten bestätigen die Mischbarkeit von isotypen Oxiden und Carbiden.

Die ternären Borocarbide- und Boroxidsysteme sind in der Literatur sehr unzureichend hinsichtlich ihres Aufbaus charakterisiert; dementsprechend liegen auch fast keine thermodynamischen Daten für den ternären Bereich vor.

Auch für die ternären Boronitridsysteme existieren nur wenige thermodynamische Daten, so daß Berechnungen nur auf Basis der binären Randdaten vorgenommen werden können. Die Frage nach der Existenz ternärer Boronitridphasen muß in vielen Fällen noch unbeantwortet bleiben, da die Systeme experimentell noch nicht untersucht wurden.

Im Bereich der Oxinitridsysteme der Übergangsmetalle führen Berechnungen auf Basis der binären Randdaten zu einem einheitlichen Bild über den Aufbau dieser Systeme. Die berechneten isothermen Schnitte (siehe S. 137/138) konnten mit Hilfe weniger experimenteller Proben teilweise

verifiziert werden; die Grenzen der Mischkristallbereiche (z.B. im System Ti-O-N) wurden zuverlässig anhand der Gitterkonstanten bestimmt.

Rechenprogramme und Daten

Die Gegenüberstellung und Bewertung der wichtigsten derzeit verfügbaren Rechenprogramme ist eine wesentliche Grundvoraussetzung für die rechnerische Ermittlung von Phasengleichgewichten. Es hat sich gezeigt, daß nicht alle Programme gleichermaßen für den Praktiker geeignet sind, da oftmals eine lange Einarbeitungszeit und weitreichende thermodynamische Spezialkenntnisse für eine sinnvolle Anwendung der Rechenprogramme notwendig sind. Es zeigen sich in der Entwicklung von Rechenprogrammen zur Berechnung thermodynamischer Gleichgewichte prinzipiell zwei Tendenzen. Es existieren einerseits Programme, die leicht bedienbar sind und schnell zu vorläufigen Ergebnissen führen, andererseits existieren auch solche Programme, für deren Nutzung ein sehr fortgeschrittenes Wissen im thermodynamischen Bereich erforderlich ist.

Die Verwendbarkeit der Rechenergebnisse ist vor allen Dingen abhängig von der Qualität der Datensätze. Die mit dem Programm "Thermo-Calc" /Jan92/ gelieferten Datensätze sind im Bereich der Stähle auch für höherkomponentige Systeme als sehr ausgereift zu betrachten und führen zu sinnvollen Ergebnissen bei der Berechnung. Die Datenbasis für die binären Verbindungen aus den Bereichen der Carbide, Nitride, Oxide und Boride ist ebenfalls vollständig und als Grundlage für die Berechnung von binären Temperatur-Konzentrationsschnitten geeignet. Im Bereich der ternären Systeme existieren innerhalb der in "Thermo-Calc" /Jan92/ integrierten Datenbanken große Lücken, so daß die Berechnung vieler ternärer Systeme nur mit zusätzlichen Informationen über Löslichkeiten und Stabilitätsdaten für die ternären Phasen möglich ist. Es war daher notwendig, neue Daten für die Stabilitätsbereiche von über 60 ternären Phasen abzuschätzen, um die entsprechenden ternären Systeme exakt berechnen zu können.

Für das System Ti-Zr-C-B-N-O konnte eine eigene, neue Datenbank ermittelt werden, die wichtige und zuverlässige Informationen über die Wechselwirkungen der in diesem System auftretenden Phasen beinhaltet. Insbesondere im technologisch bedeutsamen Teilsystem Ti-B-C-N existieren Werkstoffzusammensetzungen, die bei einer weiterführenden Übertragung der Gleichgewichtsberechnung auf metastabile Zustände zu neuen Konzeptionen bei der Schichtherstellung führen können.

Es hat sich gezeigt, daß es möglich ist, nach kritischer Prüfung die vorhandenen binären Randdaten zu verwenden, um ternäre Systeme zu berechnen. Hierzu sind jedoch Informationen über die Existenz von ternären Phasen erforderlich. Falls ternäre Phasen vorhanden sind, sind keine Absolutwerte der freien Enthalpien für diese Phasen notwendig, sondern es reicht aus, den

Datenbereich einzugrenzen. Mit dieser Methode lassen sich zuverlässige Vorschläge für isotherme Schnitte berechnen.

Berechnungen lassen sich unter gewissen Voraussetzungen vereinfachen, indem man z.B. Randlöslichkeiten ausschließt oder vernachlässigt. Auf diese Art erhält man dann die prinzipielle Phasenfeldaufteilung, die Ergebnisse sind jedoch für Systeme mit ausgeprägten Randlöslichkeiten oder Stöchiometriebreiten nicht zu verwenden. Hier ist es notwendig, bei der Berechnung zusätzliche Parameter einzuführen, die über Modelle die gegenseitige Löslichkeit von Phasen simulieren. Im Bereich der Beschreibung von Löslichkeiten und Mischbarkeitsbereichen ist die Datenbasis der in "Thermo-Calc" /Jan92/ integrierten Datenbanken insbesondere bei höherkomponentigen Systemen unvollständig.

Durch Rechenprogramme können sinnvolle Vorschläge für Phasendiagramme erstellt werden. Zusätzlich wird die Zeit, die normalerweise für experimentelle Untersuchungen notwendig ist, deutlich verkürzt. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß zumindest stichprobenartig durchgeführte experimentelle Untersuchungen notwendig sind, um zuverlässige Aussagen über die Phasenverhältnisse in einem System treffen zu können.

Experimente

Es reichen meist wenige experimentelle Proben in den zentralen Phasenfeldern aus, um Aussagen über die Phasenverhältnisse treffen zu können. Da sich bei isothermen Schnitten ohne ternäre Phasen die Konoden nicht kreuzen dürfen, lassen sich instabile Konoden oft mit einer gezielten experimentellen Probe ausschließen. Auch eventuelle neue ternäre Phasen können mit Hilfe dieses Verfahrens entdeckt und charakterisiert werden. Es handelt sich also um eine einfach durchzuführende, effiziente Methode zur experimentellen Ermittlung von Phasendiagrammen.

Ein Problem bei der experimentellen Ermittlung von Phasendiagrammen ist der Umgebungsdruck, dem vor allem dann Beachtung geschenkt werden muß, wenn die Probe gasförmige Komponenten enthält. In der Heißpreßmatrize sind die Proben aufgrund des graphitischen Umgebungsmaterials in einer stark reduzierenden Atmosphäre untergebracht, so daß eine Oxidation durch das Matritzenmaterial verhindert werden kann. Eine anschließende Wärmebehandlung unter Argon-Schutzgas verhindert unerwünschte Reaktionen der Probe mit dem sie umgebenden Gas. Es ist zu beachten, daß die Phasengleichgewichte teilweise sehr empfindlich auf Veränderungen des Umgebungsdruckes reagieren. Hier sind vor allen Dingen die Systeme mit Gasphasen betroffen.

Unklar ist häufig, ob nach einer durchgeführten Wärmebehandlung die Probe das Gleichgewicht schon erreicht hat oder sich noch in einem metastabilen Zustand befindet. Als Kriterien für die Einstellung des Phasengleichgewichtes ist hier vor allem die Anzahl der Phasen (Phasenregel muß

stimmen) zu nennen. Proben, die nach Überprüfung der Phasenregel offensichtlich noch nicht das thermodynamische Gleichgewicht erreicht hatten, wurden daher nochmals heißgepreßt und anschließend wiederum bis zur endgültigen Einstellung des Gleichgewichts gegläht.

Von vielen Proben wurden Anschliffe hergestellt, die die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen im wesentlichen bestätigen.

Thermodynamik und technologische Eigenschaften

Zur Diskussion gestellt wurde auch häufig die Frage, ob es eine Korrelation zwischen thermodynamischen Daten und technologischen Eigenschaften von Materialien gibt. Bekannt ist derzeit, daß die technologischen Eigenschaften vom Chemismus (Bindungstyp und Kristallstruktur) sowie vom Gefüge (z.B. Porositätsgrad) abhängen. Das Gefüge wiederum läßt sich häufig gezielt einstellen durch die Kenntnis der Phasenbeziehungen in einem System.

Wichtige Informationen, die man aus Phasendiagrammen erhalten kann, sind z. B. Art und Anzahl der auftretenden Phasen sowie die Mengenanteile der einzelnen Phasen. Keine Informationen erhält man hingegen über die Verteilung der Phasen, über eventuelle Gitterstörungen (Defektgitter) und über Grenzflächen zwischen den einzelnen Phasen. Da jedoch die Kenntnis von Struktur, Bindung und Gefüge notwendig sind, um Rückschlüsse auf die mechanischen Eigenschaften eines Materials zu ziehen, stößt man hier an die Grenzen der Aussagen, die man auf der Basis von Phasendiagrammen treffen kann.

Die technologisch bedeutsamen Eigenschaften wie z.B. E-Modul, Schmelzpunkt, elektr. Leitfähigkeit, wurden daher in dieser Arbeit in tabellarischer Form im Anhang aufgelistet. Die angegebenen Werte beruhen auf umfangreichen Literaturrecherchen und kritischer Auswertung der differierenden Angaben.

Ausblick

Die Berechnung und experimentelle Untersuchung von Phasendiagrammen bietet in Zukunft noch zahlreiche Perspektiven. Wie bereits gezeigt, gibt es im Bereich der weniger komplexen ternären Systeme deutliche Informationslücken, die z.B. die ternären Systeme der Zusammensetzung Me-B-O betreffen (Me=Übergangsmetall der 4.-8. Gruppe). Die ternären Boroxidsysteme sind insbesondere bei der Wärmebeanspruchung von Metallboriden von Bedeutung, da hier in der Praxis häufig zusätzlich Sauerstoff vorliegt.

Viele Informationen aus Phasendiagrammen werden derzeit bereits industriell genutzt, so z.B. die Kenntnis der Phasenbeziehungen bei der Stahlherstellung und der Herstellung warmfester Nickelbasislegierungen. Jedoch auch für die Bereiche der Keramik (z.B. Sialon) und der Schichttechnologie stellen Phasendiagramme eine Basis dar, um Werkstoffe herzustellen und zu optimieren.

Die Untersuchung von höherkomponentigeren (4 und mehr Komponenten) Systemen bietet derzeit aufgrund mangelnder Informationen im thermodynamischen Bereich noch weite Betätigungsfelder. Ein zur Zeit laufendes Projekt /Hol93/ ist die Übertragung der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse auf metastabile Gleichgewichtszustände. Man geht davon aus, daß Verbindungen nicht nur in den für sie typischen bekannten Strukturen vorkommen, sondern auch metastabil in Fremdstrukturen existieren. Diese Phasenstabilitäten lassen sich abschätzen und somit kann ein metastabiles Gleichgewicht berechnet werden. Hier spielt die Vorhersage der Zusammensetzung von metastabilen Phasen für die Herstellung von Schichten mit dem PVD-Verfahren (PVD: Physical Vapour Deposition) eine entscheidende Rolle. Die Übertragung von Informationen aus stabilen Systemen auf in der Praxis häufig auftretende metastabile Zustände stellt für die Zukunft der Werkstofftechnologie ein großes Potential an Entwicklungsmöglichkeiten dar.

8. Literaturverzeichnis

- /Abo81/ J.A. Aboaf, E. Klokholm, T.R. McGuire: The Influence of Boron and Titanium in Amorphous Magnetic Films. *IEEE Trans. Magn.* No.6 (1981) 3068.
- /Abr86/ J.P. Abriata, J. Garcés, R. Versaci: The O-Zr (Oxygen-Zirconium) System. *Bull. Alloy Phase Diagr.* Vol. 7 No. 2 (1986) 116.
- /Ack77/ R.J. Ackermann, S.P. Garg, E.G. Rauh: High-Temperature Phase Diagram for the System Zr-O. *J. Am. Cer. Soc.* Vol. 60 (1977) 341.
- /Ada86/ P. Adam: Wärmedämmschichten für thermische Maschinen. *VDI-Berichte Nr. 624*, VDI-Verlag Düsseldorf (1986) 241.
- /Age71/ N.V. Ageev, O.S. Ivanov: Phase Diagrams of Metallic Systems. *Nauka*, Moskau, 1971.
- /Age88/ Y.A. Ageyev, Y.A. Danilovich, S.A. Archugov et al.: Investigation of Silicon Carbide Formation. *Sov. Mat. Sci. Rev.* 2 (1988) 123.
- /Agr79/ J. Agren: A Thermodynamic Analysis of the Fe-C and Fe-N Phase Diagrams. *Met. Trans. A* Vol. 10 A (1979) 1847.
- /Ake79/ L. Akesson: Thermodynamic and Sintering Studies in the Co-W-C System. *Thermochimica Acta* 29 (1979) 327.
- /Aki91/ Y. Akimune, N. Hirosaki, T. Ogasawara: Mechanical properties of SiC-particle/sialon composites. *J. Mat. Sci. Let.* 10 (1991) 223.
- /Aks75/ I.A. Aksay, J.A. Pask: Stable and Metastable Equilibria in the System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. *J. Am. Cer. Soc.* Vol. 58 (1975) 507.
- /Aks90/ L.G. Akselrud: Crystal Structure of $\text{Th}_2\text{Ru}_6\text{C}_5$. *Sov. Phys. Cryst.* 35 (1990) 120.
- /Ald93/ F. Aldinger, H.J. Seifert: Konstitution als Schlüssel zur Werkstoffentwicklung. *Z. Metallkd.* 84 (1993), 1-10.
- /Ale91/ Z.M. Alekseeva: Phase Equilibria in the U-Ru-C System. *Russian Met.* Jan.-Feb. 1991, Vol. 1 (1991) 219.
- /Ale92a/ Z.M. Alekseeva: Phase Equilibria in the U-Si-C System. *J. Nucl. Mat.* 186 (3) (1992) 294.
- /Ali70/ A.P. Alisova, P.B. Budberg: Constitutional Diagrams of Metal Systems. *NTIS document AD 746792*, 1970.
- /Alp70/ A.M. Alper: Phase Diagrams, Materials Science and Technology. *Academic Press*, New York, 1970.
- /Alt84/ C.J. Altstetter: Metal-Oxygen Systems. *Bull. Alloy Phase Diagr.* Vol. 5 No. 6 (1984) 543.
- /Aly89/ S.I. Alyamovskii, L.D. Miroshnikova, V.A. Perelyaev et al.: Phase transformations in the NbO-TaO, $\text{NbO}_2\text{-TaO}_2$ and NbO-ZrO partial systems under high pressure, high temperature conditions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 34 No.5 (1989) 721.
- /And87/ J.-O. Andersson: Thermodynamic Properties of Cr-C. *Calphad* Vol. 11 No.2 (1987).
- /And88/ J.-O. Andersson: Thermodynamic Properties of Mo-C. *Calphad* Vol. 12 No. 1 (1988) 1-8.
- /And91/ R.A. Andrievski, B.U. Asanov: Temperature dependence of the Young's modulus of the composite $\text{TiB}_2\text{-Fe}$. *J. Mat. Sci. Let.* 10 (1991) 147.

- /Ans78/ I. Ansara: Thermodynamic Calculation of the C-Cr-Ni-Nb System. *Calphad VII*, 10.-13.4.78, Stuttgart, Proceedings S.74.
- /Ans87/ I. Ansara, B. Sundman: The Scientific Group Thermodata Europe. Published in : Computer Hand. and Dissemin. of Data, P.S. Glaeser (Hrsg.), *Elsevier Science Publishers*, Amsterdam, CODATA (1987) 154.
- /Ant85/ C. Antonione, G. Riontino, G. Venturello: Effect of Transition Elements on Thermal Stability of Fe-B Metallic Glasses. *Mat. Chem. Phys.* 12 (1985) 199.
- /Ara88/ H. Arashi, O. Shimomura, T.Yagi et al.: P-T Diagram of ZrO₂. *Advances in Ceramics Vol.24: Science and Technology of Zirconia III* (1988) 493.
- /Arb75/ M.P. Arbuzov, B.V. Khaenko, O.A. Frenkel: X-Ray Diffraction Investigation of the Phases in the System V-N. *Inorg. Mat.* Vol.11 No.1 (1975) 196.
- /Ark78/ V.I. Arkhanov: Aspects of the distribution of Elements oin the Tungsten-ZrC Eutectic. *Fiz. Met. Metalloved.* 46 (1978) 63.
- /Arm81/ B. Armas, G. Male, D. Salanoubat: Determination of the Boron-Rich Side of the B-Si Phase Diagram. *J. Less-Common Metals* Vol.82 (1981) 245.
- /Art79/ L.V. Artyukh, T.Y. Velikanova, V.N. Eremenko: Physicochemical Interaction of Tungsten Carbides with Hafnium Carbide. *Inorg. Mat.* Vol.15 No.1 (1979) 497.
- /Asm91/ ASM: Atlas of Crystal Structure Types for Intermetallic Phases. ASM, Materials Park, Ohio USA (1991).
- /Asm92/ ASM: ASM Handbook, Vol.3: Alloy Phase Diagrams (Phase Diagrams Chosen by Experts for Their Importance). ASM, Materials Park, Ohio USA (1992).
- /Ays90/ M.A. Aysawy, A. Szasz, J. Kojnok et al.: On the Metastable States of Amorphous Fe-B Alloys. *Periodica Polytechnica Chem. Eng.* 34 (1990) 149.
- /Bac90/ T. Bacci, G. Pradelli, B. Tesi et al.: Surface engineering and chemical characterization in ion-nitrided Titanium. *J. Mat. Sci.* 25 (1990) 4309.
- /Bad81/ A.R. Badzian: Cubic Boron Nitride-Diamond Mixed Crystals. *Mat. Res. Bull.* Vol.16 (1981) 1385.
- /Bad88/ I. Bader, E. Berecz: Measurement of the Al₂O₃-Content in Cryolitic Melt. *Acta Technica Acad. Sci. Hungria* 101 No.2 (1988) 113.
- /Bad90/ P. Badziag, W.S. Verwoerd, W.P. Ellis et al.: Nanometre-sized diamonds are more stable than graphite. *Nature* 343 (1990) 244.
- /Bai72/ Baikov Institute: Diagrams of Ternary Metallic Systems. *Institute of Metallurgy, Baikov Institute*, Moskau, 1972.
- /Bal74/ C.W. Bale, A.D. Pelton: Modelling of solutions. *Metall. Trans.* 5 (1974) 2323.
- /Bal85/ K. Balasubramanian, J.S. Kirkaldy: Thermodynamics of Fe-Ti-C and Fe-Nb-C. Adv. in Phase Transitions. Ed. J.D. Embury, *Pergamon Press* (1985) 37.
- /Bal89/ B. Balasubramanian, J.S. Kirkaldy: Experimental Investigation of the Thermodynamics of Fe-Nb-N Austenite and Nonstoichiometric Niobium Nitride. *Canadian Metallurgical Quarterly* 28 No.4 (1989) 301.

- /Ban82/ S. Banon, C. Chatillon, M. Allibert: High Temperature Mass Spectrometric Study of Thermodynamic Activities. *High Temperature Science* 15 (1982) 105.
- /Bao91/ S. Bao-Gen, Z. Jun-Xian, J. Lin-Yuan et al.: Hard Magnetic Properties of Rapidly Quenched Alloys. *J. Less-Common Met.* 167 (1991) 339.
- /Bar78/ O.M. Barabash, A.K. Shurin: Phase Equilibria in Ternary Molybdenum-Nitrogen Alloys. *Izvest. Nauk SSSR Met.* 4 (1978) 243.
- /Bar90/ O.M. Barabash, R.V. Gorskaya, T.N. Legkaya: Phase Equilibrium in Alloys of Nickel with Molybdenum and Carbon. *Izv. Akad. Nauk SSSR Met.* 1 (1990) 82.
- /Bar73/ I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski: Thermodynamic Properties of Inorganic Substances. *Springer-Verlag*, New York, 1973.
- /Bar89/ I. Barin: Thermochemical Data of Pure Substances. *VCH Verlagsgesellschaft*, Weinheim, 1989.
- /Bar89a/ T.I. Barry, R.H. Davies, A.T. Dinsdale u.a.: MTDATA-Handbook: Documentation for the NPL, Metallurgical and Thermochemical Databank. *National Physical Laboratory*, Teddington UK, 1989.
- /Bar88/ J.P. Bars, E. Etchessahar, J. Debuigne: Metallurgy of the Ti-N System. *International Conf. on Titanium Sci. and Techn.* 6, Cannes, France, 6.-9.6.1988, Proceedings S. 1565.
- /Bar91/ K. Bartsch, A. Leonhardt, E. Wolf et al.: Preparation, composition and some properties of codeposited TiB₂-TiC_x-coatings. *J. Mat. Sci.* 26 (1991) 4318.
- /Bat87/ L. Battezzati, C. Antonione, G. Riontini: Kinetics of Formation and Thermal Stability of Fe-X-B Metallic Glasses. *J. Non-Crystalline Solids* 89 (1987) 114.
- /Bat88/ G.I. Batalin, T.N. Zinevich: Thermodynamic Study of Fe-V-O Melts. *Russian J. Phys. Chem.* 62 No.2 (1988) 127.
- /Bat90/ G.I. Batalin, V.D. Kushkov, A.M. Zaslavskii et al.: Effect of Group-III Metal Oxides on the Polymorphism of TiO₂ in Vacuum Condensates. *Inorg. Mat.* 26 No.6 (1990) 1143.
- /Bau85/ J. Bauer, P. Vennegues, J.L. Vergneau: The Ternary System Holmium-Boron-Carbon. *J. Less-Common Metals* 110 (1985) 295.
- /Baz89/ J.-P. Bazin, A. Kranzmann, G. Petzow: Properties of Aluminium Nitride Doped with Lanthanum Oxide. *Euro-Ceramics* 3 (1989) 3419.
- /Bea83/ M. Beauvy: Stoichiometric Limits of Carbon-Rich Boron Carbide Phases. *J. Less-Common Metals* 90 (1983) 169.
- /Bec87/ F. Bechstedt, K. Hübner: Structural Phase Transition in SiO₂. *J. Non-Crystal Solids* 93 (1987) 125.
- /Bec89/ J.G.M. Becht, P. van der Put, J. Schoonman: CVD of Laminar Composites in the System TiN-TiB₂. *Solid State Ionics* Vol. 32/33 Part II (1989) 789.
- /Beh84/ R.G. Behrens, G.H. Rinehart: Vaporization Thermodynamics and Enthalpy of Formation of Aluminum Silicon Carbide. *J. Am. Cer. Soc.* Vol. 67 (1984) 575.
- /Beh90/ R.K. Behrens, W. Jeitschko: UW₄C₄, A Distorted Structure derived from UCr₄C₄. *J. Less-Common Metals* 160 (1990) 185.

- /Bel81/ S.T. Belov, V.V. Dobrovenskii: Contamination of Silicon with Carbon During Crystallization by Zone Melting. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 17 (1981) 521.
- /Ber87/ R. Berkane, J.C. Gachon, J. Charles, J. Hertz: A Thermodynamic Study of the Chromium-Carbon System. *Calphad* Vol. 11 No. 4 (1987) 375.
- /Bes88/ T.M. Besman: Refractory Coatings by Chemical Vapor Deposition. *Am. Cer. Soc. Meeting Ohio* (1988) Proceedings p. 164.
- /Bey84/ R. Beyers, R. Sinclair: Phase equilibria in thin-film metallizations. *J. Vac. Sci. Technol. B* 2 Vol. 4 (1984) 781.
- /Bha90/ Y.J. Bhatt, R. Venkataramani, Y.S. Saiy et al.: Phase diagram and Thermodynamic Properties of Intermediate Compounds in the Cr-C Systems. *Metals Materials and Processes* Vol.2 No.1 (1990) 49.
- /Bil91/ K. Bilba, J.P. Manaud, Y. Le Petitcorps et al.: Investigation of diffusion barriercoating on SiC. *Mat. Sci. Eng. A* 135 (1991) 141.
- /Blo83/ A. Block-Bolten: On Binary P-T Phase Diagrams. *Met. Trans. B* Vol. 14B (1983) 231.
- /Blo91/ M.K Blomberg, M.J. Merisalo: Single-Crystal X-Ray Diffraction Study on $Ce_{1-x}La_xB_6$ Solid Solution. *J. Less-Common Metals* Vol. 168 (1991) 313-319.
- /Bol67/ A.S. Bolgar: Thermodynamic Properties of Zirconium and Hafnium Carbides. *Sov. Powder Met.* No. 1 Vol. 49 (1967) 31.
- /Bol76/ A.S. Bolgar, V.F. Litvinenko, L.A. Kizhikina et al.: High-Temperature Thermodynamic Characteristics of ZrN. *Poroshk. Metall.* 11 (1976) 48.
- /Bor34/ G. Borélius: Über das physikalische Verhalten von Lösungen. *Ann. Physik, Serie 5*, 20, (1934) 57.
- /Bor79/ A.L. Borisova: Reactions in the Cr-SiC System under Conditions of Ordinary and Plasma Heating. *Sov. Pow. Metall. Met. Ceram.* 18, No.10 (1979) 722.
- /Bor81/ K. Borowiec, T. Rosenqvist: Phase Relations and Oxidation Studies in the System Fe-Fe₂O₃-TiO₂. *Scand. J. Met.* 10 (1981) 217.
- /Bor84/ A.L. Borisova, Y.S. Borisov, L.K. Shvedova: Reactions in Powder Ti-BN Composites. *Sov. Pow. Met.* Vol.23 No.1 (1984) 273.
- /Bou79/ M. Bouchacourt, F. Thevenot: The Melting of Boron Carbide and the Homogeneity Range of the Boron Carbide Phase. *J. Less-Common Metals* 67 (1979) 327.
- /Bou91/ E. Bouzy, G. le Caer, E. Bauer-Grosse: New metastable carbides produced by crystallization of amorphous Cr-C alloys. *Mat. Sci. Eng. A* 133 (1991) 640.
- /Bra81/ H. Brandis, H. Preisendanz, P. Schüler: Untersuchungen über den Einfluß der Legierungselemente Titan, Vanadin und Niob. *Thyssen Edelstahl: Techn. Berichte* 7 No.1 (1981) 92.
- /Bra91/ E. Brandstetter, C. Mitterer, R. Ebner: A Transmission Electron Microscopy Study on Sputtered Zr-B and Zr-B-N Films. *Thin Solid Films* 201 (1991) 123.
- /Bro74a/ R.C. Brown, N.J. Clark: The Cerium-Nitrogen-Oxygen System. *Mat. Res. Bull.* Vol.9 No.7 (1974) 1007.

- /Bro74b/ R.C. Brown, N.J. Clark: The rare earth oxynitrides Ln-N-O. *J. Inorg. Nuclear Chem.* Vol. 36 No.10 (1974) 2287.
- /Bro74c/ R.C. Brown, N.J. Clark: The cerium-nitrogen-oxygen system. *J. Inorg. Nucl. Chem.* Vol. 36 No.8 (1974) 1777.
- /Bro91/ P.M. Bronsveld, P. Bruinsma, J.Th. De Hosson: Microstructural analysis of hot isostatically pressed Al-SiC. *Mat. Sci. Eng. A* 134 (1991) 77.
- /Bru83/ M.J. Bruno: Production of Aluminum-Silicon Alloy and Ferosilicon. *Technical Report* Aluminum Co of America No. DE 83009361 (1983).
- /Buh91/ H. Buhr, G. Müller, H. Wiggers et al.: Phase Composition, Oxygen Content and Thermal Conductivity of AlN (Y₂O₃) Ceramics. *J. Am. Cer. Soc.* 74 No.4 (1991) 718.
- /Buk86/ O.I. Bukhteroyarov, B.M. Lepiaskikh, S.P. Kurlov et al.: Use of the Molecular-statistical Method for the Thermodynamic Analysis of the Feo-SiO₂ System. *Russ. J. Inorg. Chem.* 31 (1986) 10.
- /Bun63/ F.P. Bundy, R.H. Wentorf: Direct Transformation of Hexagonal Boron Nitride to Denser Forms. *J. Chem. Phys.* 38 No.5 (1963) 1144.
- /Bur84/ A. Burdese, D. Firrao, M. Rosso: On the manganese-nitrogen system. *Metallurgical Science and Techn.* Vol. 2 (1984) 43-47.
- /Bur73/ B.P. Burglev: Phase Diagram of Tc-C and Component Activities in the System. *Izv. Akad. Nauk SSSR Met.* 3 (1985) 217.
- /Bur85/ G.S. Burkhanov: The Crystallization of Transition-Metal Carbides and Borides from their Melts. *Mendeleev chemistry journal*, New York, Vol. 30 No. 6 (1985) 5.
- /But85/ A.K. Butylenko, I. Yu. Ignateva: The Meltability Diagram of the Mn-C. *Izv. Akad. Nauk SSSR Met.* 3 (1985) 221.
- /Cal91/ A. Calka, A.P. Padlinski, R.A. Shanks et al.: Formation of titanium silicides by mechanical alloying. *J. Mat. Sci.* 10 (1991) 734.
- /Cam88/ G. Cam, H.M. Flower, D.R.F. West: The Alloying of Titanium Aluminides with Carbon. *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys Symposium*, Boston USA 29.11-1.12.88, Proceedings p. 663.
- /Cam77/ W.E. Cameron: Mullite; A Substituted Alumina. *Amer. Min.* Vol. 62 (1977) 747.
- /Cao85/ G.Z. Cao: Phase Equilibrium Studies in Si₂N₂O-containing Systems. *Int. J. High Techn. Cer.* 1 (1985) 119.
- /Cao89/ G.-Z. Cao, Z.-K. Huang, D.-S. Yan: Phase Relationships in the Si₃N₄-Y₂O₃-La₂O₃ System. *Sci. in China A* 32 No.1 (1989) 429.
- /Car85/ O.N. Carlson, A.H. Ghaneya, J.F. Smith: The C-V System. *Bull. Alloy Phase Diagrams* Vol. 6 No. 2 (1985) 115.
- /Car86/ O.N. Carlson, J.F. Smith, R.H. Nafziger: The Vanadium-Nitrogen System: A Review. *Met. Trans. A* Vol. 17A (1986) 1647.
- /Car90/ O.N. Carlson: The N-Si (Nitrogen-Silicon) System. *Bull. Alloy Phase Diagrams* Vol.11 No.6 (1990) 569.

- /Car90a/ R.D. Carnahan, R.F. Decker, N. Bradley et al.: New Manufacturing Process for Metal Matrix Composite Synthesis. *Fabrications of particulates reinforced metal composites*. Ed. J. Masounave, F.G. Hamel, Montreal (1990) 101.
- /Cha84/ N.F. Chaban: Ternary Systems Gd-(V,Nb)-B. *Poroshkovaya Metallurgiya* No.10 (1984) 68.
- /Cha67/ L.L.Y. Chang, M.G. Scroger, B. Phillips: Condensed Phase Relations in the Systems ZrO_2 - WO_2 - WO_3 . *J. Am. Cer. Soc.* Vol. 50 No. 4 (1967) 211.
- /Cha85/ M.W. Chase, C.A. Davies, J.R. Downey et al.: JANAF Thermo-chemical tables. 3rd edition, ASM, 1985.
- /Cha86/ C. Chatfield: The gamma/WC solubility boundary in the quaternary TiC-NbC-TaC-WC system at 1723 K. *J. Mat. Sci.* 21 (1986) 577.
- /Cha83/ G. Chattopadhyay, H. Kleykamp: Phase Equilibria and Thermodynamic Studies in the Titanium-Nickel and Titanium-Nickel-Oxygen-Systems. *Z. Metallkde.* Heft 3 (1983) 182.
- /Che71/ V.Ya. Chekhovskoy: Enthalpy and Thermodynamic Properties of SiC at Temperatures up to 2900 K. *J. Chem. Thermodynamics* 3 (1971) 289.
- /Che87/ G. Che, B. Shen, J. Zhao et al.: Effect of Composition on Crystallization Temperature of Iron-Base Amorphous Alloys. *Acta Physica Sinica* 36 (1987) 483.
- /Che91/ L.Cheng, A. Böttger, E.J. Mittemeijer: The Tempering of FeNiN Matensite. *Met. Trans.* 22A (1991) 1945.
- /Cho78/ U.V. Choudary, Y.A. Chang: Gibbs Energies of Formation of Mn_3C , $M(Fe,Mn)_3C$ and $Mn_{23}C_6$. *Calphad* Vol.2 No.2 (1978) 169.
- /Cho82/ S.-A. Cho, C.E. Léon-Sucre: Analytical Phase Diagram Calculation of the System MnO-NiO. *J. Am.Cer. Soc.* Vol.65 (1982) 307.
- /Cho90/ S.K. Choi, M. Chandrasekaran, M.J. Brabers: Interaction between titanium and SiC. *J. Mat. Scie.* 25 (1990) 1957.
- /Cho91/ W.J. Choyke, G. Pensl: Siliziumcarbide - Halbleiter für die neunziger Jahre. *Phys. Bl.* 47 Nr.3 (1991) 212.
- /Cho91a/ T.C. Chou, A. Joshi, J. Wadsworth: High Temperature Interfacial Reactions of SiC with Metals. *J. Vac. Sci. Tech.* No.3 (1991) 1525.
- /Chr91/ A. Chrysanthou, P. Grievson: The observation of metastable molybdenum carbides. *J. Mat. Sci. Let.* 10 (1991) 145.
- /Chu81/ V.D. Chupov, V.I. Unrod, S.S. Ordanyan: Reactions in the TiN-TiB₂ System. *Sov. Pow. Met.* Vol.20 No.1 217 (1981) 49.
- /Cla90/ T.J. Clark, R.C. DeVries: Superabrasives and Ultrahard Tool Materials. *Metals Handbook*, 10th edition, Materials Park Ohio (1990) 1008.
- /Coc84/ G. Cocco, S. Enzo, C. Antonione et al.: SAXS Study of the Structure of Amorphous $Fe_{75}TM_5B_{20}$. *Sol. State Comm.* 51 No.10 (1984) 777.
- /Col91/ M. Cole, K.P.J. O'Reilly, M. Redington et al.: EXAFS study of a hot-pressed α' -sialon ceramic containing erbium as the modifying cation. *J. Mat. Sci.* 26 (1991) 4813.

- /Col91a/ R.G. Colfeters, Z. Nava: High-Temperature Thermodynamic Properties of the Vanadium Carbides V_2C and $VC_{0,73}$ Determined Using a Galvanic Cell Technique. *Met. Trans. B* (1991) 661.
- /Cop77/ E.C. Copleston, M.Y.C. Simons, D. Barham: An Investigation of the System V_2O_5 - Cr_2O_3 . *Trans. J. Brit. Cer. Soc.* Vol.76 (1977) 68.
- /Cor75/ A.J. Cornish: The influence of B on the mechanism of grain refinement in dilute Al-Ti alloys. *Metal. Sci.* (1975) 477.
- /Cor83/ N.D. Corbin, T.M. Resetar, J.W. McCauley: SHS Self Sintering Materilas in the Titanium-Boron-Carbon System. *Innovations in Materials Processing*, Lake Luzern USA 1-5 Aug. 1983, Proceedings S. 337.
- /Cor85/ G.S. Corman, V.S. Stubican: Phase Equilibria and Ionic Conductivity in the System ZrO_2 - Yb_2O_3 - Y_2O_3 . *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) 174.
- /Cor89/ E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konogs, E.F. Westrum: The Thermodynamical and Thermochemical Properties of RuO_2 . *J. Phys. Chem. Sol.* Vol. 50 (1989) 429.
- /Coo90/ L.P. Cook: Phase Equilibria of Alumina. *Alumina Chemicals*, edited by L.D. Hart, Westerville, Ohio USA (1990) 49
- /Cou85/ J.P. Coutures: The Al_2O_3 - Nd_2O_3 Phase Diagram. *J. Am. Cer. Soc.* Vol.68 (1985) 105.
- /Cou87/ J.P. Coutures, J. Coutures: The System HfO_2 - TiO_2 . *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 70 No. 6 (1987) 383.
- /Cox92/ P.A. Cox: Transition Metal Oxides. *Clarendon Press*, Oxford (1992).
- /Cut78/ I.B. Cutler, P.D. Miller, W. Rafaniello et al.: New Materials in the Si-C-Al-O-N and Related Systems. *Nature* 275 No.5679 (1978) 434.
- /Cza77/ J. Czaikowski: Weglik cyrkonu jako material wysokoogniotrwaly. *Szlo i ceramika*, Warszawa 28 No. 1 (1977) 21.
- /Dal84/ S. Dallaire, B. Champagne: Plasma Spray Synthesis of TiB_2 -Fe Coatings. *Thin Solid Films* 118 (1984) 477.
- /Dan85/ V.M. Danilenko, T. Ya. Velikanova, A.A. Rubashevskii: Calculation of the Liquidus of the Mo-C System. *Poroshkovaya Metallurgiya* No. 4 (1985) 268.
- /Dan68/ I.N. Danisina: The System Zr-N-C. *Zurnal prikladnoj chimii Moskva* 3 (1968) 492.
- /Das86/ R.C. Das, R. Jha, T. Mukherjee: The Carbon-Iron-Niobium System. *J. Alloy Phase Diagrams* Vol. 2 No.2 (1986) 131.
- /Dav89/ R.H. Davies, A.T. Dinsdale, T.G. Chart u.a.: Application of MTDATA to the Modelling of Multicomponent Equilibria. *High Temp.Sci.* 26, (1990), 251-262.
- /Daw77/ W.M. Dawson, F.R. Sale: Enthalpies of Formation of Chromium Carbides. *Met. Trans. A* Vol. 8A (1977) 15.
- /Daw80/ W.M Dawson, F.R. Sale: Enthalpy of Formation of Manganese Carbide. *Met. Trans. A* Vol. 11 A (1980) 1849.

- /Dec90/ J.A. Decock, Y.A. Chang, M.-X. Zhang et al.: Stability and Reactions at Composite Interfaces of Titanium Aluminides with Potential Fiber Materials. *Materials Research Symp. Proceedings*, Pittsburgh, USA 27.-29.11.1989, S. 173-178.
- /Deh91/ W. Dehuang, G. Liang: An Aluminium Oxynitride Film. *Thin Solid Films* 198 (1991) 207.
- /Dek75/ E.H.L.J. Dekker, G.D. Rieck: Revised Phase Diagram and X-Ray Data of the $Mn_3O_4-Al_2O_3$ System in Air. *Z. anorg. allg. Chem.* 415 (1975) 69.
- /Dek90/ V.M. Dekanenko: Phase Equilibria at the Cross Section NbO-TiO of the System Nb-Ti-O. *Inorg. Mat.* 26 No.1 (1990) 85.
- /Dev72/ R.C. DeVries: Cubic Boron Nitride: Handbook of Properties, Corporate Research and Development Distribution. *Elsevier* N.Y., USA, (1972) 17.
- /Din86/ K. Dini, R.A. Dunlap, P. Hargraves: Preparation and crystallization of chromium-based amorphous alloys. *J. Mat. Sci.* 21 (1986) 1037.
- /Dmi80/ G.P. Dmitrieva, A.K. Shurin: Constitution Diagram of the Quasiternary System Fe-VC-NbC. *Sov. Pow. Met. Cer.* 19 No.1 (1980) 699.
- /Dmi84/ G.P. Dmitrieva, N.A. Razumova, A.K. Shurin: Phase Equilibria in Alloys of the Ni-HfC-Mo₂C System. *Sov. Pow. Met.* Vol.23 No.7 (1984) 259.
- /Dmi86/ G.P. Dmitrieva: Phase Equilibria in Alloys of the Ni-TiC-MeC Systems. *Izv. Akad. Nauk SSSR* No.1 (1986) 210.
- /Dmi89/ G.P. Dmitrieva, Z.B. Krasnokutskaya, N.N. Belyavina: Phase Diagram of the Co-VC-NbC System. *Sov. Pow. Met.* Vol.28 (1989) 233.
- /Dok67/ I.V. Dokukina, A.A. Kalinina, M.I. Sokhor et al.: Chemical Compounds in the System Boron-Carbon. *Inorg. Mat.* 3 (1967) 554.
- /Dör82/ P. Dörner: Konstitutionsuntersuchungen an Hochtemperaturkeramiken des Systems B-Al-C-Si-N-O mit Hilfe thermodynamischer Berechnungen. *Dissertation Uni Stuttgart*, 1982.
- /Dre91/ A. Drescher, W. Gruner, U. Tischler: The Influence of Structural Change in Fe-B and Fe-B-Si Alloys During the Amorphous-Crystalline Transition on Electrochemical Parameters. *Z. Metallkde.* 82 (1991) 387.
- /Du89/ Du Sichen, S. Seetharaman, L.I. Staffansson: Standard Gibbs Energies of Formation of the Carbides of Chromium. *Met. Trans. B* Vol. 20 B (1989) 911.
- /Du90/ Du Sichen: Standard Gibbs Energies of Formation of the Carbides of Vanadium by Emf Measurements. *Met. Trans. B* Vol. 21 B (1990) 313.
- /Du91/ Y. Du, Z. Jin, P. Huang: Thermodynamic Assessment of the $ZrO_2-YO_{1,5}$ System. *J. Am. Cer. Soc.* 74 (1991) 1569.
- /Du91a/ H. Du, M. Hillert: An Assessment of the Fe-C-N System. *Z. Metallkde.* 82 No.4 (1991) 310.
- /Dud91/ W. Dudek, J.Gwiazda, E. Marianska: Magnetic Moment, Curie Temperature and Crystallization Temperature of Amorphous Alloys of the Type Fe-TM-B. *J. Magnetism and Magnetic Mat.* 94 (1991) 243.

- /Dug91/ O. Duigne, S. Prouhet, A. Guette: On a thermodynamic approach to the chemical phenomena involved in the formation of a BN interphase. *J. Alloys Comp.* 176 No.2 (1991) 187.
- /Dun91/ S.D. Dunmead, Z.A. Munur, J.B. Holt et al.: Simultaneous synthesis and densification of TiC/Ni-Al composites. *J. Mat. Sci.* 26 (1991) 2410.
- /Dur75/ P. Duran: Phase Relationships in the Systems $\text{HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ and $\text{HfO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$. *Ceramurgia International* Vol.1 No.1 (1975) 10.
- /Dur79/ P. Duran: The System Hafnia-Samarium. *J. Am. Cer. Soc.* Vol.62 (1979) 9.
- /Dut88/ S. Dutta: High Strength Silicon Carbides by Hot Isostatic Pressing. *Proceedings of Third Int. Symp Cer. Mat. Comp. Eng.*, Las Vegas (1988) 683.
- /Dzh90/ D.S. Dzhobava, G.I. Kalandadze: Chemical Activity of Elemental Boron. *Inorg. Mat.* 26 No.10 (1990) 1788.
- /Ede90/ F. Edelman, E.Y. Gutmanas, R. Brener: Solid state reactions and diffusion processes in metal- Si_3N_4 -Si thin film systems. *Vacuum* Vol. 41 No.4-6 (1990) 1268.
- /Ego91/ F.F. Egorov, O.V. Pshenichny, A.M. Shatokhin: Interphase Interaction in Materials of TiC-C and Ti(CN)-Cr Systems. *Poroshkovaya Met.* 4 (1991) 69.
- /Eil65/ R.P. Elliott: Constitution of Binary Alloys. First Supplement, *McGraw-Hill*, New York, 1965.
- /Elr83/ F.A. Elrefaie, W.W. Smeltzer: Thermodynamics of the System Iron-Aluminum-Oxygen between 1073 K and 1573 K. *Met. Trans. B* 14 No.1 (1983) 85.
- /Ere73/ V.N. Eremenko, V.R. Sidorko: Thermodynamic Properties of Chromium Carbides. *Sov. Powder Met.* Vol. 12 No. 1 (1973) 395.
- /Ere74/ V.N. Eremenko: The System Mo-HfC-Hf. *Metallofizika Kiev* 52 (1974) 89.
- /Ere86/ V.N. Eremenko: The System Cr-W-C. *Soc. Resp. Kyiv Seriya* 11 (1986)74.
- /Ere87/ V.N. Eremenko, T.Y. Velikanova, A.A. Bondar: Phase Diagram of the Cr-Mo-C System. *Sov. Pow. Met.* Vol.26 No.1 (1987) 409.
- /Ere89/ V.N. Eremenko: Equilibrium Diagram of Ternary Systems of Rhenium. *Poroshk. Metall.* No.10 (1989) 62.
- /Ere90/ V.N. Eremenko, T.Ya. Velikanova, A.A. Bondar: Experimental Methods and Properties of Powder Materials. *Sov. Pow. Met.* Vol. 28 No. 11 (1990) 868.
- /Eri73/ G. Eriksson, E. Rosen: The Solgasmix-Programme. *Chem. Scr.* 4 (1973), 193.
- /Eri75/ G. Eriksson: Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria. *Chem. Scr.* 8 (1975), 100.
- /Eri90/ G. Eriksson, K. Hack: ChemSage - A Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria. *Met. Trans. B*, Vol. 21B (1990), 1013.
- /Etc84/ E. Etchessahar, J.P. Bars, J. Debuigne et al.: Titanium, Science and Technology. *Proceedings of the 5th International Conference on Titanium* 10.-14.9.84 in München, DGM-Verlag.
- /Etc91/ E. Etchessahar, Y.-U. Sohn: The Ti-N System: Kinetic, Calorimetric, structural and Metallurgical Investigations of the δ' - $\text{TiN}_{0,51}$ Phase. *J. Less-Common Metals* 167 (1991) 261.

- /Ett68/ P. Ettmayer, R. Kieffer, L. Usner: Die Zustandschaubilder der Systeme VC-ZrC und VC-HfC. *Planseeberichte für Pulvermetallurgie* Bd. 16 Nr. 1 (1968) 108.
- /Ett69/ P. Ettmayer, H. Seifahrt: Über eine neue Chi-Phase im System Kobalt-Chrom-Wolfram-Kohlenstoff. *Monatshefte für Chemie* 100 (1969) 616.
- /Ett78/ P. Ettmayer, A. Vendl, E. Horvath et al.: Beitrag zur Kenntnis des Systems Chrom-Mangan-Stickstoff. *Monatshefte für Chemie* 109 (1978) 1277.
- /Ett83/ P. Ettmayer, A. Vendl: Phase Equilibria and Crystal Structures of Transition Metal Nitrides. Published in "Science of Hard Materials" edited by R.K. Viswanadham, D.J. Rowcliffe, J. Gurland, ASM Ohio, USA (1983).
- /Ett85/ P. Ettmayer, W. Hörmanseder: Phasengleichgewichte zwischen hochschmelzenden Nitriden und refraktären Bindemetallen. *11th International Plansee Seminar, Proceedings* Vol.2 (1985) 465.
- /Ett86/ P. Ettmayer: A Thermochemical Estimation of the γ - α -Solubility Line in the TiC-TaC-WC System. *Powder Met. Int.* 18 No.6 (196) 406.
- /Eva60/ P.E. Evans: The System UO_2 - ZrO_2 . *J. Amer. Cer. Soc.* Vol. 43 (1960) 443.
- /Eva76/ R.C. Evans: Einführung in die Kristallchemie. *Walter de Gruyter*, Berlin (1976).
- /Far73/ M. Farber, R.D. Srivastava: Effusion-Mass Spectrometric Study of Thermodynamic Properties of Vanadium and Vanadium Nitride. *J. Chem. Soc. Faraday Transactions I* Vol.69 No. 2 (1973) 390.
- /Fed89/ N.F. Fedorov, O.V. Melnikova, V.A. Saitykova et al.: The NbO_2 - TiO_2 System. *Russ. J. Inorg. Chem.* 34 (1989) 741.
- /Fen90/ B. Feng, D.P. Dunne, T. Chandra: The Effect of Ti and Ti-Nb Additions on γ - α Transformation in HSLA Steels. *Mat. Forum.* No.4 (1990) 264.
- /Fes71/ V.V. Fesenko, A.G. Turchanin, E.A. Guseva: Thermodynamic Properties of Titanium Carbide in the Temperature Range 0-3000 K. *Russ. J. Phys. Chem.* 45 (8), 1971, 1116.
- /Fil70/ E.S. Filippov: The System Co-V. *Izvest. vysich ucebnich met.* Moskva 9 (1970) 122.
- /Fil79/ J.-L. Filey, F. Ajersch, E.A. Dancy: Reduction Kinetics of Porous Pellets of Iron-Titanium Oxides. *Can. Met. Quart.* Vol. 18 (1979) 419.
- /Fis91/ E. Fischer, D.J. Larkin, L.V. Interrante: Fiber Coatings derived from Molecular Precursors. *MRS Bulletin* (April 1991) 59.
- /Fit90/ E. Fitzer, A. Pfeiffer: Advanced oxide composites with a SiC fibre reinforcement for high temperatures. *High Temperatures-High Pressures* 22 (1990) 359.
- /Fli91/ B.D. Flinn, F.W. Zok, F.F. Lange: Processing and properties of Al_2O_3 -Al composites. *Mat. Sci. Eng. A* 144 (1991) 153.
- /Fog80/ B. Fogarassy, B. Vasvari, I. Szabo et al.: Electrical Transport Properties Of Metallic Glasses. *Proceedings Conf. on Met. Glasses*, Budapest, Vol.1 (1980) 407.
- /Fog81/ B. Fogarassy, A. Cziraki, I. Szabo: Investigation of the Amorphous State and the Amorphous Crystalline Transformation of the Fe-TM-B System. *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*. Sendai 1 (1981) 651.

- /Fom74/ O.I. Fomichev, V.F. Katkov, A.K. Kushnareva: Investigation of Carbide Phase in Ternary Fe-B-C Alloys. *Steel in the USSR* 4 No.1 (1974) 248.
- /Fos56/ L.M. Foster, G. Long, M.S. Hunter: Reactions Between Aluminum Oxide and Carbon. *J. Am. Cer. Soc.* 39 No.1 (1956) 1.
- /Fot83/ A.A. Fotiev, L.L. Surat, V.G. Dobosh et al.: Phase Relationships in Systems Containing V_2O_5 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 and SiO_2 . *Russ. J. Inorg. Chem.* 28 (1983) 1028.
- /Fra89/ N.R. Frage, Y.G. Gurevich, A.V. Sokolova et al.: Stability of Titanium Carbide in Molten Iron and Nickel. *Izv. Akad. Nauk SSSR Met.* 3 (1989) 33.
- /Fri67/ E.T. Fritsche, L.G. Tensmeyer: Liquidus in the Alumina-Rich System La_2O_3 - Al_2O_3 . *J. Am. Ceram. Soc.* Vol.68 (1985) 105.
- /Fri86/ K. Frisk: A New Assessment of the Fe-N Phase Diagram. *Calphad* Vol. 11 No. 2 (1987) 127.
- /Fri90/ K. Frisk: Thermodynamic Evaluation of the Cr-Fe-N System. *Met. Trans. A* Vol.21A (1990) 2477.
- /Fri91/ K. Frisk: A Thermodynamic Evaluation of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo-N Systems. *Calphad* Vol.15 No. 1 (1991) 79-106.
- /Fri92/ S.G. Fries: Persönliche Mitteilung. Karlsruhe, Dez. 1990.
- /Fro76/ E. Fromm, E. Gebhardt: Gase und Kohlenstoff in Metallen, *Springer-Verlag*, New York, 1976.
- /Fuk88/ M. Fukuhara: Phase Relations in the Si_3N_4 -Rich Portion of the Si_3N_4 -AlN- Al_2O_3 - Y_2O_3 System. *J. Am. Cer. Soc.* 71 No.7 (1988) 359.
- /Gab85/ A. Gabriel, H. Pastor, D.M. Deo et al.: New Experimental Data in the C-Co-W, C-Fe-W, C-Ni-W, C-Fe/Ni-W and C-Co/Ni-W Systems. *11th Internationales Plansee Seminar*, Proceedings Vol. II (1985) 509.
- /Gab88/ A. Gabriel, C. Chatillon, I. Ansara: Thermochemical and Phase Diagram Analysis of the Ni-C, Co-C, and Co-Ni-C Systems. *High Temperature Science* Vol. 25 (1988) 17.
- /Gal71/ E.I. Galbraikh, O.P. Kulik, A.A. Kuznetsov et al.: Enthalpy of Formation of the Nitrogen Solid Solution in α -Zirconium and of Zirconium Nitride. *Sov. Pow. Met.* No. 7 (1991) 748.
- /Gam76/ R.J. Gambino, T.R. McGuire: Solid Solutions Related to GdN in the Systems Gd-O-C, Gd-N-C and Gd-O-N. *7th Rare Earth Research Conf. Proceedings*, Coronado, USA (1976) 233.
- /Gao88/ Z.-X. Gao: The System ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 . *Guisuanyan Xuebao Beijing* 3 (1988) 280.
- /Gat90/ T.R. Gattuso: Liquid Phase Sintering of Tungsten. *Sintering of Advanced Ceramics*, Westerville, Ohio (1990) 453.
- /Gaz88/ G.E. Gazza, B. Robinson: Sintering of Si_3N_4 - Y_2O_3 - SiO_2 Compositions. *Proceedings of Third Int. Symp. Cer. Mat. Comp. Eng.* Las Vegas (1988) 390.
- /Gei73/ R.H. Geils D.I. Potter: Phase Equilibria in the Metal-Rich Side of the Ta-N System. *Met. Trans.* Vol. 5 (1973) 1469.
- /Ger86/ M.H. Gerss, W. Jeitschko: The Crystal Structure of U_2NiC_3 . *Z. Kristallographie* 175 (1986) 203.

- /Ger87/ M.H. Gerss, W. Jeitschko, L. Boonk et al.: Preparation and Crystal Structure of Superconducting Y_2FeC_4 . *J. Solid State Chem.* 70 (1987) 19.
- /Gha85/ A.H. Ghaneya, O.N. Carlson: Investigation of Vanadium Solid Solutions and Zeta Phase Regions. *J. Less-Common Met.* 109 (1985) 57.
- /Gla90/ V.E. Gladkov, A.A. Fotiev, V.V. Viktorov et al.: Effect of Carbon Additions on the Conditions of Formation. *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat.* Vol.26 No.3 (1990) 563.
- /Gle57/ O. Glemser, K. Beltz, P. Naumann: Zur Kenntnis des Systems Silizium Stickstoff. *Zeitschr. für Anorg. und Allg. Chemie* Band 921 (1957) 51.
- /Glu85/ V.B. Glushkova, M.V. Kravchinskaya: HfO_2 -Based Refractory Compounds and Solid Solutions. *Ceramics International* Vol.11 No.2 (1985) 56.
- /Gme72/ Gmelin: Transurane. Teil C, Die Verbindungen (1972) 82.
- /Gme81/ Gmelin: Uranium. Suppl. Vol. C7 (1981) 90.
- /Gme87/ Gmelin: Thorium. Suppl. Vol. C3 (1987) 62.
- /Goe80/ R.P. Goel, H.H. Kellogg, J. Larrain: Mathematical Description of the Thermodynamic Properties of the Systems Fe-O and Fe-O- SiO_2 . *Met. Trans. B* Vol. 11B (1980) 107.
- /Gog86/ G.A. Gogotski, V.P. Zavada: Strength Degradation of Si_3N_4 -SiC Based Ceramics. *Ceramics International* 12 (1986) 203.
- /Gog89/ G.A. Gogotsi, Y.G. Gogotsi, V.V. Kovylyaev et al.: Behavior of Hot-Pressed Boron Carbide at High Temperatures. *Poroshkovaya Metallurgiya* No.6 (1989) 77.
- /Gok90/ N.A. Gokcen: The Mn-N (Manganese-Nitrogen) System. *Bull. Alloy Phase Diagrams* Vol. 11 No. 1 (1990) 33.
- /Gor71/ L.V. Gorshkova: The System Mo-W-C. *Vsesojuznoe sostojanija metallicheskich sistan Moskva* 4 (1971) 106.
- /Gos91/ D. Gosset, M. Colin: Boron Carbides of Various Compositions: An Improved Method for X-Rays Characterization. *J. Nucl. Mat.* 183 (1991) 161.
- /Gra79/ A.E. Grau: Liquidus Temperatures in the TiO_2 -Rich Side of the FeO- TiO_2 System. *Canadian Met. Quaterly* Vol.18 (1979) 313.
- /Gra80/ B. Granier, R. Renard, J.P. Coutures: Le diagramme de phase ternaire Ti-O-N. *Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract.* 17 (1980) 235.
- /Gra82/ B. Granier, R. Renard, J.P. Coutures: Thermodynamic Activities in the Cubic Phase Ti-O-N. *Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract.* 17 (1980) 235.
- /Gra82a/ L. Granasy, A. Lovas, L. Kiss: Investigation of Magnetic Properties and Thermal Stability of Fe-TM-B Metallic Glasses. *J. Magn. Magn. Mat.* 26 (1982) 109.
- /Gra87/ B. Granier, C. Chatillon, M.A. Allibert: High Temperatur Mass Spectrometric Study of the Thermodynamics of Solid Titanium Oxides. *High Temperature Science* Vol. 23 (1987) 115.
- /Grd66/ Y.V. Grdina, I.D. Lykhin: The System Fe-V-C. *Izv. vyssich ucebnych met.* 6 (1966) 156.
- /Gre91/ J.A.R. Gregolin, N.G. Alcantara: Solidification and Phase Equilibria in the Fe-C-Cr-NbC System. *Met. Trans. A* 22A (1991) 2181.
- /Gri81/ V.N. Gridnev: The System Cr-Zr-N. *Akad. Nauk Ukrain.* 12 (1981) 74.

- /Gri88/ V.N. Gridnev, V.G. Ivanchenko, V.V. Pogorelaya: Phase Equilibrium in Alloys of the System Cr-Hf-N. *Sov. Pow. Met.* Vol.27 No.7 (1988) 659.
- /Gri91/ G. Gritzner, R. Konrad, C. Puchner et al.: Mechanical Properties of Pressureless Sintered Tetragonal Y₂O₃-Stabilized ZrO₂. *PMI* Vol.23 No.1 (1991) 26.
- /Gro88/ F. Gronvold, S. Stolen, E.F. Westrum et al.: Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Ditungsten Carbide. *Thermochimica Acta* 129 (1988) 115.
- /Gsc86/ K.A. Gscheidner Jr., F.W. Calderwood: The Rare Earth Element-C System. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, Vol. 7 No. 5 (1986) 439.
- /Gub91/ G.H.M. Gubbels: Interfaces in Composites of Alumina in a Molybdenum Matrix. *Mat. Sci. Eng. A* 135 (1991) 135.
- /Gui87/ A.F. Guillermet: Thermodynamic Analysis of the Co-C System. *Z. Metallkde.* Vol. 78 (1987) 700.
- /Gui88/ A.F. Guillermet: Thermodynamic Properties of the Fe-Co-C System. *Z. Metallkde.* 79 (1988) 317.
- /Gui89/ A.F. Guillermet: Composition Dependence of the Curie Temperature of Co-W-C Alloys. *Z. Metallkde.* Vol. 80 (1989) 549.
- /Gui90/ A.F. Guillermet, G. Grimvall: Correlations for Bonding Properties and Vibrational Entropy in 3d-Transition Metal Compounds. *Zeitschr. für Metallkde*, Band 81 Heft 7 (199) 521.
- /Gui93/ A.F. Guillermet: Thermodynamic Analysis of Stable and Metastable Tungsten Nitrides. *Z. Metallkunde* 84 (1993) 106.
- /Gui90/ A.P. Gulyaev: On the Iron-Carbon Diagramm. *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov* No. 7 (1990) 21.
- /Gup75/ D.K Gupta, L.L. Seigle: Free Energies of Formation of WC and W₂C. *Met. trans.* Vol. 6 A (1975) 1939.
- /Gup89/ S.K. Gupta, V. Rajakumar, P. Grievesson: Phase Relationships in the System Fe-Fe₂O₃-TiO₂. *Canadian Met. Quaterly* Vol.28 No.4 (1989) 331.
- /Gus75/ A.I. Gusev, G.P. Shveikin: Thermodynamic Characteristics of Vacancies in Zirconium Nitride. *Inorg. Mat.* Vol. 11 No. 1(1975) 561.
- /Gus84/ A.I. Gusev: Calculation of Phase Diagrams of Pseudobinary Systems. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR* Vol. 20 No. 7(1984) 1132.
- /Gus74/ E.A. Guseva: High Temperature Enthalpy of Silicon Nitride. *Sov. Pow. Met.* Vol.13 No.1 (1974) 55.
- /Gus85/ P. Gustafson: A Thermodynamic Evaluation of the Fe-C System. *Scandinavian J. Met.* 14 (1985) 259.
- /Gus87/ P. Gustafson: A Thermodynamic Evaluation of the C-Fe-W System. *Met. Trans. A* Vol. 18A (1987) 175.
- /Hac92/ K. Hack: Persönliche Mitteilung. Karlsruhe, Sept. 1992.
- /Hal87/ J. Halbritter: On the Oxidation and on the Superconductivity of Niobium. *Appl. Phys. A* 43 (1987) 1.

- /Hal92/ B. Hallstedt: Thermodynamic Assessment of the Silicon-Oxygen System. *Calphad* Vol.16 No.1 (1992) 53.
- /Hal85/ G.W. Hallum, R.K. Datta: The System $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$. *J. Am. Cer. Soc.* 68 (1985) 68.
- /Han58/ M. Hansen, K. Anderko: Constitution of Binary Alloys, *McGraw-Hill*, New York, 1958.
- /Har71/ H. Harvig, T. Nishizawa, B. Uhrenius: Application of Computer Methods for Optimizing the Thermochemical Evaluation. *Metall. Chem. Symp. Brunel University*, Proceedings S.431.
- /Har91/ P.D. Harmsworth, R. Stevens: Microstructure and phase composition of $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ thermal barrier coatings. *J. Mat. Sci.* 26 (1991) 3991.
- /Has74/ M. Hasebe, T. Nishizawa: Thermodynamic Analysis of the Ternary Fe-C-B System. *J. Japan. Inst. Met.* 38 (1974) 46.
- /Has88/ A.A. Hashemi-Nayeb, J.B. Clark: Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys. *ASM*, Ohio USA (1988).
- /Haw73/ D.T. Hawkins, R. Hultgren, C. Brewer, S.-G. Chang: Metallography, Structures and Phase Diagrams. *American Society for Metals*, Metals Park, Ohio, 1973.
- /Hem78/ W. Hemminger, H.L. Lukas: Heterogene Gleichgewichte. *Phys.-Techn. Bundesanstalt*, Braunschweig, *Max-Planck-Inst. für Metallforschung*, Stuttgart, 1978.
- /Hen78/ E.Th. Henig, H.L. Lukas, G. Petzow: The Potential of Phase Diagram Calculation. Contemporary Inorganic Materials, *Dr. Riederer Verlag GmbH*, Stuttgart (1978) 349.
- /Her87/ St. Hertzman: On Experimental and Thermodynamic Study of the Fe-Cr-C-N System. *Met. Trans. A* Vol. 18 A (1987) 1753.
- /Her88/ M.T. Hernandez, F. Capel, J.R. Jurado: Effect of CeO_2 and Al_2O_3 Additions on the Mechanical and Ageing Behaviour of Y-TZP. *Euro-Ceramics 2* (1988) 2261.
- /Heu88/ A.H. Heuer, R. Chaim, V. Lanteri: Review: Phase Transformations and Microstructural Characterization of Alloys in the System $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. *Advances in Ceramics* Vol.24 (1988) 3.
- /Heu90/ A.H. Heuer, V.L.K. Lou: Volatility Diagrams for Silica, Silicon Nitride and Silicon Carbide. *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 2785.
- /Hig76/ I. Higashi, Y. Takahashi, T. Atoda: Crystal growth of borides and carbides of transition metals from Al solutions. *J. Cryst. Growth* 33 (1976) 207.
- /Hil75/ M. Hillert, M. Jarl: A Thermodynamic Analysis of the Iron-Nitrogen System. *Met. Trans. A* 6 No.1 (1975) 553.
- /Hil91/ M. Hillert, Caian Qui: A Thermodynamic Assessment of the Fe-Cr-Ni-C System. *Met. Trans. A* 22A (1991) 2187.
- /92Hil/ M. Hillert: An Assessment of the Al-Fe-N System. *Met. Trans. A* 11 (1992) 3141.
- /Hod90/ J.D. Hodge: The Effect of Particle Size Distribution on Liquid Phase Sintering in Alumina. *Sintering of Advanced Ceramics*, Westerville, Ohio (1990) 415.
- /Hof86/ H. Hofmann, G. Petzow: Structure and Properties of Reaction Hot-Pressed $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-W}_2\text{B}_5$ Materials. *J. Less-Common Met.* 117 (1986) 121.
- /Hof92/ R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, W. Jeitschko: Scandium Transition Metal Carbides Sc_3TC_4 . *J. Solid State Chemistry* 99 (1992) 134.

- /Hol84/ H. Holleck: Binäre und ternäre Carbide und Nitride der Übergangsmetalle und ihre Phasenbeziehungen. *Gebrüder Bornträger*, Berlin-Stuttgart, 1984.
- /Hol85/ H. Holleck, Ch. Kühn: Verschleißfeste, binderfreie Carbid/Borid Werkstoffe. Metallwerk Plansee, 11th International Plansee Sem. 20.-24.8.1985 Reutte, Österreich, Proceedings Vol.1 S.913.
- /Hol89/ H. Holleck: Neue Entwicklungen bei PVD-Hartbeschichtungen. *Metall*, Heft 7 (1989) 614-624.
- /Hol89a/ H. Holleck: Neuartige, metastabile Schutzschichtmaterialien. *Int. Plansee-Seminar 8.-12.5.89* in Reutte, Österreich, Proceedings Band 3 S.1.
- /Hol93/ H. Holleck: Persönliche Mitteilung. Karlsruhe 1993.
- /Hon79/ J.-D. Hong, K.E. Spear, V.S. Stubican: Directly Solidification of SiC-B₄C Eutectic. *Mat. Res. Bull.* Vol.14 (1979) 775.
- /Hsu83/ T.Y. Hsu, C. Hongbing, L. Shoufu: On thermodynamic calculation of M_s and on driving force for martensitic transformations in Fe-C. *J. Mat. Sci.* 18 (1983) 3206.
- /Hua86/ Z.-K. Huang: Subsolidus Phase Relationships in Si₃N₄-AlN-Rare-Earth Oxide Systems. *J. Am. Cer. Soc.* 69 (1986) 241.
- /Hua90/ W. Huang: A Thermodynamic Evaluation of the Fe-Nb-C System. *Z. Metallkunde* Band 81 Heft 6 (1990) 397.
- /Hua91/ W. Huang: Thermodynamic Properties of the Fe-Mn-V-C System. *Met. Trans.* 22 A No.9 (1991) 1911.
- /Hul73a/ R. Hultgren, P. D. Desai, D.T. Hawkins et al.: Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements. *Am. Soc. Metals*, Metals Park, OH (1973).
- /Hul73b/ R. Hultgren, P. D. Desai, D.T. Hawkins et al.: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. *Am. Soc. Metals*, Metals Park, OH (1973).
- /Igu75/ N. Iguchi, K. Yukota, Y. Miwa: Non-Equilibrium Fe-Fe₃C Phase Diagram. *J. Japan Inst. Metals* 39 No.3 (1975) 255.
- /Ike89/ T. Ikeya, M. Senna: Change in the Structure During Amorphization and Crystallization of Ta₂O₅. *J. Non.Cryst. Sol* 113 (1989) 51.
- /Ike91/ T. Ikeda, H. Satoh: Phase Formation and Characterization of Hard Coatings in the Ti-Al-N System. *Kobelco Technology Review*, No.10 (1991) 13.
- /Ino80/ Y. Inomata, H. Tanaka, Z. Inoue et al.: Phase Relation in SiC-Al₄C₃-B₄C System. *Yogyo-Kyokai-Shi* 88 (1980) 353.
- /Ino80a/ Z. Inoue, Y. Inomata, H. Tanaka: A New Phase of Aluminum Silicon Carbide. *J. Mater. Sci.* 15 (1980) 255.
- /Ish91/ K. Ishida, T. Nishizawa: The C-Co (Carbon-Cobalt) System. *J. Phase. Equ.* Vol. 12 No. 4 (1991) 417.
- /Iva85/ A.L. Ivanovskii, Y.G. Zainullin, V.A. Gubanov: The Chemical Bond in Titanium Boride Nitrides. *Russ. J. Inorg. Chem.* Vol.30 Part 1 (1985) 325.

- /Jac72/ K.H. Jack, W.I. Wilson: Ceramics based on the Si-Al-O-N and Related Systems. *Nature Phys. Sci.* 238 (1972) 28.
- /Jac77/ M.R. Jackson: Composites of γ -TaC in the Ni-Ta-C Ternary System. *Met. Trans. A* Vol. 8A (1977) 905.
- /Jac77a/ K.H. Jack: The Fabrication of Dense Nitrogen Ceramics. *Processing of Crystalline Ceramics*, Conf. Raleigh USA 7.-9.11.1977, Proceedings S.561.
- /Jac85/ Th. Jacob, J. P. Hajra: Thermodynamic Properties and Phase Boundaries of Co-O Solutions. *Z. Metallkde.* Bd. 76 (1985) 709.
- /Jac87/ K.T. Jacob, G.M. Kale, G.N.K. Iyengar: Phase equilibria and thermodynamic properties in the system Ni-Mo-O. *J. Mat. Sci.* 22 (1987) 4274.
- /Jan78/ D. Janke, W.A. Fischer: Deoxidation equilibria of cerium, lanthanum and hafnium in liquid iron. *Arch. Eisenhüttenwes.* 49 (1978) 425.
- /Jan85/ JANAF Thermochemical Tables. 3. Auflage (1985), Herausgeber: D.R. Lide Jr., *Thermal Group*, 1707 Building, Dow Chemical USA, Midland, Michigan.
- /Jan90/ B. Jansson: Thermodynamic Calculations for Tungsten Carbide Tools with an Iron-Based Binder. *High Temperatures-High Pressures* 22 (1990) 465.
- /Jan92/ B. Jansson: Thermo-Calc. Version H, *Königlich-Technische Hochschule Stockholm*, 1992.
- /Jar91/ A. Jarfors, H. Fredriksson, L. Froyen: On the Thermodynamics and Kinetics of Carbides in the Aluminum-rich corner of the Al-Ti-C Phase Diagram. *Mat. Sci. Eng.* A135 (1991) 119.
- /Jeh72/ H. Jehn, E. Olzi: High Temperature Solid-Solubility Limit and Phase Studies in the System Tantalum-Oxygen. *J. Less-Common Metals* Vol. 27 (1972) 297.
- /Jen76/ H.M. Jenningsen, J.O. Edwards, M.H. Richman: Molecular Structure, Microstructure, Macrostructure and Properties of Silicon Nitride. *Inorg. Chimica Acta* 20 (1976) 167.
- /Jer90/ T.R. Jervis, J.-P. Hirvonen, M. Nastasi et al.: Laser mixing of titanium on silicon carbide. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 157 (1990) 395.
- /Jia86/ Z. Jian: Calculating Model of Mass Concentrations for the Slag System MnO-SiO₂. *J. Beijing Univ.* 4 (1986) 1.
- /Jim90/ R. Jimbou, Y. Suzuki: Sintering of SiC-ZrB₂/AlN Heating Element by Hot-Pressing. *Sintering of Advanced Ceramics*, Westerville USA (1990) 767.
- /Joh78/ T. Johansson, B. Uhrenius: Phase equilibria, isothermal reactions and a thermodynamic study in the Co-W-C system. *Metal Science* Vol.12 (1978) 83.
- /Jon68/ R.E. Johnson, A. Muan: Phase Diagrams for the Systems Si-O and Cr-O. *J. Am. Cer. Soc.* Vol.51 (1968) 430.
- /Jon91/ S. Jonsson: The Si-Al-O-N System - Thermodynamic Properties and Phase Diagrams. *Report Royal Institute of Technology, Div. Phys. Metallurgy*, 100 44 Stockholm, Sweden, (1991).
- /Jön90/ B. Jönsson, J. Agren: On the Massive Transformation. *Acta Metall. Mat.* 38 No.3 (1990) 433.

- /Jun80/ J. M. Juneja, Y. J. Bhatt, S.P. Garg: Thermodynamics of Intermediate Oxides in the Ti-O System. *J. Less-Common Metals* Vol.69 (1980) 313.
- /Jun88/ W.-G. Jung, Y. Kita, T.Tanaka: Structure and Thermodynamics of Niobium Nitride. *Trans. Jap. Inst. Met.* Vol.29 No.9 (1988) 718.
- /Jün91/ T. Jüngling, R. Oberacker, F. Thümmeler et al.: Pressureless Sintering of TiB₂-Fe-Materials. *Powder Met. Int.* 23 No.5 (1991) 296.
- /Kac91/ A.S. Kacar, F.Rana, D.M. Stefanescu: Kinetics of gas-to-liquid transfer of particles in metal matrix composites. *Mat. Sci. Eng. A* 135 (1991) 95.
- /Kah92/ G. Kahnert, W. Jeitschko, G. Block: The Carbides RE₂MnC₄ with Er₂FeC₄-Type Structure. *Z. anorg. allg. Chemie.* 619 (1993) 442.
- /Kaj90/ M. Kajihara, M. Hillert: Thermodynamic Evaluation of the Cr-Ni-C System. *Met. Trans. A* Vol.21 A (1990) 2777.
- /Kak91/ T. Kakeshita, C.M. Wayman: Martensitic transformation in cermets with metastable austenitic binder. *Mat. Sci. Eng. A* 147 (1991) 85.
- /Kal81/ E. Kaldis, B. Steinmann, B. Fritzler: CeN: Phase Relationships and Enthalpies of Solution. *15th Rare Earth Elements Research Conference, Rolla, USA, 15.-18.6.81, Proceedings S.* 227.
- /Kal86/ A. Kaloyeros, W.S. Williams: Application of Characteristic Secondary Ion Mass Spectroscopy. *Surface Science* 171 (1986) 454.
- /Kal87/ S.D. Kaloshkin: Thermal Stability of Amorphous Iron-Boron Materials. *Rasplavy, Moskau*, 1 (1987) 68.
- /Kam84/ N. Kamegashira, Y. Miyazaki, Y. Hiyoshi: Limiting Oxygen Partial Pressure of Lamno₃ Phase. *Materials Letter* Vol.2 No.3 (1984) 194.
- /Kan66/ H. Kaneko, T. Nishizawa, A. Chiba: The System Fe-B-C. *J. Jap. Inst. Met.* 3 (1966) 263.
- /Kan67/ P.B. Kantor, E.N. Fomichev: Enthalpy and Specific Heat of Niobium and Zirconium /Kan80/ Effect of TiO₂ on the α - β Transformation in Cristobalit. *Ceramurgia International*, Vol. 6 No. 3 (1980) 106.
- /Kan87/ R.B. Kaner, J. Kouvetatis, C.E. Warble: Boron-Carbon-Nitrogen Materials of Graphite-like Structure. *Mat. Res. Bull.* Vol.22 (1987) 399.
- /Kar89/ H. Karner, J. Laimer, H. Störi et al.: Preparation of TiB₂ and TiB_xN_y Coatings. *Surface and Coatings Technology* 39/40 (1989) 293.
- /Kan90/ E.S. Kang, C.H. Kim: Improvements in mechanical properties of TiB₂ by the dispersion of B₄C particles. *J. Mat. Sci.* (1990) 580.
- /Kat92/ M. Katter: Structural and intrinsic magnetic properties of SM₂(Fe_{1-x}Co_x)₁₇Ny. *J. Magn. Mat.* 114 (1992) 35.
- /Kat81/ T. Kato, M. Yoshimura, S. Somiya: Compatibility Relations among Si₃N₄, Cr₅Si₃ Solid Solution, Cr₃Si, Cr₅B₃ Solid Solution and BN Phases. *Yogyo-Kyokai-Shi, Tokyo*, 89 (1981) 346.

- /Kau70/ L. Kaufman, A. Bernstein: Computer Calculation of Phase Diagrams. *Academic Press*, New York, 1970.
- /Kaz89/ S.V. Kazakov, T.M. Bragina, L.L. Vanicheva: Structural Phase Inversions in the Siliceous Constituent of Clay Materials. *All-Union Inst. Refract.* 30 (1989) 156.
- /Ker72/ H. Kerner-Szeskleba, B. Cros: Equilibres de phases dans les systèmes vanadium-métal-oxygène. *Tables des Comptes Rendus Sc. Paris* 282 (1972) 1077.
- /Kha78/ B.V. Khaenko: Phase Transitions in Me₂X-Type Carbides and Nitrides. *Sov. Pow. Met.* Vol. 17 No. 1 (1978) 55.
- /Kha81/ S.N. Khanna, P. Hivter, F. Cryot-Lackmann: On the Thermodynamic Properties of Fe-C Liquid Alloys. *Scripta Met.* 15 (1981) 1087.
- /Kha86/ B.V. Khaenko: Methods of Investigation and the Properties of Powder Materials. *Sov. Powder Met.* Vol. 25 No. 1 (1986) 488.
- /Kha91/ G.A. Khan, C.A. Hogarth: A.C. conduction through MIM sandwich samples. *J. Mat. Sci.* 26 (1991) 1087.
- /Khi90/ I. Khidirov, A.S. Rakhimov, V.E. Loryan et al.: Obtaining Metastable Phases in Ti-N and Zr-N Systems by Dehydrogenation of Hydrogen-Containing Solid Solutions. *Inorg. Mat.* 26 No.10 (1990) 1811.
- /Kho90/ M.Y. Khodos, G.A. Teterin, Y.F. Zhuravlev et al.: Vacuum of the HfO₂-Ln₂O₃ Systems. *Inorg. Mat.* 26 No.11 (1990) 1999.
- /Khr85/ B.P. Khrustalev, A.D. Balaev, V.G. Pozdnyakov: Magnetic Properties of Fe-SiO Films. *Thin Solid Films* 130 (1985) 195.
- /Kie63/ R. Kieffer, F. Benesovsky: Hartstoffe. *Springer-Verlag*, Wien 1963.
- /Kie66/ R. Kieffer, E. Gugel, P. Ettmayer et al.: Beitrag zur Frage der Phasenstabilität von Siliziumkarbid. *Berichte der deutschen ker. Ges.* Band 43 (1966) 621.
- /Kie72/ R. Kieffer, E. Gugel, G. Leimer et al.: Untersuchungen im System Bor-Kohlenstoff-Silicium. *Berichte der Deutschen Ker. Gesellschaft* 49 No.2 (1972) 41.
- /Kie86/ N. Kieda, N. Mizutani, M. Kato: Phase Equilibria in the Systems Nb-N at Temperatures 1300⁰-1700⁰C. *Department of Inorg. Mat.* Tokyo Institute of Technology 2-12-1, O-okayama, Meguro-ku (1982) 152.
- /Kim87/ R.H.G. Kimimami: Estudo do sistema ZrO₂-FeO-Fe₂O₃ através da termogravimetria. *Ceramica*, Sao Paulo 33 (1987) 207.
- /Kim88/ D.W. Kim, Y.J. Park, J.G. Lee: TiC and TiN Coatings formed on Si₃N₄-TiC Composites Ceramics. *Thin Solid Films* 165 (1988) 149.
- /Kim88a/ G.M. Kinstach: Structure of Fe-C Melts. *Soviet Castings Technology*, New York No.2 (1988) 1.
- /Kim90/ J.R. Kim, C.H. Kim: Effects of ZrO₂ and Y₂O₃ dissolved in zyttrite on the densification and the α/β phase transformation of Si₃N₄ in Si₃N₄-ZrO₂ composite. *J. Mat. Sci.* Vol. 15 (1990) 493-498.

- /Kim91/ D.-J. Kim: Phase Stability and Physical Properties of Cubic and Tetragonal ZrO₂ in the System ZrO₂-Y₂O₃-Ta₂O₅. *J. Am. Cer. Soc.* 74(1991) 3061.
- /Kin82/ A.I. Kingon, R.F. Davis: Thermodynamic Calculations and the Chemical Vapour Deposition of Hard Materials. *Specialty Steels and Hard Materials* (1982) 401.
- /Kis78/ P.S. Kislyi, M.A. Kuzenkova, L.I. Struk: Refractory compounds for vacuum evaporation of aluminum. *High Temp.-High Press.* Vol.10 (1978) 305.
- /Kit88/ K. Kitayama: Thermogravimetric Study of the Ln₂O₃-Co-Co₂O₃ System. *J. State Chem.* 77 (1988) 366.
- /Kiv92/ J. Kivilahti: *Persönliche Mitteilung*, Karlsruhe Febr. 1992.
- /Kle83/ W. Kleber: Einführung in die Kristallographie. VEB-Verlag, 1983.
- /Kle78/ O.J. Kleppa, K.C. Hong: New applications of high-temperature solution calorimetry. *J. Chem. Thermodyn.* 10 (1978) 243.
- /Kle79/ H. Kleykamp, A. Supawan: Gibbs Energy of Formation of MoO₂ and Mo₄O₁₁. *J. Less-Common Metals* Vol. 63 (1979) 237.
- /Kle90/ H. Kleykamp: *Persönliche Mitteilung*, KfK, Karlsruhe 1990.
- /Kle91/ H. Kleykamp: Thermodynamics of the U-Ru-C System. *J. Less-Common Met.* 167 (1991) 373.
- /Kle93/ H. Kleykamp: *Persönliche Mitteilung*, KfK, Karlsruhe 1993.
- /Kle93a/ H. Kleykamp, G. Schumacher: The Constitution of the Silicon-Carbon System. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 97 (1993) No.6.
- /Kli90/ J. Klingbeil, R. Schmid-Fetzer: TerQuat, Programm zur näherungsweisen Berechnung von Gleichgewichten in ternären und quaternären Systemen. *TU Clausthal*, 1990.
- /Kli92/ J. Klingbeil, R. Schmid-Fetzer: TerQuat: Approximate Prediction of Ternary and Quaternary Phase Diagrams Comprising Stoichiometric Phases. *J. Phase Equilibria*, Vol. 13 No.5, 1992, 522-531.
- /Klu87/ F.J. Klug, S. Prochazka, R.H. Doremus: Alumina Silica Phase Diagram in the Mullite Region. *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) 750.
- /Kme91/ M. Kmetz, B.J. Tan, W. Willis et al.: CVD Mo, W, and Cr oxycarbide, carbide and silicide coatings on SiC yarn. *J. Mat. Sci.* 26 (1991) 2107.
- /Kno85/ O. Knotek, W. Bosch, T. Leyendecker et al.: Wear Resistant Ti-Al-C-N-O Films Produced by Sputtering. *Int. Conf. Vac. Met.* 8, 30.9.-4.10.1985 in Linz, Proceedings p. 340.
- /Ko89/ J. Ko, N. Brown, A. Navrotsky: Phase Equilibrium and Calorimetric Study of the Transition of MnTiO₃. *Phys Chem. Min.* Vol. 16 (1989) 727.
- /Kon91/ N.E. Kondratenko, G.M. Barvinok, M.M. Sychev et al.: Materials in the ZrO₂-SiO₂ System prepared by the Sol-Gel Method. *Inorg. Mat.* 27 No.2 (1991) 225.
- /Kor75/ A.N. Kornilov, I.M. Ushakova, E.J Huber et al.: The enthalpy of formation of hafnium dioxide. *J. Chem Thermodynamics* Vol.7 (1975) 21.
- /Kos82/ V.I. Koshchenko, Ya. Grinberg: Thermodynamic Properties of Si₃N₄. *Neorganicheskie Materialy* Vol. 18 No. 6 (1982) 1064.

- /Kot90/ Y.F. Kots, V.S. Panov, N.V. Shipkov et al.: P/M Materials, Parts and Coatings. *Sov. Pow. Met.* 29 No.10 (1990) 816.
- /Koy73/ K. Koyoma, Y. Hashimoto: Activities of Ti in Ti-C Solid Solutions. *J. Japan Inst. Met.* 37 No. 4 (1973) 406.
- /Koy89/ K. Koyama, Y. Hashimoto, K. Suzuki et al.: Determination of standard gibbs free energy of NiW_2B_2 . *Funtai-Oyobi-Funmatsu-Yakin Kyoto* 36 (1989) 926.
- /Koz87/ V.L. Kozhevnikov, M.L. Kotik, S.M. Cheshnitskii: Phase Relationships in the NiO- V_2O_5 System. *Russ. J. Inorg. Chem.* 32 (1987) 1358.
- /Kra90/ V.S. Kraposhin: The System Co-C. *Izv. Vysshik Uchebnykh Met.* Moskva No.3 (1990) 90.
- /Kri90/ N.V. Krivosheev, O.G. Alekseev, E.G. Semin: Phase Composition, Structure and Properties of Films based on Zirconium Dioxid and Yttrium Oxide. *Inorg. Mat.* 26 (1990) 253.
- /Kro83/ A. Yu. Kropanev, A.N. Petrov, V.M Zhukovskii: Phase Diagrams of the Ln-Co-O Systems. *Russ. J. Inorg. Chem.* 28 (1983) 1667.
- /Kro91/ A. Kroupa, J.S. Kirkaldy: Computed Multicomponent Phase Diagrams for Hardenability and HSLA Steels. *J. Phase Equi.* Vol. 14 No. 2 (1993) 150.
- /Kub67/ O. Kubaschewski, E.L. Evans, C.B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, *Pergamon Press*, Oxford, 1967.
- /Kub76/ O. Kubaschewski-Von Goldbeck: Titanium Systems. *Atomic Energy Review*, Wien, No. 6 (1976) 67.
- /Kul73/ A.D. Kulkarni, W.L. Worrell: High Temperature Thermodynamic Stability of Ditantalum Carbide. *Met. Trans.* Vol. 4 (193) 931.
- /Kum87/ V. Kumar, K.T. Jacob: Alloy/Oxide Equilibria in Fe-V-O and Fe-Nb-O Systems. *Steel Research* 58 No.2 (1987) 71.
- /Kun86/ J. Kunze: Thermodynamic Calculation of Phase Diagrams in the Iron-Nitrogen System. *Steel Research* Vol. 57 (1986) 361.
- /Kuo87/ S.-Y. Kuo, A.V. Virkar: Modulated Structures in SiC-AlN Ceramics. *J. Am. Soc.* 70 (1987) 615.
- /Kuo89/ S.-Y. Kuo, A.V. Virkar: Phase Equilibria and Phase Transformation in the Aluminum Nitride-Aluminum Oxycarbide Pseudobinary System. *J. Am. Cer. Soc.* 72 (1989) 540.
- /Kur80/ K. Kuribayashi, T. Sata: Synthesis and Properties of $3Y_2O_3 \cdot WO_3$ As a High Temperature Material. *Report of the Research Lab. of Eng. Mat.* Tokyo 5 (1980) 83.
- /Kur88/ K. Kurokawa, R. Nagasaki: Reactivity of Sintered SiC with Metals. *Elsevier Appl. Sci.*, Barking, Essex UK (1988) 1397.
- /Kur90/ T. Kuroda, K. Okabe, T. Enjo: Role of Niobium on Stress Corrosion. *Quarterly J. Jap. Welding Soc.* Tokyo 8 No.3 (1990) 103.
- /Kuz65/ Y.B. Kuzma, T.F. Fedorov, E.A. Shvets: Phase Equilibria in the System Zr-W-C. *Poroshk. Met.* No. 2 (26) (1965) 255.
- /Lac91/ J. Lacaze, B. Sundman: An Assessment of the Fe-C-Si System. *Met. Trans. A* 22A (1991) 2211.

- /Lah80/ M.A.J.Th. Laheij, F.J.J. van Loo, R. Metselaar: Phase Relations in the Fe-Cr-O System. *Oxidation of Metals* Vol. 14 No. 3 (1980) 207.
- /Lan61/ Landolt-Börnstein-Tables: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, *Springer-Verlag*, New York, 1961.
- /Lan80/ F.F. Lange: Silicon Nitride Polyphase Systems. *International Metals Review* No.1 (1980) 1.
- /Lan85/ D. Lange: Verschleißfeste Werkstoffe auf Borcarbidbasis. *Dissertation Universität Karlsruhe*, Dez. 1985.
- /Lar74/ A.A. Larin, V.G. Vlasov: Effect of oxygen content in U oxycarbide on their structural characteristics. *Poroshkovaya Met.* 9 (1974) 91.
- /Lar87/ R. Larker, B. Loberg: Diffusional Bonding Reactions between Silicon Nitride, Silicon Oxinitride. *High Technology Conference BABS Proceedings*, Wantage UK (1987) 11.
- /Lar84/ Y. Larrère, B. Willer, J.M Lihmann, M. Daire: Diagrammes d'équilibre stable et métastable dans le système $Al_2O_3-Al_4C_3$. *Rev. Int. Hautes Temp. Réfr.* 21 (1984) 3
- /Lau91/ V. Laurent, D. Chatain, N. Eustathopoulos: Wettability of SiO_2 and Oxidized SiC by Aluminium. *Mat. Sci. Eng. A* 135 (1991) 89.
- /Lav90/ V.A. Lavrenko, Y.G. Gogotsi, K. Taut et al.: Reactions in the $Si_3N_4-Nd_2O_3-SiO_2$ System. *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mat.* Vol.26 No.3 (1990) 545.
- /Lav91/ E.J. Lavernia: Synthesis of Particulate Reinforced Metal Matrix Composites. *Soc. Adv. Mat. Pro. Eng.* 22 (1991) 2.
- /Leb81/ A. Lebugle, R. Nyholm, N. Martensson: Electron Spectroscopy Studies of Titanium Boronitrides. *J. Less-Common Metals* 82 (1981) 269.
- /Lee86/ J.S. Lee, C.J. Altstetter: Thermodynamic Studies of Oxygen Behavior in Tantalum-Based Alloys. *Acta Metall.* Vol. 34 No. 1 (1986) 139.
- /Lee89/ B.-J. Lee, D.N. Lee: A Thermodynamic Study on the Mn-C and Fe-Mn Systems. *Calphad* Vol. 13 No. 4 (1989) 345.
- /Lee89a/ B.-J. Lee: A Thermodynamic Evaluation of the Fe-Cr-Mn-C System. *Met. Trans. A* (1993) 1017.
- /Lei73/ G.M. Leiderman, V.A. Nikolaeva: Interaction of NbC and ZrC with Ni. *Inorg. Mat.* Vol.9 No.9 (1969) 73.
- /Len88/ W. Lengauer, P. Ettmayer: Investigation of Phase Equilibria in the Ti-N and Ti-Mo-N Systems. *Mat. Sci. and Eng. A* 105/106 (1988) 257.
- /Len89/ W. Lengauer, P. Ettmayer: An Investigation of the Ti-Mo-N System at Low Nitrogen Activities. *Z. Metallkde.* Band 80 Heft 10 (1989) 726.
- /Len91/ W. Lengauer, P. Ettmayer, K. Yvon: Low-Temperature Thermal Expansion of Refractory Nitrides. *J. Less-Common Metals* Vol. 168 (1991) L7.
- /Leo89/ B.I. Leonovich, N.R. Frage: Thermodynamic Analysis of Phase Equilibriums in Fe-Cr-C Alloys. *Izv. Akad. Nauk SSSR Met.* 1 (1989) 85.
- /Li91/ J.-F. Li, R. Watanabe: Preparation and mechanical properties of SiC-AlN ceramic alloy. *J. Mat. Sci.* 26 (1991) 4697.

- /Li91a/ H. Li, R.C. Bradt: Knoop microhardness anisotropy of single-crystal LaB₆. *Mat. Sci. Eng. A* 142 (1991) 51.
- /Lih89/ J.M. Lihmann: High-Temperature Behavior of the Aluminum Oxycarbide. *J. Am. Cer. Soc.* 72 (1989) 1704.
- /Lih90/ J.M. Lihmann: Importance of the Liquid Phase for the Processing of Structural Ceramics in the SiCAION System. *11th Riso Int. Symp. 1990 Proceedings* S. 395.
- /Lil86/ S.K. Lilov: Thermodynamic Study of the Solubility Process of Boron in Silicon Carbide. *J. Phys. Chem. Solids* Vol.47 No.3 (1986) 245.
- /Lim89/ S.H. Lim, G.E. Murch, W.A. Oates: Monte Carlo Calculation of the Ferrite/Austenite Equilibrium. *Calphad* Vol. 13 No. 2 (1989) 139.
- /Lin91/ W. Lin, J.-M. Yang: Thermal stability of ceramic fibre in a CVI-processed SiC matrix composite. *J. Mat. Sci.* 26 (1991) 4116.
- /Lit80/ V.F. Litvinenko, A.S. Bolgar: Thermodynamic Properties of Vanadium Mononitride. *Sov. Powder Met.* Vol. 19 No. 1 (1980) 109.
- /Liu91/ J.P. Liu, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow: Exchange interaction in rare-earth compounds of the type RCo₄B. *J. Less-Common Met.* Vol. 175 (1991) 137.
- /Liu91a/ Z.K. Liu, J. Agren: Two-Phase Coherent Equilibrium in Multicomponent Alloys. *J. Phase Equil.* 12 No.3 (1991) 266.
- /Lya91/ N.P. Lyakishev, M.I. Gasik, O.I. Polyakov: Thermodynamic Studies of Particle Interactions. *Izv. Akad. Nauk SSSR Met.* No.1 (1991) 5.
- /Lop76/ L.M. Lopato, A.V. Shevchenko, G.I. Gerasimiyuk: The System HfO₂-Al₂O₃. *Izvestiya Akad. Nauk* Vol. 12 No. 9 (1976) 1623.
- /Luk77/ H.L. Lukas, J. Weiss, E.Th. Henig: Optimization of Phase Diagrams by a Least Squares Method Using Simultaneously Different Types of Data. *Calphad* 1 (1977), 17.
- /Luk92/ H. L. Lukas, S.G. Fries: Demonstration of the Use of "BINGSS" With the Mg-Zn System as Example. *J. Phase Equilibria*, Vol. 13 No. 5, 1992, 532.
- /Luk85/ G.M. Lukashenko, V.R. Sidorko, B.V. Khaenko: Thermodynamic Properties of Alloys of the Vanadium-Nitrogen System. *Sov. Pow. Met.* Vol.24 No. 1 (1985) 220.
- /Luk93/ H.L. Lukas, S.K. Lim, F. Aldinger et al.: Thermodynamische Berechnung des Systems B-C-Si. *DGM-Tagungsberichte*, Friedrichshafen, Juni 1993.
- /Mac91/ E.S. Machlin: Thermodynamics and Kinetics relevant to Materials Science. *Giro Press*, Croton-on Hedson, New York, 1991.
- /Mai90/ I.M. Maister, A.V. Shevchenko, L.M. Lopato et al.: Reaction in the System HfO₂-ZrO₂-TiO₂. *Inorg. Mat.* 26 No.5 (1990) 847.
- /Mak85/ Y.M. Maksimov, A.G. Mezhanov, A.T. Pak et al.: High Temperature Synthesis of the System Ti-B-Fe. *Izv. Akad. Nauk SSSR Met.* No.2 (1985) 219.
- /Mal81/ G. Malé, D. Salanoubat: Sur l'existence d'une phase riche en bore dans le système bore-silicium. *Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract.* 18 (1981) 109.

- /Man90/ N.V. Manukyan, S.G. Agbalyan, I.Z. Egoyan et al.: Extrusion Behavior of Diamond-Metal Composites. *Sov. Pow. Met.* 29 No.10 (1990) 761.
- /Mar83/ V.P. Marin: Thermodynamics of the Reaction of Ho_2O_3 and Lu_2O_3 with W and WO_2 . *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mat.* Vol.20 No.3 (1983) 391.
- /Mar90/ K.N. Marushkin, A.S. Alikhanyan, V.P. Orlovskii: The thermodynamic properties of the oxides of zirconium, hafnium and yttrium. *Russ. J. Inorg. Chem.* 35 No.8 (1990) 1181.
- /Mar95/ M. Margules: Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen. *Sitzungsberichte Akad. Wiss. Wien, Mathem. Naturwiss. Kl.* 11a, 104(1895) 1243.
- /Mas90/ Th. B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams. *ASM International*, Ohio, USA, 2nd Edition, 1990.
- /Mat72/ R. Mattes, H.J. Becher: Relation of the Structure AlBeB_{24} . *Mater. Mezhdunar. Simp. Moscow* (1972) 202.
- /Mat73/ T.L. Matskevich, T.V. Krachino: Emission Properties of Alloys of Refractory Metals with Zirconium Carbide. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR* Vol.37 No.12 (1973) 2538.
- /Mat88/ T. Matsui, K. Naito: Thermodynamic Properties of the Phases in the V-O and Nb-O Systems at High Temperature. *Calorimetry and Thermal Analysis Tokyo* Vol. 15 (1988) 27.
- /Maz89/ K. Mazanek, V. Vodarek: Behaviour of Carbide Particles During Martensitic transformation in Aged Martensite. *Met. Mat. Cambridge* 27 No.4 (1989) 226.
- /McC79/ J.W. McCauley, N.D. Corbin: Phase Relations and Reaction Sintering of Transparent Cubic Aluminum Oxynitride Spinel. *J. Am. Cer. Soc.* Vol. 62 No.9-10 (1979) 476.
- /McC83/ J.W. McCauley, N.D. Corbin: High Temperature reactions and Microstructures in the Al_2O_3 -AlN System. *Progress in Nitrogen Ceramics*. Ed. F.L. Riley, Martinus Nijhoff Publishers, Boston (1983) 111.
- /McC90/ L.E. McCandlish, B.H. Lear, B.K. Kim et al.: Low Pressure Plasma-Sprayed Coatings of Nanophase WC-Co. *Protective Coatings: Processing and Characterization*, edited by R.M. Yazici, Warrendale PA USA (1990) 113.
- /McL80/ R.B. McLellan, R.J. Farraro: Thermodynamics of the Iron-Nitrogen System. *Acta Metallurgica* 28 (1980) 417.
- /Med72/ O.A. Medvedeva: The Systems Metal-Boron-Nitrogen. *Poroshkovaja Metallurgija Kiev* 2 (1972) 38.
- /Mel89/ M.F. Melo, J.S. Moya, M.O. Figueiro: Influence of Atmosphere and Annealing Time on Microstructural and Mechanical Properties. *Euro-Ceramics* 3 (1989) 3200.
- /Mes89/ P.J. Meschter: Thermodynamic Stability of Transition-Metal Silicide/Refractory Ceramic Mixtures. *Interfaces in Metal-Ceramics Composites* (1989) 103.
- /Mes84/ D.R. Messier, E.J. Geguire: Thermal Decomposition in the System Si-Y-Al-O-N. *J. Am. Cer. Soc.* Vol.67 No.9 (1984) 602.
- /Mie77/ A.R. Miedema, F.R. de Boer, R. Boom: Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys. *Calphad* 1 (1977), 341.

- /Mie89/ A.R. Miedema, A.K. Niessen: Cohesion in metals. *North-Holland Publishing Company*, Amsterdam, 1989.
- /Mik91/ S.I. Mikhalenko, Yu. B. Kuz'ma, T.D. Chuchman: Reaction in the Ternary Systems Pr-Mn-B and Nd-Mn-B. *Inorg. Mat.* Vol. 26 No. 11 (1990) 1968.
- /Mir91/ S. Miraglia, J.L. Soubeyroux, C. Kolbeck: Structural and magnetic properties of ternary nitrides $R_2Fe_17N_x$. *J. Less-Common Metals* 171 No.1 (1991) 51.
- /Mis90/ A.K. Misra: Thermodynamic analysis of chemical compatibility of ceramic reinforcement materials with niobium aluminides. *J. Mater. Res.* Vol.5 No.7 (1990) 1561.
- /Mis91/ A.K. Misra: Preliminary Studies on NiAl/Nb₂Be₁₇ Reaction and Effectiveness of BeO as an Interfacial Reaction Barrier. *Met. Trans.* 22A No.10 (1991) 2535.
- /Mit82/ M. Mitono: Phase relationships in the system Si₃N₄-SiO₂-La₂O₃. *J. Mat. Sci.* 17 (1982) 2359.
- /Mit88/ M. Mitono, M. Tsutsumi, Y. Kishi: Preparation of a composite powder of the system SiC-AlN. *J. Mat. Sci. Lett.* 7 (1988) 1151.
- /Mit89/ C. Mitterer, M. Rauter, P. Rödhammer: Sputter Deposition of Ultrahard Coatings. *12th International Plansee Sem.* 1989 Proceedings Vol.3 (1989) 411.
- /Mit91/ E.J. Mittemeijer, I.A. Wierszylowski: The Isothermal and Nonisothermal Kinetics of Tempering Iron-Carbon and Iron-Nitrogen Martensites. *Z. Metallkde.* 82 No.6 (1991) 419.
- /Miz77/ M. Mizuno: The Al₂O₃-Pr₂O₃ System. *Yogyo-Kyokai-Shi*, Tokyo No.1 (1977) 24.
- /Miz78/ M. Mizuno: The Al₂O₃-Nd₂O₃ System. *Nagoya-Kogyo-Gijutsu-Shikensho* 5 (1978) 171.
- /Miz79/ M. Mizuno, T. Yamada, T. Noguchi: The System Al₂O₃-Eu₂O₃. *Nagoya Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku* 28 (1979) 263.
- /Moa71/ F. Moattar, J.S. Anderson: Thermodynamics of the Manganese Carbides. *Trans. Faraday Soc.* Vol. 67 No. 583 (1971) 2303.
- /Mof76/ W.G. Moffat: Handbook of Binary Phase Diagrams. *Business Growth Services*, General Electric Co., Schenectady NY (1976).
- /Mon83/ R. Monnier: L'Obtention et le Raffinage du Silicium par Voie Electrochimique. *J. Electrochem. Soc.* Vol. 127 (1980) 625.
- /Mor82/ T. Mori: The System CoO-Al₂O₃. *Yogyo-Kyokai-Shi* 90 (1982) 58.
- /Mor86/ A.E. Morgan, E.K. Broadbent, D.K. Sadana: Reaction of Titanium with silicon nitride under rapid thermal annealing. *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 1236.
- /Mor88/ A.E. Morgan: Interactions of thin Ti films with Si, SiO₂, Si₃N₄ and SiO_xN_y. *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 344.
- /Mos87/ R. Moskalewicz: Curie and Crystallization Temperatures for Amorphous Alloys. *Acta Physica Polonica A* 72 (1987) 185.
- /Mos91/ M.A. Moss, W. Jeitschko: The Ternary Thorium-Nickel-Carbon and the Crystal Structure of Th₄Ni₃C₆. *Z. Metallkde.* 82 No.9 (1991) 669.
- /Mos92/ M.A. Moss, W. Jeitschko: Preparation and crystal structure of the carbides R₁₁Ni₆₀C₆. *J. Alloys and Compounds* (1992) 157.

- /Mot89/ R. Motitschka, P. Ettmayer, E. Kny: Konstitutionsuntersuchungen in den Systemen Co-Cr-W-C und Ni-Cr-W-C in der Cobalt- bzw. Nickelecke. *12th International Plansee Seminar 1989*, Proceedings Vol.2 (1989) 863.
- /Mua75/ A. Muan: Phase Relations in chromium oxide-containing systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 39 (1975) 791.
- /Mül90/ H. Müller, K. Wetzig, B. Schultrich: In situ laser irradiation of WC-Co hard metals. *J. Mat. Sci.* 25 (1990) 4440.
- /Mur81/ P. Murray, J.E. Weston: The 1700⁰C isothermal section of the pseudoternary system TiC-ZrC-HfC. *J. Less-Common Met.* 81 (1981) 173.
- /Mur87/ J.L. Murray, H.A. Wriedt: The O-Ti (Oxygen-Titanium) System. *Bull. Alloy Phase Diagr.* Vol.8 No.2 (1987) 148.
- /Mus93/ U.E. Musanke, W. Jeitschko, M. Danebrock: Preparation and Crystal Structure of the Isotypic Carbides Ln₄Ni₂C₅. *Z. anorg. allg. Chemie* 619 (1993) 321.
- /Nad79/ A.A. Nadiradze: Enthalpy and Heat Capacity of Tungsten Oxides of Lanthanum at High Temperatures. *High Temperature* Vol.17 No.1 (1979) 436.
- /Nai84/ K. Naito, T. Matsui: Review on Phase Equilibria and Defect Structures in the Niobium-Oxygen System. *Solid State Ionics* 12 (1984) 125.
- /Nai91/ S.V. N. Naido, P. Rama Rao: Phase Diagrams of Binary Tungsten Alloys. ASM, Ohio USA (1991).
- /Nao85/ A. Naoumidis, J. Rottmann, H.A. Schulz et al.: Phase Studies in the Chromium-Manganese Oxide System at Different Oxygen Partial Pressures. *7th German-Yugoslavian Meeting on Engineering Mat. Sci. and Techn.*(Proceedings), Bad Herrenalb 22.-26.4.85.
- /Nar85/ D. Narducci, F. Negroni, C.M. Mari: High Temperature Standard Free Energy Determinations for the Co-O System. *J. Chem. Phys.* Vol.12 (1985) 377.
- /Nas91/ P. Nash: Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys. ASM, Ohio USA (1991).
- /Neg89/ K. Negita, H. Takao: Condensations on Phonons at the Tetragonal to Monoclinic Phase Transition in ZrO₂. *J. Phys. Chem. Sol.* Vol.50 (1989) 325.
- /Nei91/ A.C. Neiva, F.P. Missell, B. Grieb et al.: Phase Equilibria around SmFe₁₁Ti at 1000⁰C. *J. Less-Common Met.* 170 No.2 (1991) 293.
- /Nes90/ V.S. Neshpor, B.A. Fridlender, P.A. Komozyanskii: Examination of the Physical Properties of ZrC-W. *Poroshk. Met.* No.6 (1990) 93.
- /Ni90/ R. Ni, Z. Ma, S. Wei: Thermodynamics of Mn-C Melts. *Acta Metallurgica Sinica B* 26 No.2 (1990) 87.
- /Nic90/ M.G. Nicholas: Some observations on the wetting and bonding of Nitride ceramics. *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 2679.
- /Nie83/ A.K. Niessen, F.R. de Boer, R. Boom u.a.: Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys II. *Calphad*, Vol. 7, No. (1983), 51.
- /Nii90/ K. Niihara, K. Izaki, T. Kawakami: Hot-pressed Si₃N₄-32% SiC Nanocomposite from amorphous Si-C-N powder. *J. Mat. Sci. Letters* 10 (1990) 112.

- /Nis81/ T. Nishizawa, M. Hasebe: Computer Calculation of Phase Diagrams of Iron Alloys. *Tetsu to Hagane* 67 (1981) 2066.
- /Nis88/ T. Nishizawa: Phase Diagrams for Microalloyed Steel. *Proc. of Int. Conf. Phys. Met.*, Tokyo, 1-2 (1988) 39.
- /Nov83/ F.S. Novik: Mathematical Model of the Fe-Fe₃C Phase Diagram. *Russ. Met.* 1 (1983) 146.
- /Now89/ J. Nowotny, M. Rekas: Defect Structure and Thermodynamic Properties of the Wustite Phase. *J. Am. Cer. Soc.* 72 No. 7 (1989) 1221.
- /Nur86/ S.A. Nurmagedov: Synthesis and study of epitaxial layers of (SiC)_{1-x}(AlN)_x wide-gap solid solutions. *Sov. Tech. Phys. Lett.* 12 (1986) 431.
- /Ode87/ L.L. Oden, R.A. McCune: Phase Equilibria in the Al-Si-C System. *Met. Trans A* Vol. 18 A (1987) 2005.
- /Ode89/ L.L. Oden: Phase Equilibria in the Al-Fe-C System. *Met. Trans. A* 20 (1989) 2703.
- /Ode90/ L.L. Oden, R.A. McCune: Contribution to the Phase Diagram Al₄C₃-AlN-SiC. *J. Am. Cer. Soc.* 73 (1990) 1529.
- /Odi85/ P. Odier, Y. Nigara, J. Coutures: Phase Relations in the La-Ni-O System. *J. Solid State Chem.* 56 (1985) 32.
- /Öst89/ A. Östlund, E. Lundbäck, H. Fredriksson: Rapidly solidified eutectic Fe-C-Si alloys. *Proc. Int. Symp. Met. Cast Iron 4*, Tokyo (1989) 423.
- /Oga86/ I. Ogawa, T. Yamamoto, T. Hagio: The System C-SiC-B₄C. *J. Cer. Soc. Jap.* Vol.94 (1986) 409.
- /Ohj90/ T. Ohji, Y. Yamauchi, W. Kanematsu: Dependence of high-temperature tensile strength on displacement rate for hot-pressed silicon nitride. *J. Mat. Sci.* Vol.25 (1990) 2990.
- /Oht84/ H. Ohtani, M. Hasebe, T. Nishizawa: Calculation of Fe-C, Co-C and Ni-C Phase Diagrams. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* Vol. 10 No. 24 (1984) 857.
- /Oht88a/ H. Ohtani, T. Tanaka, M. Hasebe et al.: Calculation of the Fe-C-Ti Ternary Phase Diagram. *CALPHAD* Vol. 12 No.3 (1988) 225.
- /Oht88/ H. Ohtani, M. Hasebe, K. Ishida et al.: Calculation of the Fe-C-B Ternary Phase Diagram. *Transact. of the Iron and Steel Inst. Jap.* 28 (1988) 1043.
- /Oht89/ H. Ohtani, M. Hillert: A Thermodynamic Assessment of the Ti-N System. *Calphad* Vol. 14 No. 3 (1990) 289.
- /Oht91/ H. Ohtani, M. Hillert: A Thermodynamic Assessment of the Fe-N-Ti System. *Calphad* 15 No.1 (1991) 41.
- /Oka87/ H. Okamoto, T.B. Massalski: Phase Diagrams of Binary Gold Alloys. ASM, Ohio USA (1987).
- /Oka88/ H. Okamura, M. Sakamoto, T. Shida: Silver brazing of SiC. *Quarterly J. Jap. Welding Soc.* 6 (1988) 37.
- /Oka90/ H. Okamoto: The Hf-N (Hafnium-Nitrogen) System. *Bull. Alloy Phase Equi.* Vol. 11 No. 2 (1990) 146.

- /Oka91/ T.H. Okabe, R.O. Suzuki, T. Oishi et al.: Thermodynamic Properties of Dilute Titanium-Oxygen Solid Solution in Beta Phase. *Mat. Trans. JIM* Vol.32 No. 5 (1991) 485.
- /Oka93/ H. Okamoto: Phase Diagrams of Binary Iron Alloys. ASM, Ohio USA (1993).
- /Ole84/ R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian: The C-Si System. *Bull. Alloy Phase Diagrams* Vol. 5 No. 5 (1984) 486.
- /Omo81/ S. Omori, Y. Hashimoto, K. Koyama: Standard Free Energy of Formation of Mo_2B and Mo_3Si . *J. Jpn. Inst. Met.* 45 (1981) 1107.
- /Ond91/ H. Ondik: Phase Diagrams for Ceramists Database. *National Institute of Standards and Technology*, Gaithersburg, MD, USA (1991).
- /One87/ H. O'Neill: Quartz-fayalite-iron and quartz-fayalite-magnetite equilibria. *Am. Mineralogist* 72 (1987) 67.
- /One88/ H. O'Neill: The systems Fe-O and Cu-O. *Am. Mineralogist* 73 (1988) 470.
- /Ono73/ K. Ono, J. Moriyama: Measurement of Free Energy of Formation of Aluminium Oxycarbide. *J. Japan. Inst. Met.* 37 (1973) 390.
- /Ono81/ K. Ono, J. Moriyama: The Phase Relationships in the Nb-Ti-C System. *J. Less-Common Met.* 79 (1981) 255.
- /Ono90/ H. Onodera, T. Yokogawa: A Thermodynamic Analysis of the α and β Phases in the Ti-O System. *Scripta Metall.* Vol. 24 (1990) 1119.
- /Ono92/ N. Ono: Formation and Stability of a Nitride with the Structure of Beta Manganese. *Met. Trans. A* Vol. 5 (1992) 1389.
- /Ord69/ S.S. Ordanyan, N.V. Kostrova, A.I. Avgustinik: Phase Diagram of the TaC-Re System. *Inorg. Mat.* Vol.5 No.1 (1969) 325.
- /Ord72/ S.S. Ordanyan, N.V. Kostrova, A.I. Avgustinik: Reaction of Rhenium with Hafnium Carbide. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat.* Vol.8 No.8 (1972) 1495.
- /Ord75/ S.S. Ordanyan, V.I. Unrod: Reactions in the System ZrC-ZrB₂. *Sov. Pow. Met.* Vol.14 No.1 (1975) 393.
- /Ord77/ S.S. Ordanyan, E.K. Stepanenko, V.I. Unrod: Reaction in the System NbC-NbB₂. *Inorg. Mat.* Vol.13 No.1 (1977) 312.
- /Ord84/ S.S. Ordanyan, V.D. Chupov: Interaction in ZrN-ZrB₂ and HfN-HfB₂ Systems. *Izv. Akad. Nauk* Vol.20 (1984) 1979.
- /Ord85/ S.S. Ordanyan, V.D. Chupov, V.Y. Kirshina: *Poroshk. Met.* No.9 (1979) 1099.
- /Ord88/ S.S. Ordanyan: Interaction in the System B₄C-ZrB₂. *Sov. Pow. Met.* Vol.27 No.1 (1988) 38.
- /Ord89/ S.S. Ordanyan: Interaction in the System B₄C-HfB₂. *Sov. Pow. Met. Cer.* 28 No.1 (1989) 424.
- /Ord90/ S.S. Ordanyan, I.K. Khoroshilova, R.E. Nikolaeva et al.: Interaction in GdB₆-MB₂ Systems. *Izvestiya Akad. Nauk* Vol. 26 No. 8 (1990) 1390.
- /Osc88/ R.J. Osgroft, P. Korgul, D.P. Thompson: High Temperature Silicon Aluminum Carbonitrides. *Proceedings of Third Int. Conf. Cer. Mat. And Comp. Eng.*, Las Vegas (1988) 661.

- /Osc91/ R.J. Oscroft, D.P. Thompson: Comment on "Contribution to the Phase Diagramm Al_4C_3 - AlN-SiC " *J. Am. Cer. Soc.* 74 No.9 (1991) 938.
- /Osh83/ C. Oshima, S. Otani, M. Aono: Titanium Oxycarbide on TiC Surface. *Jap. J. Appl. Phys.* Vol.22 No.6 (1983) 930.
- /Oue76/ A.H. Ouensanga, M. Dode: Etude Thermodynamique et Structurale a Haute Température du Système Zr-C-O. *J. Nucl. Mat.* 59 (1976) 49.
- /Oue81/ A. Ouensanga: Thermodynamics of the Ti-C-O System at 1580K. *J. Less-Common Mat.* Vol.79 (1981) 237.
- /Oya72/ Y. Oyama: Solid Solution in the ternary System Si_3N_4 - $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$. *Jap. J. Applied Phys.* 11 (1972) 760.
- /Pam80/ R. Pampuch, W. Ptak, S. Jonas et al.: Formation of Ternary Si-O-C Phases during Oxidation of SiC. *Materials Science Monographs* 6 edited by P. Vincenzini, Elsevier Scientific Publishing Company New York (1980) 435.
- /Pan90/ S.S. Pandit, K.T. Jacob: Experimental and Computational Characterization of Alloy-Spinel-Corundum Equilibrium. *Can. Met. Quarterly* Vol.29 No.1 (1990) 21.
- /Pan90a/ J.M. Panchal, T. Vela, T. Robisch: Ferro-TiC Metal Matrix Composites for High Performance Tooling and Engineering Applications. *Fabrications of particulates reinforced metall composites*; Ed. J. Masounave, F.G. Hamel, Ohio USA (1990) 245.
- /Pap73/ G. Papesch, H. Nowotny, F. Benesovsky: Untersuchungen in den Systemen: Cr-B-C, Mn-B-C und Mn-Ge-C. *Monatshefte für Chemie* 104 (1973) 933.
- /Pea58/ W.B. Pearson: Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Vol. 1, Pergamon Press, New York, 1958.
- /Pea67/ W.B. Pearson: Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Vol. 2, Pergamon Press, New York, 1958.
- /Pea91/ W.B. Pearson: Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. 2nd Edition, ASM International, Materials Park Ohio, USA (1991).
- /Pec90/ A.O. Pecharskaya: Crystal Structure of Sc_2CrC_3 . *Sov. Phys. Cryst.* 35 (1990) 25.
- /Pej84/ L. Pejryd: Phase relations and stabilities in the system Ni-MoO₂-O in the temperature range 850-1500K. *High Temperatures-High Pressures* Vol. 16 (1984) 403.
- /Pen80/ P. Pena, S. De Aza: Il sistema ZrO_2 - Al_2O_3 - TiO_2 . *La Ceramica* Vol. 33 (1980) 23.
- /Per87/ A.J. Perry: The Refractories HfC and HfN - A Survey. *Pow. Met. Inter.* Vol.19 No. 1 (1987) 29.
- /Per89/ R.A. Perkins, G.H. Meier: Oxidation Resistant Aluminides for Metal Matrix Composites. *2nd Industry-University advanced materials conf. Denver, Colorado USA, Proc.* (1989) 92.
- /Per90/ D.S. Perera: Phase Relationships in the Ti-Al-O-N System. *Ceram. Trans. J.* 89 (1990) 57.
- /Per90a/ V.A. Perelyaev, L.D. Miroshnikova, S.I. Alyamovskii et al.: Phase constituents of the Ti_2O_3 - Nb_2O_3 and Ti_2O_3 - Ta_2O_3 systems under ordinary conditions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 35 No.10 (1990) 1500.

- /Pet70/ G. Petzow, H.L. Lukas: Die Bedeutung der Konstitutionsforschung. *Z. Metallkd.* 61 (1970) 877.
- /Pet81/ G. Petzow, J. Weiss: Phase Relations and Chrystal Chemistry in Nitrogen Ceramics. *Hemijsko Drustov: Glasnik Hemihskog Drustva Beograd* 46 No.5 (1981) 123.
- /Pet84/ G. Petzow, E.-Th. Henig, U. Kattner, H.L. Lukas: Der Beitrag thermodynamischer Rechnung zur Konstitutionsforschung. *Z. Metallkd.*, Vol.75, No.1 (1984), 3-10.
- /Pet88/ N. Petersen: Mechanical and physical Properties of iron-based cermets. *Modern developments in powder metallurgy* 20 (1988) 377.
- /Pet90/ N.V. Petrushin, I.L. Svetlov, E.V. Monastyrskaya et al.: Structure and Melting of oriented Eutectic Nickel Heat-Resistant Alloys. *Metall. Term. Obra. Met.* No.9 (1990) 7.
- /Pet92/ G. Petzow, G. Effenberg: Ternary Alloys, A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams. *VCH-Verlag, Weinheim* 1992.
- /Pet93/ G. Petzow, F. Aldinger: Hochleistungskeramiken-vielversprechende, aber schwierige Werkstoffe. *Spektrum der Wissenschaft*, Jan. 1993, S.102.
- /Pey78/ J.-L. Peytavy, A. Lebugle, G. Montel: Chemical Vapor Deposition of Titanium Boronitride. *High Temperatures-High Pressures* Vol.10 (1978) 341.
- /Pic89/ C. Picard, P. Gerdanian: Thermodynamics of $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$. *J. Phys. Chem. Solids* Vol.50 No.4 (1989) 383.
- /Pie92/ M.A.O. Pietzka: Strukturchemie, Phasengleichgewichte und chemische Analyse in den Systemen Ti-Al-C und Ti-Al-N. *Diplomarbeit* Inst. Phys. Chemie Uni Wie (1992).
- /Pir80/ B. Piriou, H. Arashi: Spectroscopie Raman dans le Système $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$. *Bull. Min.* 103 (1980) 363.
- /Pöt92/ R. Pöttgen, W. Jeitschko, C. Evers et al.: Structure refinement of $\text{Ce}_2\text{Ni}_{22}\text{C}_{3-x}$ and properties of the isotopic carbides. *J. Alloys and Compounds* 186 (1992) 223.
- /Pöt92a/ R. Pöttgen, W. Jeitschko, U. Wortmann: Crystal Strucutres and Physical Properties of the Ternary Carbides $\text{ScT}_{1-x}\text{C}_2$. *J. Mater. Chem.* 2 (1992) 633.
- /Pol70/ C.B. Pollock, H.H. Stadelmaier: The Eta Carbides in the Fe-W-C and Co-W-C Systems. *Met. Trans.* Vol.1 (1970) 767.
- /Pop90/ S.G. Popov, M.V. Paromova, Z.Y. Kulikova et al.: Phase Equilibria in the Pseudoternary $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ System. *Inorg. Mat.* 26 No. 5 (1990) 843.
- /Pot72/ D. Potter, R. Geils: Investigation of the V_3N Phase. *Scripta Met.* Vol. 6 (1972) 395.
- /Pri66/ A. Prince: Alloy Phase Equilibria., *Elsevier Publishing Company*, New York, 1966.
- /Pug89/ E.A. Pugach, G.G. Postolova, Y.V. Ivaskevich et al.: Scale Resistance of Chromium Nitride Sintered Under High Pressures. *Sov. Pow. Met. Cer.* 28 No.7 (1989) 825.
- /Qiy/ C. Qiyuan: Local Equilibrium Method in Studying Phase Diagram of Mn-MnO System. *Acta Met. Sinica Series B* Vol. 2 No. 3 (1989) 210.
- /Raf83/ W. Rafaniello, M.R. Plichta, A.V. Virkar: Investigation of Phase Stability in the System SiC-AlN. *J. Am. Cer. Soc.* Vol.66 No.4 (1983) 272.
- /Rag84/ V. Raghavan: The Cr-Fe-N System. *Trans. Ind. Inst. Met.* 37 No.6 (1984) 671.

- /Rag85/ V. Raghavan, G. Gosh: The Carbon-Iron-Tantalum System. *J. Alloy Phase Diagra.* Vol. 1 (1985) 13.
- /Rag87/ V. Raghavan: Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys. ASM, Ohio USA (1987).
- /Raj72/ B.K. Rajput, A.M. George, M.D. Karkhanavala: Binary Metal-Oxygen Phase Equilibrium Diagrams and Crystallographic Data. *Indian Atomic Energy Commission BARC 653*, Bombay, 1972.
- /Ram85/ P.P.J. Ramaekers, F.J.J. van Loo, G.F. Bastin et al.: The Use of Ternary Phase Diagram Sections in Solid-State Reactions Involving TiC Formation. *Solid State Ionics* 16 (1985) 179.
- /Ran87/ S. Ranganathan, J.P. Hajra: Alloy oxide equilibria in the Cr-Mn-O system. *Bull. Mater. Sci.* Vol.9 No.2 (1987) 149.
- /Rao81/ B.K.D.P. Rao, D.R. Gaskell: Thermodynamic Properties of Melts in the System MnO-SiO₂. *Met. Trans. B* 128 (1981) 311.
- /Rau81/ E.G. Rauh, S.P. Garg: The Congruently Vaporizing Compositions and Thermodynamic Properties of the Cubic Phase of Substoichiometric Zirconium Dioxide. *High Temp. Sci.* 14 (1981) 121.
- /Red48/ O. Redlich, A.T. Kister: Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. *Industr. Eng. Chem.* 40 (1948) 345:
- /Red90/ V.P. Redko, P.B. Terekhovskii, I.M. Maister et al.: Properties of Phases in the System HfO₂-TiO₂. *Inorg. Mat.* 26 No.6 (1990) 1058.
- /Rie86/ K.T.Rie: Microstructure of Plasma Nitrided Titanium Alloys. *International Congress on Heat Treatment of Materials 5*, Budapest 20.-24.10.1986, Proceedings S. 1924.
- /Rin80/ G.H. Rinehart, R.G. Behrens: Vapor pressure and thermodynamics of beryllium carbide. *J. Chem. Thermodynamics* Vol. 12 (1980), 835.
- /Rio84/ G. Riontino, F. Marino: Electrical Resistivity and Structural Relaxation in Fe₇₅TM₅B₂₀ Amorphous Alloys. *Scripta Metallurgica* 18 (1984) 13.
- /Ris77/ S.H. Risbud, J.A. Pask: Calculated Thermodynamic Data and Metastable Immiscibility in the System SiO₂-Al₂O₃. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol.60 No.9-10 (1977) 418.
- /Ris90/ S.H. Risbud: Revisiting Metastable Immiscibility and Structure in Silica-Alumina Glasses. *Cer. Trans. Westerville, Ohio, USA* (1990) 61.
- /Riv88/ J.P. Riviere, Ph. Guesdon, J. Delafond: Crystallite TiB₂ coatings prepared by ion-beam-assisted deposition. *Thin Solid Films* 204 (1991) 151.
- /Röd89/ P. Rödhammer: The Quest for Ultrahard Coatings. *12th International Plansee Sem.* 1989 in Reutte, Österreich, Proceedings Vol.3 S. 661.
- /Rog74/ P. Rogl, H. Nowotny: Ternary Complex Borides with ThMoB₄-Type Structure. *Monatsh. Chemie* 105 (1974) 1082.
- /Rog75/ P. Rogl, H. Nowotny: Complex borides with U. *Monatsh. Chemie* 106 (1975) 381.
- /Rog77/ P. Rogl, S.K Naik, E. Rudy: A Constitutional Diagram of the System VC_{0,88}-HfC_{0,98}-WC. *Monatshefte für Chemie* 108 (1977) 1213.

- /Rog88/ P. Rogl, P.E. Potter: A Critical Review and Thermodynamic Calculation of the Binary System Zr-B. *Calphad* Vol.12 No.2 (1988) 191-204
- /Rog89/ P. Rogl: The Ternary System Uranium-Boron-Carbon. *J. Nucl. Mat.* 165 (1989) 74.
- /Rog90/ P. Rogl, H. Klesnar: Neutron Powder Diffraction Studies of $Ce_3B_2N_4$. *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 2634.
- /Rog92/ P. Rogl, J.C. Schuster: Phase Diagrams of Ternary Boron Nitride and Silicon Nitride Systems. ASM, Ohio USA (1992).
- /Ros89/ M. Rosso, G. Scavino, G. Ubertalli: Plasma and gaseous nitrocarburization of sintered steels. *Proc. of Advances in PM Parts Production*, Amsterdam (1989) 251.
- /Rot83/ R.S. Roth, T. Negas, L.P. Cook: Phase Diagrams for Ceramists. *The American Ceramic Society*, Ohio USA, 1983.
- /Rot93/ M. Rother, H. Holleck: The constitution of multi-component high-tech ceramic systems. *Journal de Chimie Physique* Vol.90 (1993) 333-339.
- /Roy90/ R. Roy: The Al_2O_3 - SiO_2 Phase Diagram: Metastability and Order-Disorder. *Cer. Trans.*, Westerville, Ohio, USA (1990) 45.
- /Rud62/ E. Rudy: Thermodynamics of High-Melting Uranium and Thorium Compounds. *Thermodynamics of Nuclear Materials*, 1st Symposium IAEA Wien 21.5-25.5.62, Proceedings S. 243.
- /Rud63/ E. Rudy: Zur Thermodynamik der Phasenumsetzungen in ternären Systemen. *Z. Metallkunde*, Band 54, Heft 2 (1963) 112.
- /Rud69/ E. Rudy: Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems. *Compendium of Phase Diagram Data*, NTIS Report AFNL-TR-65-2, Part V, 1969.
- /Ruh84/ R. Ruh: Phase Relations in the System ZrO_2 - Y_2O_3 . *Comm. Am. Cer. Soc.* 9 (1984) 190.
- /Ruh85/ R. Ruh, A. Zangvil, J. Barlowe: Elastic Properties of SiC, AlN and Their Solid Solutions and Particulate Composites. *Am. Ceram. Soc. Bulletin* Vol. 64 (1985) 1368.
- /Ryk69/ E.A. Ryklis, A.S. Bolgar, V.V. Fesenko: Evaporation and Thermodynamic Properties of Silicon Nitride. *Sov. Pow. Met.* No.1 73 (1969) 73.
- /Saf78/ G.F. Safariliev, Yu.M. Tairov, V.F. Tsvetkov: Solubility and Partition Coefficient of Be in SiC. *Inorg. Mat.* Vol.13 No. 9 (1978) 1423.
- /Saf88/ M.G. Safronenko, Y.E. Bogatov, A.K. Molodkin: The Reaction of Lanthanum Oxide with Niobium(II) and Niobium(IV) Oxides. *Russ. J. Inorg. Chem.* 33 (1988) 1520.
- /Sal80/ R.W. Salama, M.F. Abadir, A.M. Gadalla: The System Al-Co-O in Air. *Trans. J. Brit. Cer. Soc.* Vol. 79 (1980) 15.
- /Sal84/ F.R. Sale: Thermochemistry and Phase Equilibria in the W-O, W-C and Related W-Co-containing Ternary Systems. *J. Less-Common Metals*, Vol. 100 (1984) 277.
- /Sam60/ G.V. Samsonov, L.Ya. Markovskii, A.F. Zhigach, M.G. Valyashko: Boron, its Compounds and Alloys. *NTIS document no. AEC-TR-5032*, 1960.
- /Sam62/ G.V. Samsonov, K.I. Portnoy: Alloys based on high-melting compounds. *NTIS doc. no. AD 283859*, 1962.

- /Sam63/ G.V. Samsonov: Refractory Compounds. *Metallurgizdat*, Moskau, 1963.
- /Sam65/ G.V. Samsonov: Aluminides. *Naukova Dumka*, Kiev, 1965.
- /Sam67/ G.V. Samsonov: Beryllides. *NTIS document no. JPRS 43*, 1967.
- /Sam69/ G.V. Samsonov: Nitrides. *Naukova Dumka*, Kiev, 1969.
- /Sam73/ G.V. Samsonov: The Oxide Handbook. *Plenum Press*, New York, 1973.
- /Sam74/ G.V. Samsonov: Refractory Carbides. *Plenum Press*, New York, 1974.
- /Sam75/ G.V. Samsonov, T.I Serebryakova, V.A. Neronov: Borides. *Atomizdat*, Moskau, 1975.
- /Sam80/ G.V. Samsonov, I.M. Vinit'skii: Handbook of Refractory Compounds. *Plenum Press*, New York 1980.
- /Sar91/ J.A. Sarreal, C.C. Koch: Metastable Microstructures of Rapidly Solidified and Undercooled Fe-Al-C Alloys. *Mat. Sci. Eng. A* 136 (1991) 141.
- /Sav77/ Y.M Savitsky, K.B. Povarova, P.V. Makarov et al.: Phase Composition, Structure and Properties of W-C Alloys. *Planseeberichte für Pulvermetallurgie* Bd. 25 (1977) 168.
- /Schi88/ R.C.J. Schiepers, F.J.J. Van Loo, G. de With: Reactions between α -Silicon Carbide Ceramic and Nickel or Iron. *J. Am. Cer. Soc.* 71 No.6 (1988) 284.
- /Schi89/ R.C.J. Schiepers, J.A. van Beek, F.J.J van Loo et al.: *Euro-Ceramics Conf.* Maastricht, Niederlande, Proc. Vol.3 (1989) 3424.
- /Schm69/N.G. Schmahl, H. Dillenburg: Gleichgewichtsuntersuchungen an eisenoxidhaltigen Mischphasen. *Z. Phys. Chem.* Bd. 65 (1969) 119.
- /Schm90/W. Schmid, R. Fleischer, W. Wruss: Herstellung und Eigenschaften von Si-SiC-TiSi-Verbundwerkstoffen. *Ceramic Forum International* 4 (1990) 135.
- /Schn79/ G. Schneider, L. Gauckler, G. Petzow et al.: Phase Equilibria in the System Al_4C_3 - Be_2C -SiC. *J. Am. Cer. Soc.* Vol.62 (1979) 574.
- /Scho83/ M.C. Schouler, M. Ducarroir, C. Bernard: Mise au point sur la topographie et les propriétés des systèmes métal-carbon-azote et métal-carbone-bor (M-C-B). *Rev. Int. Hautes Tempér. Refract. Fr.* Vol. 20 (1983) 261-311
- /Schu80/ J.C. Schuster, H. Nowotny: Investigations of the ternary Systems (Zr, Hf, Nb, Ta)-Al-C and Studies on Complex Carbides. *Z. Metallkde.* Band71 (1980) 341.
- /Schu82/ W.D. Schubert: Phasengleichgewichte in den Systemen Co-Mo-W-C und Ni-Mo-W-C. *High Temp.-High Press.* Vol.14 (1982) 87.
- /Schu84/ J.C. Schuster: Investigations of Phase Equilibria related to Fusion Reactor Materials. *J. Nucl. Mat.* Vol. 120 (1984) 133.
- /Schu85/ J. C. Schuster, H. Nowotny: Silicon Nitride and Transition Metals: A Critical Review Evaluation of Existing Phase Diagram Data Supplemented by New Experimental Results. *11th International Plansee Seminar, Proceedings* Vol.1 (1985) 899.
- /Schu85a/J.C. Schuster: Über die Verarbeitung ternärer Komplexcarbide mit Perowskitstruktur in Se-Al-N Systemen. *J. Less-Common Metals*, Vol. 105 (1985) 327.
- /Schu85b/J.C. Schuster, H. Nowotny: Phase relationships in the ternary systems (V, Cr, Mo, W, Mn, Re)-Al-N. *J. Mat. Sci* Vol.20 (1985) 2787.

- /Schu88/ J.C. Schuster: Silicon-nitride-metal joints: phase equilibria in the systems Si_3N_4 -Cr, Mo, W and Re. *J. Mat. Sci.* Vol. 23 (1988) 2792.
- /Schu88a/J.C. Schuster: The Ternary System Titanium-Aluminum-Nitrogen. *Proceedings of the International Conference on Titanium Science and Technology, Cannes, France (1988)* 1663.
- /Schu90/ F. Schuster, M.C. Schouler, C. Bernard et al.: Thermodynamic and Experimental Study of Cr-N-C MOCVD Coatings. *Int. Conf. on Chem. Vapor Deposition, Seattle (1990)* 113.
- /Schu91/ J. C. Schuster: A Reinvestigation of the Thermal Decomposition of Aluminum Carbide and the Constitution of the Al-C System. *J. Phase Equ.* Vol.12 No.5 (1991) 546.
- /Schu91a/J.C. Schuster: Phase Equilibria in ternary RE-Si-N systems (Re=Sc, Ce, Ho). *J. Materials Science* Vol.26 (1991) 2076.
- /Schu92/ J.C. Schuster: Design Criteria and Limitations for SiC-Metal and Si_3N_4 -Metal Joints derived from Phase Diagram Studies of the Systems Si-C-Metal and Si-N-Metal. Paper presented at: *2nd Int. Symp. on Structural Ceramics Joining, San Francisco, Nov. 1992.*
- /Schü77/ E. Schürmann, I.K. Geißler: Schmelzgleichgewichte des Dreistoffsystems Eisen-Mangan-Kohlenstoff. *Giessereiforschung* 1-4 (1977) 153.
- /Schü90/ E. Schürmann, C. Lorenz: Diskussion der Erstarrung von legierten Metallschmelzen anhand des Zustandsdiagramms und der Wärmeinhaltskurve. *Giessereiforschung* 42 No. 3 (1990) 101.
- /Schw91/K.A. Schwetz, P. Karduck: Investigations in the boron-carbon system with the aid of electron probe microanalysis. *J. Less-Comm. Met.* 175 (1991) 1.
- /Sei93/ H. Seifert: Persönliche Mitteilung, Karlsruhe 1993.
- /Sel90/ E. Selbach, K. Schmidt, M.Wang: Investigation on Cubic Ti(B,N) Films. *Thin Solid Films* 188 (1990) 267.
- /Sha91/ L.M. Sharygin, V.M. Galkin, S.M. Vovk et al.: Solid Solutions of the ZrO_2 - Y_2O_3 System produced by the Sol-Gel Method. *Inorg. Mat.* 27 No.2 (1991) 221.
- /Shc88/ A.V. Shchenev, Y.F. Kargin, V.M. Skorikov: The ZnO- WO_3 System. *Russ. J. Inorg. Chem.* 33 (1988) 1237.
- /She73/ A.E. Sheindlin, I.S. Belevich, I.G. Kozhevnikov: Investigation of the Enthalpy and Specific Heat of Materials Based on Zirconium Carbide. *High Temperature* Vol. 11 No.1 (1973) 599.
- /She80/ A.V. Shevchenko, L.M. Lopato, I.M. Maister: The TiO_2 - ZrO_2 System. *Russ J. Inorg. Chem* Vol. 25 No. 9 (1980) 1379.
- /She80/ A.V. Shevchenko, L.M. Lopato, I.M. Maister et al: The HfO_2 - TiO_2 System. *Izvestiya Akad Nauk.* Vol. 16 No. 8 (1980) 1450.
- /She82/ A.V. Shevchenko, L.M. Lopato: The System HfO_2 -Re Oxide with High Re-Oxide Contents. *Inorg. Mat.* Vol.18 No.9 (1982) 1583.
- /She83/ A.V. Shevchenko, L.M. Lopato: Phase Relations and Ordering in the System Erbium-Hafnia. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol.66 (1983) 101.

- /She84/ A.V. Shevchenko, L.M. Lopato, Z.A. Zaitseva: Reaction of HfO_2 with the Oxides of La, Pr, Nd. *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat.* Vol. 20 No.9 (1984) 1530.
- /She91/ A.V. Shevchenko, L.M. Lopato, I.E. Kiryakova: Interaction of HfO_2 with Y_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 and Lu_2O_3 . *Izvest. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mat.* Vol.20 No.12 (1984) 1991.
- /Shi91/ T. Shinoda, L. Hua, Y. Mishima et al.: Interfacial compatibility in ceramic fiber. *Bull. Jap. Inst. Met.* 30 (1991) 189.
- /Shu69/ F.A. Shunk: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, *McGraw-Hill*, New York, 1969.
- /Shu74/ A.K. Shurin, G.P. Dmitrieva: Phase Diagrams of Iron Alloys with Zirconium and Hafnium Carbides. *Metal Science and Heat Treatment* Vol. 16 (1974) 665.
- /Shu77/ A.K. Shurin, V.E. Panarin, V.K. Sulzhenko et al.: Properties of Eutectic Alloys Containing Titanium Diboride at High Temperatures. *Met. Scie. Heat Treatment* 19 No.12 (1977) 696.
- /Shu79/ A.K. Shurin, N.A. Razumova: Quasiternary System Fe-TiC-TiB₂. *Sov. Powder Met.* 18 (1979) 903.
- /Shu87/ A.K. Shurin: The Phase Diagram of the Ni-VC-NbC System. *Poroshkovaya Metallurgiya* 8 (1987) 658.
- /Sic90/ D. Sichen: Standard Gibbs Energies of Formation of the Carbides of Vanadium by Emf Measurements. *Met. Trans. B* Vol. 21 B (1990) 313.
- /Sig91/ L.S. Sigl, K. Hunold: Boron Nitride Materials and Their Application in the Horizontal Continuous Casting of Steel. *Iron and Steelmaker* New York 18 No. 2 (1991) 31.
- /Sil90/ L.D. Silverman, W.A. Zdaniewski, N.L. Brungard: Ceramic Coating on Ceramic Substrates by Liquid Metal Transfer. *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 2753.
- /Sin89/ P. Sindlhauser, K. Hunold, A. Lipp: Pressure-Sintered Polycrystalline Mixed Materials. *United States Patent* No. 4885264 (1989).
- /Sin91/ R.N. Singh: Influence of high-temperature exposure on mechanical Properties of zircon-silicon carbide composites. *J. Mat. Scie.* 26, No.1 (1991) 117.
- /Sir79/ N.N. Sirota, N.A. Kofman: Amorphous α - β Transformation of Boron Nitride. *Sov. Phys. Doklady* 24, No.7 (1979) 1001.
- /Sly73/ N.P. Slyusar, A.D. Krivorotenko, E.N. Fomichev et al.: Experimental Investigation of the Enthalpy of Titanium Oxide. *Teplofizika Vysokikh Temperatur* Vol. 11 No. 1 (1973) 213.
- /Sma81/ M. Small, E. Ryba: Calculation and Evaluation of the Gibbs Energies of Formation of Cr_3C_2 , Cr_7C_3 and Cr_{23}C_6 . *Met. Trans.* Vol 12 A (1981) 1389.
- /Smi83/ P. L. Smith, J. White: Stability Relationships of Silicon Carbide and Silicon Nitrides and their Bearing on Performance in Blast Furnace Environments. *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 82 (1983), 23.
- /Smi87/ J.F. Smith, O.N. Carlson: The Niobium-Carbon System. *J. Nuclear Mat.* 148 (1987) 1.
- /Sob91/ G. Sobe, A. Neelmeijer, G. Weise et al.: Process Characterization with D.C. Magnetron Sputtering of Cr-Si-C Thin Films. *Thin Solid Films* 201 No.1 (1991) 109.

- /Sob91a/ G. Sobe, H.D. Bauer, J. Henke et al.: Beitrag zur Phasenausbildung in dünnen Schichten des Systems Cr-Si-O. *J. Less-Comm. Met.* 169 (1991) 331.
- /Sok86/ A. Sokolowska, M. Wronkowski: The Phase Diagram of Boron Nitride. *J. Crystal Growth* 76 (1986) 511.
- /Som81/ S. Somiya, M. Yoshimura, N. Shinohara: Reactions and Phase Relations in the System Si-Ti-N. *Report of the Research Lab. of Eng. Mat.* Tokyo No.6 (1981) 107.
- /Som82/ F. Sommer: Association Model for the Description of the Thermodynamic Functions of Liquid Alloys. *Z. Metallkde.* 73 (1982) 72.
- /Sor82/ C.C. Sorrell: Silicon Nitride and Related Nitrogen Ceramics. I. Phase Equilibria and Properties of Reaction Bonded and Hot Pressed M-Si-O-N Systems. *J. Austr. Cer. Soc.*, Vol. 18, No.2 (1982), 22.
- /Sor84/ C.C. Sorrell, H.R. Beratan, R.C. Bradt et al.: Directly Solidification of (Ti,Zr) Carbide-(Ti,Zr) Diboride Eutectics. *J. Am. Cer. Soc.* Vol.67 (1984) 190.
- /Sta88/ C.A. Stanford-Beale, T.W. Clyne: Deformation of fibrous metal matrix composites at temperatures close to the matrix solidus. *Proc. of the 9th Riso Int. Symp. Met. Mat. Sci.* Denmark (1988) 479.
- /Ste90/ J.J. Stefano, R.R. Lee: Protection of a refractory metal silicide during high temperature processing. *United States Patent* No. 4971655 (1990).
- /Sto73/ E.K. Storms, J. Griffin: The Vaporization Behavior of the Defect Carbides. *High Temperature Science* 5 (1973) 291.
- /Sto73a/ E.K. Storms, A. Lowe, E. Baca et al.: The Vaporization Behavior of the Defect Carbides. *High Temperature Science* 5 (1973) 276.
- /Str91/ V.I. Strakhov, O.V. Melnikova, M. Dib: Phase Diagram for the System $\text{LaNbO}_4\text{-TiO}_2$. *Izv. Akad. Nauk SSSR* 27 (1991) 593.
- /Stu76/ J.M. Stuve, M.J. Ferrante: Thermodynamic Properties of Rhenium Oxides. *US Bureau of Mines Report* 8199 (1976) 1.
- /Stu84/ V.S. Stubican: Phase Relationships in Some ZrO_2 Systems. *Advances in Ceramics* (1984) 96.
- /Stu88/ V.S. Stubican: Advances in Ceramics Vol.25: Phase Equilibria and Metastabilities in the Systems $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$. *Science and Technology of Zirconia III* (1988) 71.
- /Stu90/ V.A. Stukalo, N.Y. Neshchimenko, N.V. Patselli et al.: Thermodynamic Properties of Oxide Melts of the System $\text{MnO-SiO}_2\text{-TiO}_2$. *Izv. Akad. Nauk. Neorg. Mat.* Vol.26 No.1 (1990) 118.
- /Sug88/ Y. Sugahara: The Formation of SiC-AlN solid solution by the carbothermal reduction process of montmorillonit. *J. Mat. Sci. Lett.* 7 (1988) 795.
- /Sur81/ D. Suresh: Use of Solar Furnaces-Materials Research. *Solar Energy* Vol. 26 (1981) 377.
- /Svo81/ A. Svoboda, S. Windisch, H. Nowotny: Investigations of the ternary chromium-molybdenum-oxygen. *High Temperatures-High Press.* Vol.13 (1981) 427.

- /Tan87/ L. Tanner, H. Okamoto: Phase Diagrams of Binary Beryllium Alloys. ASM, Ohio USA (1987).
- /Tap92/ TAPP-Datenbank: Thermodynamic and Physical Properties of Inorganic Substances, NIST-Database, beziehbar über Fa. GTT, Aachen (1992).
- /Täs91/ C. Täschner, A. Leonhardt, M. Schönherr et al.: Structure and properties of TiC_x layers prepared by plasma-assisted chemical vapour deposition methods. *Mat. Sci. Eng. A* 139 (1991) 67.
- /Tas90/ M.Y. Tashmetov, V.T. Em, V. Rustamova: Neutron-Diffraction Study of the Carbides Ti_{1-y}Ta_yC_{0,6}. *Inorg. Mat.* 26 No.10 (1990) 1802.
- /Tel87/ R. Telle, G. Petzow: Mechanisms in the Liquid Phase Sintering of Boron Carbide with Silicon Based Melts. *High Tech Ceramics*, Proceedings, Amsterdam Elsevier (1987) 961.
- /Ter91/ J.P. Terrat, A. Gaucher, H. Hadj-Rabah et al.: Structure and Mechanical Properties of Reactively Sputtered Chromium Nitrides. *Surface and Coatings Techn.* 45 (1991) 59.
- /Tet87/ R. Tetot, C. Picard, G. Boureau et al.: High-Temperature Microcalorimetry Studies on Nonstoichiometric Oxides. *Adv. Cer.* 33 (1987) 455.
- /Tet89/ R. Tetot, G. Boureau: Statistical thermodynamic study of nonstoichiometric titanium monoxide. *Phys. Rev. B* Vol. 40 No. 4 (1989) 2311.
- /The89/ G.S.A.M. Theunissen, A.J.A. Winnubst, A.J. Burggraaf: Segregation aspects in the ZrO₂-Y₂O₃ ceramic system. *J. Mat. Sci. Letters* 8 (1989) 55.
- /The79/ F. Thevenot, M. Bouchacourt: Le carbure de Bore matériau industriel performant. *L'Industrie Céramique* No 732 (1979) 655.
- /The88/ F. Theyssandier, C. Bernard, M. Ducarrion: Deposition of Nonstoichiometric TiC at High Temperature. *J. Electrochem. Soc.* Vol.135 (1988) 225.
- /The89a/ F. Thevenot: Boron Carbide - A Comprehensive Review. *Euro-Ceramics* 2 (1989) 2.
- /Tho86/ D.P. Thompson: Phase Relationships in Y-Si-Al-O-N Ceramics. *Mat. Sci. Res.* Vol.20 Plenum Press (1986) 79.
- /Til80/ W.A. Tiller: On the Kinetics of the Thermal Oxidation of Silicon. *J. Electrochem. Soc.* Vol. 127 (1980) 625.
- /Tje88/ A.K. Tjernlund: Sintering and Phase Studies in the System Si₃N₄-ZrO₂-Al₂O₃. *Advances in Ceramics* Vol.24 (1988) 1015.
- /Tka88/ E. Tkalcec, D. Navala, M. Cosic: Distribution of TiO₂ in the sintering of mullite products. *Mat. Sci. Forum* 34-36 (1988) 857.
- /Tog79/ J.M. Toguri: The Structure of the Molten FeO-Fe₂O₃-SiO₂ System. *J. Jpn. Inst. Met.* 43 (1979) 1099.
- /Tok91/ N.Y. Toker, L.S. Darken, A. Muan: Equilibrium Phase Relations and Thermodynamics of the Cr-O System in the Temperature Range of 1500⁰C to 1825⁰C. *Met. Trans.* Vol. B (1991) 225.
- /Tom89/ I.A. Tomuluk: Thermodynamic Analysis of the Crystallization of Amorphous Iron-Metal-Boron Alloys. *Fizika Metallov i Metallovedenie* 68 (1989) 518.

- /Tom89a/ I.A. Tomilin, S.D. Kaloshkin: Thermodynamic Analysis of the Crystallization of Amorphous Fe-M-B Alloys. *Phys. Met. Met. USSR* 68 (1989) 98.
- /Tou91/ M. Touanen, F. Theyssandier, M. Ducarroir: SiC-TiC multiphased materials obtained by CVD. *Mat. Sci. Eng. A* 147 (1991) 239.
- /Tri85/ S.N. Tripathi, G. Chattopadhyay, A.S. Kerkar: Thermodynamic Stability of $UMoO_6$. *J. Am. Cer. Soc.* Vol.68 No.5 (1985) 232.
- /Tro78/ M. Trontelej, D. Kolar: Reactions of AlN with the Iron Group Elements. *Science of Sintering* Vol.10 (1978) 195.
- /Tru88/ M.F. Trubelja, V.S. Stubican: Phase Equilibria and Ordering in the System Zirconia-Hafnia-Yttria. *J. Am. Cer. Soc.* 71 (1988) 662.
- /Tru91/ K.P. Trumble, M. Rühle: The Thermodynamics of Spinel Interphase Formation at Diffusion-Bonded Interfaces. *Acta Metallurgica et Materialia* 39 No.8 (1991) 1915.
- /Tsu89/ K. Tsukuma, M. Shimada, M. Koizumi: A New Compound $Si_3Al_4N_4C_3$ with the wurtzite structure. *J. Mat. Sci. Lett.* 1 (1989) 9.
- /Tum81/ H. Tuma, M. Ciznerova: The System Co-W-C. *Kovove Materialy Bratislava* 19 (1981) 389.
- /Tur73/ A.G. Turchanin, E.A. Guseva: Thermodynamic Properties of Refractory Carbides. *Sov. Pow. Met.* Vol. 12 No.1 (1973) 215.
- /Tur81/ A.G. Turchanin: Temperature and Concentration Dependences of Zirconium Carbide. *Inorg. Mat.* Vol. 17 No.1 (1981) 183.
- /Tur82/ A.G. Turchanin, S.A. Babenko, V.S. Poishchuk: Enthalpy and Specific Heat of Cubic Titanium Carbide Nitrides. *J. Phys. Chem.* 56(1) (1982) 23.
- /Tur68/ J.C. Turnbull: The Co-WC-TiC-TaC System. *Europäisches Symposium über Pulvermetallurgie* 2 in Stuttgart (1968).
- /Tyu83/ A.G. Tyurin: The V-C System. *Fiziko-chimiceskie issledovanija met.* No.11 (1983) 51.
- /Uhr75/ B. Uhrenius, H. Harvig: A Thermodynamic Evaluation of Carbide Solubilities. *Metal Science* Vol.9 (1975) 67.
- /Uhr80/ B. Uhrenius: Thermodynamic Properties of Tungsten Carbides. *Report Royal Inst. of Techn.* Stockholm (1980).
- /Uhr84/ B. Uhrenius: Calculation of the Ti-C, W-C and Ti-W-C Phase Diagrams. *Calphad* Vol. 8 No. (1984) 101.
- /Val74/ I.P. Valovka, Yu.B. Kuzma: New Ternary Borides in the U-(Fe,Co,Ni)-B systems. *Dopov. Akad. Nauk.* A 11 (1974) 1029.
- /Val89/ P. Vallet, C. Carel: The Fe-O Phase Diagram. *Bull. Alloy Phase Dia.* Vol. 10 No. 3 (1989) 209.
- /Vas80/ I.A. Vasi'leva, Zh.V. Granovskaya: Thermodynamic Properties of Hafnium Oxides: Russ. *J. Phys. Chem.* Vol. 54 No.4 (1980) 575.
- /Vel79/ T.Y. Velikanova, L.A. Petrenko, S.V. Shabanova: Phase Equilibrium Diagram of the Molybdenum Titanium-Carbide-Nickel System. *Sov. Powder Met.* Vol.18 No.1 (1979) 30.

- /Vel88/ T.Ya. Velikanova, V.Z. Kublii, B.V. Khaenko: Solid State transformation and Phase Equilibria in the Molybdenum-Carbon System. *Sov. Pow. Met.* Vol. 27 No. 7 (1988) 891.
- /Vel89/ T.Y. Velikanova: Methods of Investigation and Properties of Powder Metallurgy Materials. *Sov. Pow. Met.* Vol.28 No.9 (1989) 711.
- /Ven79/ A. Vendl: Untersuchungen im System Nb-Mo-N. *Monatshefte für Chemie* 110 (1979) 1099.
- /Ven85/ A.S. Venkatadri, V. Ramaswamy: The Iron-Niobium-Nitrogen System. *J. Alloy Phase Diagrams* 1 (1985) 19.
- /Ven90/ M. Venkatraman, J.P. Neumann: The C-Cr System. *Bull. Alloy Phase Dia.* Vol.11 No.2 (1990) 152.
- /Ves85/ E. Veselovska, J. Durisin, L. Repiska: Theoretical Examination of Phase Diagrams of Fe-C, Fe-Si and Fe-C-Si Systems. *Kovove Materialy* Vol. 23 No. 2 (1985) 156.
- /Ves86/ E. Veselovska, L. Repiska, D. Durisinova: Contribution to Fe-C Phase Diagram. *Hutnický Listy* 41 (1986) 403.
- /Via90/ J.C. Viala, P. Fortier, J. Bouix: Stable and metastable phase equilibria in the chemical interaction between aluminium and silicon carbide. *J. Mat. Sci.* Vol. 25 (1990) 1842.
- /Vil72/ Y.N. Vilik, S.S. Ordanyan, A.I. Avgustinik: Possible Structure of isothermal cross sections in the system Zr-W-C. *Izvest. Nauk Neorg. Mat.* Vol. 8 No. 7 (1972) 1245.
- /Vil73/ Y.N. Vilik, I.N. Danisina, Y.A. Omelchenko: Reaction of Rhenium with Zirconium Carbide at High Temperatures. *Inorg. Mat.* Vol. 9 No. 1 (1973) 130.
- /Vis81/ E.G. Viskova, A.N. Men, V.M. Kamyshev: Calculation of the Equilibrium Diagram of the C-Ti System by the Crystalline Quasi-particles Method. *Russ. J. Inorg. Chem.* 26 Band 8 (1981) 1191.
- /Vit87/ V.T. Vitusevich, A.K. Biletskii, V.S. Shumikhin: Enthalpy of Formation of Iron-Chromium-Carbon Melts. *Russ. J. Phys. Chem.* 61 No.3 (1987) 323.
- /Vit88/ V.T. Vitusevich, A.K Biletskii: Thermodynamic Properties of Liquid Mn-C Alloys. *Izvest. Akad. Nauk SSSR Met.* 6 (1988) 26.
- /Vit89/ V.T. Vitusevich: The System Fe-Si-B. *Rasplavy. Moskva* 4 (189) 102.
- /Vit90/ V.T. Vitusevich: The System Fe-B-C. *Rasplavya, Moskva* 1 (1990) 82.
- /Wad85/ H. Wada: Thermodynamics of the Fe-Cr-C System at 985 K. *Metall. Trans. A* 16 (1985) 1479.
- /Wad86/ H. Wada: Thermodynamics of the Fe-Mo-C System at 985 K. *Met. trans.* Vol. 17A (1986) 391.
- /Wag30/ C. Wagner, W. Schottky: Theorie der geordneten Mischphasen. *Z. phys. Chem.* B11 (1930) 163.
- /Wag82/ D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker et al.: The NBS tables of chemical thermodynamic properties, selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. *J. Phys.Chem. Ref. Data* , Vol.2, Supplement No.2, 1982.
- /Wak92/ W. Wakelkamp: Diffusion and Phase Relations in the Systems Ti-Si-C and Ti-Si-N. *Doktorarbeit Technische Universität Eindhoven, Niederlande* (1992).

- /Weg92/ A. Wegmann: Zur Konstitution ternärer Carboxid- und Oxinitridsysteme der Übergangsmetalle (4.-6. Gruppe). *Persönliche Mitteilung (Studienarbeit)* Kernforschungszentrum Karlsruhe, IMF I, 1992.
- /Wei80/ J. Weiss: Konstitutionsuntersuchungen und thermodynamische Berechnungen im System Si-Al-Zr/N-O. *Dissertation Uni Stuttgart* (1980).
- /Wei80a/ P. Weinberger: On the Electronic Structure of transition Metal Carbonitrides, Carboxides and Oxinitrides. *Phys. Stat. Sol. B* Vol. 98 (1980) 207.
- /Wei81/ J. Weiss, H.L. Lukas, J. Lorenz et al.: Calculation of Heterogeneous Phase Equilibria in Oxide-Nitride Systems. *Calphad* Vol.5, No.2 (1981), 125.
- /Wei90/ F. Weitzer, K. Remschig, J.C. Schuster: Phase Equilibria and Structural Chemistry in the Ternary Systems M-Si-N and M-B-N. *J. Mater. Sci. Techn. A* 7 (1989) 2152.
- /Whi88/ G.V. White, M.J. Ryan, K.J.D. MacKenzie et al.: Manufacture of Titanium Nitride by Carbothermal Reduction of Titanium Oxides. *Mat. Sci. Forum* 34-36 Part 2 (1988) 657.
- /Whi91/ C.E.T. White: Phase Diagrams of Indium Alloys and Their Engineering Applications. ASM, Ohio USA (1991).
- /Wie87/ U. Wiesner, W. Reichelt, G. Krabbes: Stability Fields in the System Mn-Mo-O. *Z. anorg. allg. Chemie* 551 (1987) 67.
- /Wil91/ T.B. Williams, D. Shino, E. Aoyahi et al.: Microstructure and strength of Si-Ti-C-O. *J. Mat. Sci.* 26 (1991) 4697.
- /Wol85/ L. Wolff, G. Bastin, H. Heijligers: The Titanium-Nitrogen System. *Solid State Ionics* 16 (1985) 105.
- /Woo76/ L.R. Woodyatt, G. Krauss: The Iron-Chromium-Carbon System. *Met. Trans. A* Vol. 7A (1976) 983.
- /Wri85a/ H.A. Wriedt: The Al-O (Aluminum-Oxygen) System. *Bull. Alloy Phase Diagr.* Vol. 6 No. 6 (1985) 549.
- /Wri85b/ H.A. Wriedt: The Be-O (Beryllium-Oxygen) System. *Bull Alloy Phase Diagr.* Vol. 6 No. 6 (1985) 553.
- /Wri86/ H.A. Wriedt: The Al-N System. *Bull. Alloy Phase Diagr.* Vol. 7 No. 4 (1986) 329.
- /Wri87/ H.A. Wriedt, J.L. Murray: The N-Ti (Nitrogen-Titanium) System. *Bull. Alloy Phase Diagrams* Vol. 8 No. 4 (1987) 378.
- /Wri87a/ H.A. Wriedt, N.A. Gokzen, R.H. Nafziger: The Fe-N System. *Bull. Alloy Phase Dia.* Vol. 8 No. 4 (1987) 335.
- /Wri89/ H.A. Wriedt, J.L. Murray: The N-W (Nitrogen-Tungsten) System. *Bull. Alloy Phase Diagrams* Vol.10 No.4 (1989) 358.
- /Wri90/ H.A. Wriedt: The O-Si System. *Bull. Alloy Phase Diagr.* Vol. 11 No. 1 (1990) 43.
- /Wri91/ H.A. Wriedt: The Fe-O (Iron-Oxygen) System. *J. Phase Equil.* Vol. 12 No. 2 (1991) 70.
- /Wu91/ H. Wu, B.A. Chin: Rapid Pressure solidification in an Al-Si alloy. *J. Mat. Sci. Let.* 26 (1991) 993.

- /Xu84/ Z. Xu, H. Zhang, S. Luo: Thermodynamic Calculation of the Driving Force for Martensitic Transformation in Fe-C. *Acta Metallurgica Sinica A* 20 No.3 (1984) 151.
- /Yam74/ K. Yamaguchi, G. Healy: Continuous Calorimetry in the Iron-Carbon System to 1900 K. *Met. Trans.* 5 (1974) 2591.
- /Yam87/ A. Yamaguchi: Affects of Oxygen and Nitrogen Partial Pressure on Stability of Metal, Carbide, Nitride and Oxide. *Taikabutsu Overseas* Vol.7 No.1 (1987) 4.
- /Yam89/ O. Yamaguchi, Y. Mukaida: Formation and Transformation of TiO₂ (Anatase) Solid Solution in the System TiO₂-Al₂O₃. *J. Am. Cer. Soc.* 72 (1989) 330.
- /Yam89a/S. Yamanaka, M. Miyake: Study of the U-Ti-O Ternary System. *J. Nucl. Mat.* 161 (1989) 204.
- /Yan76/ T.M. Yanushkevich, V.M. Zhukovskii, V.M. Ustyantsev: The CoO-MoO₃ System. *Russ. J. Inorg. Chem.* 21 (1976) 417.
- /Yan90/ D.L. Yaney, A. Joshi: Reaction between niobium and silicon carbide at 1373 K. *J. Mater. Res.* Vol. 5 No.10 (1990) 2197.
- /Yan91/ M. Yang, R. Stevens: Microstructure and Properties of SiC whisker reinforced ceramic composites. *J. Mat. Sci.* 26 (1991) 726.
- /Yan92/ V.N. Yanenskii: Structure and Properties of Nickel-Chromium Diboride Alloys. *Poroshkovaya Met.* (1) (1992) 32.
- /Yas90/ A.G. Yasnikov, M.G. Zuev, A.A. Fotiev: Phase relationships in the Y₂O₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅ system in the subsolidus region. *Russ. J. Inorg. Chem.* 35 No.11 (1990) 1663.
- /Yer75/ V.N. Yeremenko, T.Y. Velikanova, L.V. Artyukh et al.: Phase Diagram of Ternary System Hf-W-C. *Sov. Pow. Met.* Vol. 26 No. 1 (1987) 409.
- /Yet91/ M. Yethiraj, W.B. Yelon, K.H. J. Buschow: Magnetic structure of rare-earth-iron carbides. *J. Magn. Mat.* 97 (1991) 45.
- /Yok80/ H. Yokokawa, M. Fujishige, S. Ujiie: Chemical Thermodynamic Considerations on Aluminum Blast Furnace. *TMS Light Metals Committee, Proceedings of 114th Annual Meeting*, New York 24.-28.2.1985.
- /Yok87/ H. Yokokawa, M. Fujishige, Seiichi Ujiie et al.: Phase Relations Associated with the Aluminum Blast Furnace. *Met. Trans. B.* Vol. 18 B (1987) 433.
- /Yok88/ H. Yokokawa: Tables of Thermodynamic Properties of Inorganic Compounds. *J. of The National Chemical Laboratory for Industry* Vol.83 (1988) 27.
- /Yok90/ H. Yokokawa: Thermodynamic Analysis on Reaction Profile at Interface between LaMO₃ (M=Ni, Co,Mn) Electrode and ZrO₂ Electrolyte. To be Published.
- /Yok91/ H. Yokokawa: Chemical Thermodynamic Considerations in Sintering of LaCrO₃-based Perovskites. To be published in *J. Electrochem. Soc.*
- /Yos82/ M. Yoshimura, M. Jayaratna, S. Somiya: Phase Equilibria in the Pseudoternary System ZrO₂-Y₂O₃-Cr₂O₃. *Comm. Am. Ceram. Soc.* (1982) 166.
- /Yos84/ M. Yoshimura, M. Yamaguchi, S. Somiya: Reaction between Nd₂O₃ and WO₃. *Yogyo-Kyokai-Shi* 92 (1984) 425.

- /Yos88/ M. Yoshimura: Mullite-ZrO₂ Ceramics from Rapidly Quenched ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ Amorphous Phase. *Advances in Ceramics* Vol.24 (1988) 1053.
- /Yos90/ H. Yoshinaga: Grain-Boundary Structure and Strength in High-Temperature Materials. *Mat. Trans.* Vol. 31 No. 4 (1990) 233.
- /Yos90a/ M. Yoshimura, J. Kase, M. Hayakawa et al.: Oxidation Mechanism of Nitride and Carbide Powders. *Ceramic Trans.* Westerville, Ohio (1990) 337.
- /Yos90b/ M. Yoshimura, Y. Hanaue, S. Somiya: Non-Stoichiometric Mullites From Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ Amorphous Materials. *Cer. Trans.* Westerville, Ohio, USA (1990) 449.
- /Yos91/ H. Yoshida, S. Kume: Very High Pressure Sintering of Cubic Boron Nitrid with PSZ Additive. *J. Ceramic Soc. Jap.* 99 No.1145 (1991) 97.
- /You73/ W.S. Young: Molybdenum Sintering and the Molybdenum-Oxygen-Carbon System. *J. Less-Common Met.* 32 (1973) 321.
- /Yuk89/ M. Yukinobo, O. Ogawa, S. Goto: Activitis of Born in the Binary Fe-B, Co-B and Cu-B Melts. *Met. Trans.* B 20 No.5 (1989) 705.
- /Yur79/ T.J. Yurick, K.E. Spear: Thermodynamics of TiB₂ from Ti-B-N Studies. *Thermodynamics of Nuclear Materials*, Proceedings, Jülich (1979) 73.
- /Zai71/ Yu.G. Zainulin, S.I. Alyamovskii, G.P. Sheveikin: Homogeinity range for zirconium oxide nitride. *Russ. J. Inorg. Chem.* Vol.16 No.2 (1971) 164.
- /Zak80/ A.M. Zakharov, S.I. Yudkovskii, V.N. Kiseleva: The Molybdenum corner of the Mo-Cr-C System. *Sov. non-ferrous metals research* 5 (1980) 469.
- /Zak85/ A.M. Zakharov, V.P. Pshokin, E.I. Ivanova: The Niobium-Rich Region of the System Nb-B-C. *Izv. Akad. Nauk SSSR Met.* 5 (1985) 193.
- /Zak89/ A.M. Zakharov, A.A. Arnold: Triangularization of the Al-Si-O System. *Izvest. vyssich ucebnych zavedenij, Moskva* Vol.2 (1989) 75.
- /Zam90/ T. Zambetakis, J.M. Lihrmann, Y. Larrere et al.: Stability of pure and AlN-Alloyed Al₂O₃. *Science of Sintering*. Ed. D.P. Uskokovic, *Plenum Press* New York (1989) 613.
- /Zan71/ A. Zangvil, R. Ruh: Phase Relationships in the Silicon Carbide-Aluminum Nitride System. *J. Am. Soc.* 71 (10) (1988) 884.
- /Zan79/ A. Zangvil, L.J. Gauckler, G. Schneider, M. Rühle: The System Al-Be-C. *J. Mat. Sci.* 14 (1979) 2741.
- /Zan84/ A. Zangvil, R. Ruh: The Si₂Al₄N₄C₃ and Si₂Al₅N₅C₃ compounds as SiC-AlN solid solutions. *Mat. Sci. Eng.* 71 (1985) 159.
- /Zei89/ M. Zeitler, B. Wittig, W. Schmidt: equiTherm, Datenbank und Programm für thermodyn. Berechnungen. Version 1.0, *VCH Verlagsgesellschaft*, Weinheim, 1989.
- /Zha73/ A.M. Zhakharov, V.K. Arbutov, P.A. Korchagin: Quasi-Ternary System Mo-TiC-ZrC. *Izvest. Akad. Nauk SSSR Metally* (1973) 230.
- /Zha78/ A.M. Zhakharov: Effects of Zirconium and Niobium on the Phase Composition of Mo-0,6% C Alloy. *Izv. Akad. Nauk SSSR* 5 (1978) 245.

- /Zha91/ S. Zhang, Z.A. Munir: The combustion synthesis of refractory nitrides. *J. Mat. Sci.* 26 (1991) 3380.
- /Zho90/ X.-P. Zhong: Magnetic and Crystallographic Characteristic of Rare-Earth Ternary Carbides. *J. Magn. and Magn. Mat.* 86 (1990) 333.
- /Zhu73/ A.A. Zhukov, L.E. Shterenberg: Pseudo-Hexagonal Iron Carbide Fe_7C_3 and Eutectic Fe_3C - Fe_7C_3 in the Fe-C System. *Izvest. Akad. Nauk SSR Metally* 1 (1973) 181.
- /Zhu88/ A.A. Zhukov: Phase Diagram of Alloys of the System Fe-C. *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Met.* 4 (1988) 2.
- /Zhu91/ J. Zhu, X.G. Ning, H.G. Xu et al.: Characterization of the SiC and TiN whisker microstructure. *J. Mat. Sci.* 26 (1991) 3202.
- /Zie87/ G. Ziegler, J. Heinrich, G. Wötting: Relationship between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride. *J. Mat. Scie.* 22 (1987) 3041.

9. Anhang

Vorbemerkungen

Literatur

Sämtliche ausgewerteten Literaturstellen wurden nach Ihrem Informationsgehalt aufgeschlüsselt und in einem Katalog dieser Arbeit beigefügt (Kap. 9.1).

Für jedes System wurde überprüft, ob Phasendiagramme und/oder thermodynamische Daten vorliegen. Weiterhin wurden Phaseninformationen allgemeiner Art gesammelt. Hierunter fallen z.B. Informationen über Löslichkeitsbereiche, die Existenz ternärer Phasen sowie Mischkristallbildung.

Zu einigen Systemen konnten Literaturstellen ermittelt werden, die auf besondere technologische Eigenschaften einzelner Materialien hinweisen; diese sind in Kap. 9.1 unter der Spalte "Eigenschaften" vermerkt.

Technologische Eigenschaften und thermodynamische Daten

Die Materialeigenschaften Härte, Dichte, E-Modul, Ausdehnungskoeffizient und spezifischer elektrischer Widerstand wurden für die technologisch bedeutsamen Materialien in einem Katalog (Kap. 9.2) gezielt zusammengestellt. Die Daten stammen vorwiegend aus Sammelwerken /Tap92//Sam63//Sam74/.

Die thermodynamischen Daten beruhen auf den in "Thermo-Calc" integrierten Datenbanken /Jan78/ /Jan85/ /Jan92/ und wurden durch Abschätzungen der Daten für die ternären Phasen ergänzt (Kap. 9.2).

Daten zur Kristallstruktur wurden weitgehend von Pearson /Pea91/ übernommen.

Für das System Ti-Zr-C-B-N-O konnte eine eigene, neue thermodynamische Datenbank erstellt werden (Kap. 9.3).

Chemische Analysen und Röntgenbeugungsergebnisse

Die chemischen Analysen der bei Beendigung dieser Arbeit vorliegenden Proben sind im Anhang beigefügt (Kap. 9.4). Soweit möglich wurden alle Angaben in Atom-% umgerechnet, damit der Vergleich der Probenzusammensetzung bei der Einwaage und nach dem Heißpressen erleichtert wird.

Die umfangreichen Röntgenbeugungsergebnisse von Proben aus den Systemgruppen ÜM-C-O und ÜM-N-O (ÜM=Übergangsmetall) sind in Kap. 9.4 erfaßt, da eine tabellarische Auflistung der Ergebnisse unter Kap. 6 den fließenden Text zu abrupt unterbrochen hätte. Die Röntgenbeugungsergebnisse aller anderen, stichprobenartig untersuchten Systeme befinden sich in Kap. 6 bei den jeweiligen Einzelsystemen.

9.1 Tabellarische Aufschlüsselung der ausgewerteten Literaturstellen nach Informationsgehalt

	<u>Seite</u>
<u>0. Elemente</u>	195
0.1 Kohlenstoff	196
<u>1. Binäre Systeme</u>	196
<u>1.1 Binäre Carbidsysteme</u>	196
1.1.1 Binäre Carbidsysteme der Seltenen Erden	196
1.1.2 Binäre Carbidsysteme der Actiniden	196
1.1.3 Binäre Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	197
1.1.4 Binäre Carbidsysteme des Si, B, Al, Be	201
<u>1.2 Binäre Nitridsysteme</u>	203
1.2.1 Binäre Nitridsysteme der Seltenen Erden	203
1.2.2 Binäre Nitridsysteme der Actiniden	203
1.2.3 Binäre Nitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	203
1.2.4 Binäre Nitridsysteme des Si, Al, Be, B	205
<u>1.3 Binäre Oxidsysteme</u>	207
1.3.1 Binäre Oxidsysteme der Seltenen Erden	207
1.3.2 Binäre Oxidsysteme der Actiniden	208
1.3.3 Binäre Oxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	208
1.3.4 Binäre Oxidsysteme des Si, Al, Be, B	210

<u>1.4 Binäre Boridsysteme</u>	211
1.4.1 Binäre Boridsysteme der Seltenen Erden	211
1.4.2 Binäre Boridsysteme der Actiniden	212
1.4.3 Binäre Boridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	212
1.4.4 Binäre Boridsysteme des Si, Al, Be	214
<u>1.5 Binäre Metallsysteme</u>	214
<u>2. Ternäre Systeme</u>	216
<u>2.1 Ternäre Carbidsysteme</u>	216
2.1.1 Ternäre Carbidsysteme der Seltenen Erden	216
2.1.2 Ternäre Carbidsysteme der Actiniden	217
2.1.3 Ternäre Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	217
2.1.4 Ternäre Carbidsysteme des Si, Al, Be	221
2.1.5 Ternäre Carbidsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	222
2.1.6 Ternäre Carbidsysteme der Actiniden mit mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	224
2.1.7 Ternäre Carbidsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden	226
2.1.8 Ternäre Carbidsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	226
<u>2.2 Ternäre Nitridsysteme</u>	229
2.2.1 Ternäre Nitridsysteme der Seltenen Erden	229
2.2.2 Ternäre Nitridsysteme der Actiniden	229
2.2.3 Ternäre Nitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	229
2.2.4 Ternäre Nitridsysteme des Si, Al, Be	231

2.2.5 Ternäre Nitridsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	231
2.2.6 Ternäre Nitridsysteme der Actiniden mit mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	232
2.2.7 Ternäre Nitridsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden	232
2.2.8 Ternäre Nitridsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	233
<u>2.3 Ternäre Oxidsysteme</u>	235
2.3.1 Ternäre Oxidsysteme der Seltenen Erden	235
2.3.2 Ternäre Oxidsysteme der Actiniden	235
2.3.3 Ternäre Oxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	235
2.3.4 Ternäre Oxidsysteme des Si, Al, Be	237
2.3.5 Ternäre Oxidsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	237
2.3.6 Ternäre Oxidsysteme der Actiniden mit mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	241
2.3.7 Ternäre Oxidsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden	241
2.3.8 Ternäre Oxidsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	242
<u>2.4 Ternäre Boridsysteme</u>	244
2.4.1 Ternäre Boridsysteme der Seltenen Erden	244
2.4.2 Ternäre Boridsysteme der Actiniden	244
2.4.3 Ternäre Boridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	244
2.4.4 Ternäre Boridsysteme des Si, Al, Be	247
2.4.5 Ternäre Boridsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	247
2.4.6 Ternäre Boridsysteme der Actiniden mit mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	248

2.4.7 Ternäre Boridsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden	248
2.4.8 Ternäre Boridsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe	249
<u>2.5 Ternäre Carbonitridsysteme</u>	249
2.5.1 Ternäre Carbonitridsysteme der Seltenen Erden	249
2.5.2 Ternäre Carbonitridsysteme der Actiniden	249
2.5.3 Ternäre Carbonitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	250
2.5.4 Ternäre Carbonitridsysteme des Si, Al, Be	251
<u>2.6 Ternäre Carboxidsysteme</u>	252
2.6.1 Ternäre Carboxidsysteme der Seltenen Erden	252
2.6.2 Ternäre Carboxidsysteme der Actiniden	252
2.6.3 Ternäre Carboxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	252
2.6.4 Ternäre Carboxidsysteme des Si, Al, Be	253
<u>2.7 Ternäre Borocarbidsysteme</u>	254
2.7.1 Ternäre Borocarbidsysteme der Seltenen Erden	254
2.7.2 Ternäre Borocarbidsysteme der Actiniden	254
2.7.3 Ternäre Borocarbidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	254
2.7.4 Ternäre Borocarbidsysteme des Si, Al, Be	256
<u>2.8 Ternäre Boronitridsysteme</u>	257
2.8.1 Ternäre Boronitridsysteme der Seltenen Erden	257
2.8.2 Ternäre Boronitridsysteme der Actiniden	257

2.8.3 Ternäre Boronitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	257
2.8.4 Ternäre Boronitridsysteme des Si, Al, Be	258
<u>2.9 Ternäre Boroxidsysteme</u>	259
2.9.1 Ternäre Boroxidsysteme der Seltenen Erden	259
2.9.2 Ternäre Boroxidsysteme der Actiniden	259
2.9.3 Ternäre Boroxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	259
2.9.4 Ternäre Boroxidsysteme des Si, Al, Be	259
<u>2.10 Ternäre Oxinitridsysteme</u>	259
2.10.1 Ternäre Oxinitridsysteme der Seltenen-Erden	259
2.10.2 Ternäre Oxinitridsysteme der Actiniden	260
2.10.3 Ternäre Oxinitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe	260
2.10.4 Ternäre Oxinitridsysteme des Si, Al, Be	260
<u>3. Quaternäre Systeme</u>	262
<u>3.1 Quaternäre Carbidsysteme</u>	262
3.1.1 Quaternäre Carbidsysteme mit Si und/oder Al und Übergangsmetallen	262
3.1.2 Quaternäre Carbidsysteme der Übergangsmetalle	262
<u>3.2 Quaternäre Oxidsysteme</u>	263
3.2.1 Quaternäre Oxidsysteme der Übergangsmetalle	263
3.2.2 Quaternäre Oxidsysteme der Übergangsmetalle mit den Seltenen Erden	264
3.2.3 Quaternäre Oxidsysteme mit Si und/oder Al und Übergangsmetallen	264

<u>3.3 Quaternäre Carbonitridsysteme</u>	265
3.3.1 Quaternäre Carbonitridsysteme der Übergangsmetalle	265
3.3.2 Quaternäre Carbonitridsysteme mit Si und/oder Al	265
<u>3.4 Quaternäre Carboxidsysteme</u>	266
3.4.1 Quaternäre Carboxidsysteme der Übergangsmetalle	266
3.4.2 Quaternäre Carboxidsysteme mit Si und/oder Al	266
<u>3.5 Quaternäre Oxinitridsysteme</u>	266
3.5.1 Quaternäre Oxinitridsysteme mit Si oder Al	266
<u>3.6 Quaternäre Boronitridsysteme</u>	267
3.6.1 Quaternäre Boronitridsysteme mit Si	267
3.6.2 Quaternäre Boronitridsysteme mit Al	267
<u>3.7 Quaternäre Borocarbidsysteme</u>	268
3.7.1 Quaternäre Borocarbidsysteme mit Si	268
3.7.2 Quaternäre Borocarbidsysteme der Übergangsmetalle	268
<u>3.8 Quaternäre Systeme mit Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff</u>	268
<u>3.9 Quaternäre Systeme mit Kohlenstoff, Bor und Stickstoff</u>	269
<u>3.10 Quaternäre Metallsysteme</u>	269
<u>3.11 Quaternäre Boridsysteme</u>	269
<u>4. Quinäre Systeme</u>	270
<u>5. Senäre Systeme</u>	271

0. Elemente0.1 Kohlenstoff

Element	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
C		X			Man90
		X	X		Bad90

1. Binäre Systeme

1.1 Binäre Carbidsysteme

1.1.1 Binäre Carbidsysteme der Seltenen Erden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Y-C		X			Gsc86
	X	X			Mas90
La-C	X	X			Mas90
		X			Gsc86
Eu-C		X			Mas90
		X			Gsc86
Gd-C		X			Mas90
		X			Gsc86
Dy-C		X			Mas90
		X			Gsc86
Ho-C		X			Mas90
		X			Gsc86
Er-C		X			Gsc86
Tm-C		X			Gsc86

1.1.2 Binäre Carbidsysteme der Actiniden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Th-C	X	X			Ho184
	X	X			Gme72
U-C	X	X			Ho184
	X	X			Gme72
Pu-C	X	X			Ho184
	X	X			Gme72

1.1.3 Binäre Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ti-C	X	X	X	Hoher Schmelz- punkt; hohe Härte, gute Wärmeleitfähig- keit, gute elek. Leitfähigkeit	Oht88
		X	X		Fes71
	X	X	X		Vis81
	X	X			Bur85
	X		X		Koy73
		X			The88
		X			Osh83
		X			Ka186
		X			Pan90
		X			Sin89
			X		Shi91
		X			Täs91
Zr-C	X	X			Bur85
	X				Mas90
	X				Cza77
	X	X	X		Sto73
	X	X			Kub76
		X	X		Tur73
		X	X		Bo167
		X	X		Tur81
		X	X		Kan67
		X			Kac91
		X			Sin89
		X	Shi91		
Hf-C		X	X		Bo167
	X	X			Per87

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Hf-C	X	X			Oka90
V-C	X	X			Gha85
	X	X	X		Car85
	X	X	X		Sic90
	X	X	X		Sto73
		X	X		Lit80
		X	X		Co191
	X	X			Hua91
Nb-C	X	X			Bur85
	X	X	X		Smi87
		X	X		She73
		X	X		Tur39
			X		Kan67
	X	X			Das86
		X			Mis90
		X			Kur90
		X			Pet90
Ta-C	X	X			Bur85
		X	X		Gus87
	X	X			Kha78
	X	X			Rag85
		X	X		She72
Cr-C	X	X	X		Sic89
		X	X		Daw77
		X	X		Ere73
		X	X		Sma81
	X	X	X		And87

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Cr-C	X	X	X		Ber87
		X			Pap73
	X	X			Ere87
	X	X			Ven90
	X	X	X		Bha90
	X	X	X		Gui90
			X		Shi91
		X			Pet88
		X			Bou91
Mo-C	X	X			Kha78
	X	X			Ve188
	X	X	X		And88
		X	X	Temperatur- beständigkeit hohe Härte	Dan85
		X			Chr91
W-C	X	X	X	Hohe Härte	Uhr84
	X	X	X		Gus87
	X	X			Kha78
	X	X	X		Gup75
	X	X			Sa184
	X	X	X		Uhr80
	X	X	X		Gro88
		X			Rio84
Mn-C	X	X			Sic89
	X				But85
		X	X		Daw80
	X	X	X		Lee89

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Mn-C		X	X		Kle74
		X	X		Vit88
		X	X		Moa71
		X			Ni90
Tc-C	X				Bur73
	X	X			Ere89
Re-C	X	X			Mas90
Fe-C	X	X	X		Gus87
	X				Zhu73
	X	X	X		Oht89
		X	X		Lim89
	X		X		Zhu73
	X	X	X		Gus85
	X				Ves86
	X	X			Zhu88
	X	X			Nov83
	X	X			Zhu88
	X	X			Oht84
	X	X	X		Ves85
	X	X			Ves85
	X				Nis81
		X	X		Har71
		X			Schü 90
		X			Maz89
	X	X			Gu190
	X	X	X		Arg79
	X			Yam74	

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Fe-C		X			Igu75
		X			Kim88
		X			Jön90
		X	X		Nis88
		X	X		Kha81
		X			Hsu83
		X	X		Xu84
Co-C	X	X			Oht84
	X	X			Gui77
		X			Gab88
	X				Kra90
Ni-C	X	X			Oht84
		X			Gab88

1.1.4 Binäre Carbidsysteme des Si, B, Al, Be

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Si-C		X	X	Hohe Härte hohe Wärmekapa- zität	Che71
	X	X	X		Ole84
	X	X	X		Kle90
	X	X	X		Yok87
		X			Kin82
			X		Elastische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Poro- sität

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Si-C	X	X	X		Smi83
		X			Aki91
		X			Cho91
		X			Yan91
			X	Allgem. Inf.	Car90
		X			Sin89
		X			Yos90
		X			Fit90
			X		Shi91
		X			Dut88
		X			Oka88
		X			Lin91
		X	X	X	Kle 93a
B-C	X				Mas90
		X		Hohe Mikrohärt	Bou79
	X	X			Bea83
	X	X		Gute elektr. Leitfähigkeit, opt. u. mech. Eigenschaften	The79
	X	X			The82
		X			Schw 91
	X	X			Gos91
		X			Gog89
Al-C	X	X	X		Yok87
		X			Ode87
		X	X		Rin80

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Al-C		X			Schu 82
		X			Lih92
Be-C		X	X		Rin80

1.2 Binäre Nitridsysteme

1.2.1 Binäre Nitridsysteme der Seltenen Erden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ce-N	X	X	X		Ka181

1.2.2 Binäre Nitridsysteme der Actiniden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Np-N		X			Gme72

1.2.3 Binäre Nitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ti-N	X	X		Hohe Härte	Etc87
	X	X			Etc84
	X	X			Wo185
	X	X	X		Wri87
	X	X			Len88
	X	X			Wri87
	X	X			Bar88
	X	X	X		Oht90
	X	X			Yur89
			X		

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ti-N	X	X			Kub83
	X	X			Bac90
		X			Etc91
Zr-N	X	X			Kub76
			X		Bo176
		X	X		Gus75
		X	X		Ga171
		X			Bo176
Hf-N	X	X		geringer elektr Widerstand; geringe Wärme- ausdehnung, gute Wärme- leitfähigkeit	Per87
	X	X			Oka90
V-N	X	X			Car86
	X	X	X		Luk85
		X	X		Far73
		X			Pot72
		X			Arb75
	X	X	X		Oht91
Nb-N	X	X			Kie86
		X			Ven85
		X			Fog81
Ta-N	X	X			Scho 83
	X	X			Ett86
	X	X			Gei73
		X			Bur84
Mo-N	X	X			Ett86

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Mo-N	X	X	X		Fri91
W-N	X	X			Wri89
Cr-N		X			Ter91
	X	X	X		Fri91
		X			Pug89

1.2.3 Binäre Nitridsysteme der Übergangsmetalle 7. und 8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Mn-N	X	X			Bur84
	X	X			Gok90
	X	X			Bur84
Fe-N	X	X	X		Fri87
	X	X			Wri87
		X			Ven85
		X			Mit91
	X	X	X		Fri91
		X	X		Hi175
		X	X		Mc180
	X	X	X		Kun86

1.2.4 Binäre Nitridsysteme des Si, Al, Be, B

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Si-N		X			Kos82
		X		Hohe Härte; hervorragende Wärmeschock- beständigkeit, gutes Ver- schleißverhal- ten	Sor82

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Si-N		X			Pet81
		X			Lan80
		X			Zie87
		X		Halbleiter	Pyk69
		X			Gle57
		X			Jen76
		X			Gus74
		X			Kin82
		X			Schu 88
		X			Nic90
	X	X	X		Smi83
		X			Heu90
		X			Yos90
B-N	X	X			Sok86
	X				Nic90
	X	X			Yur79
	X	X			Bad81
		X			Sin89
		X			Yos91
		X			Oka90
		X			Dzh90
		X			Sir79
		X			Bun63
		X			Sig91
	X		X	Ku190	
Al-N	X	X			Wri86

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Al-N		X		Elastische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Poro- sität	Ruh85
	X				Nic90
		X	X		Ku190

1.3 Binäre Oxidsysteme

1.3.1 Binäre Oxidsysteme der Seltenen Erden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Sc-O	X				Mas90
Y-O	X				Mas90
		X			Kri90
		X			Mar90
La-O		X	X		Jan78
		X			Saf88
Ce-O		X	X		Jan78
	X				Mas90
		X			Wu91
		X			Tet87
Pr-O	X				Mas90
Nd-O		X	X		Jan78
	X				Mas90
Gd-O		X	X		Jan78
Dy-O		X	X		Jan78
Ho-O		X	X		Mar83
Er-O		X			Jan78

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Er-0	X				Mas90
Lu-0		X	X		Mar83
R-0		X			Yok91

R=Seltene Erden

1.3.2 Binäre Oxidsysteme der Actiniden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
U-0		X			Tet84

1.3.3 Binäre Oxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.	
Ti-0		X	X		Jan78	
		X	X		Sly73	
		X	X		Ban82	
		X	X		Jan80	
		X			Tet89	
	X	X			Mur87	
	X	X			Alt84	
	X	X			Kha86	
	X	X			Kub83	
	X	X	X		Ono90	
				X		Tyu90
			X			Oka91
		X			Tet87	
Zr-0	X	X			Kub76	
		X	X		Jan78	

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Zr-0	X	X			Abr86
	X	X			Ack77
	X	X			Rau81
	X	X			Ara88
		X			Stu84
		X			Neg89
		X			Ada86
		X			Sin89
		X			Kri90
				X	Shi91
		X			Mar90
Hf-0		X	X		Jan78
		X	X		Vas80
		X	X		Kor75
	X				Mas90
		X			Mar90
V-0	X	X	X		Mat88
	X	X			Blo83
Nb-0	X	X			Nai84
	X	X	X		Mat88
		X			Kit88
				Stabilität	Hal87
Ta-0	X	X			Jeh72
		X			Lee86
		X			Ike89
Cr-0	X	X			Blo83
	X	X			Mua85

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Cr-0	X	X			Joh68
	X	X	X		Tok91
Mo-0	X	X			Mas90
W-0	X	X			Sa184
		X			Wri89
Mn-0	X				Mas90
	X	X			Qiy89
		X			Tet87
Re-0		X	X		Stu76
Fe-0	X	X			Now89
	X	X			Va189
		X			Goe80
	X				Tok91
		X	X		One87
		X	X		One88
		X			Tet87
Co-0		X	X		Jac85
		X	X		Nar85
	X				Mas90
		X			Pic89
Ni-0	X	X			Mas90
Ru-0		X	X		Cor89

1.3.4 Binäre Oxidsysteme des Si, Al, Be, B

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Si-0	X	X			Gok90
		X			Mon83

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Si-0		X			Bec87
	X	X			Joh68
		X			Heu90
		X			Car90
		X			Kaz89
		X			Fit90
Al-0	X	X			Wri85
		X			Car90
		X			Kaz89
	X	X			Coo90
		X			Sta88
		X			Fli91
Be-0	X	X			Wri85
		X			Mis91

1.4 Binäre Boridsysteme

1.4.1 Binäre Boridsysteme der Seltenen Erden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
La-B	X				Li91
Sc-B	X	X			Mas90
Y-B	X	X			Mas90
Ce-B	X	X			Mas90
Pr-B	X	X			Mas90
Nd-B	X	X			Mas90
Pm-B	X	X			Mas90

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Sm-B	X	X			Mas90
Eu-B	X	X			Mas90
Gd-B	X	X			Mas90
Tb-B	X	X			Mas90
Dy-B	X	X			Mas90
Ho-B	X	X			Mas90
Er-B	X	X			Mas90
Tm-B	X	X			Mas90
Yb-B	X	X			Mas90
Lu-B	X	X			Mas90

1.4.2 Binäre Boridsysteme der Actiniden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Th-B	X	X			Mas90
Pa-B	X	X			Mas90
U-B	X	X			Mas90
Np-B	X	X			Mas90
Pu-B	X	X			Mas90
Am-B	X	X			Mas90

1.4.3 Binäre Boridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ti-B	X	X			Mas90
	X	X			Yur79
		X			Pet88

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ti-B		X			Abo81
		X	X		Rez87
	X				Riv91
Zr-B	X	X			Kub76
		X	X		Rez87
		X			Bra91
Hf-B	X				Mas90
		X	X		Rez87
V-B	X	X			Mas90
		X	X		Rez87
Nb-B	X				Mas90
		X	X		Rez87
Ta-B	X				Mas90
		X	X		Rez87
Cr-B		X			Pap73
	X				Mas90
		X	X		Rez87
Mo-B		X	X		Omo81
	X				Mas90
W-B	X				Mas90
Mn-B	X	X			Mas90
Re-B	X				Mas90
Fe-B	X	X			Mas90
		X			Ays90
		X			Coc84
		X			Fog80
		X			Dre91

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Fe-B		X	X		Ka184
	X	X	X		Yuk89
Co-B	X	X			Mas90
Ni-B	X	X			Mas90
Ru-B	X				Mas90

1.4.4 Binäre Boridsysteme des Si, Al, Be

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Si-B	X	X	X	Hochtemperatur- beständig	Arm81
	X	X		Hohe Härte	Ma181
		X	X		Arm81
	X	X			Ole84

1.5 Binäre Metallsysteme

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Zr-Si	X	X			Kub76
Si-Al		X			Ode87
		X			Wu91
		X			Klu90
		X			Ris90
Fe-Ti	X	X	X		Oht88
		X			Coc84
Ti-W		X	X		Uhr84
Fe-W	X	X	X		Gus87
Fe-Nb	X	X	X		Oht89

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Fe-Nb	X	X			Das86
		X			Ven85
Fe-Mn	X	X	X		Lee89
		X			Coc84
Fe-Si	X	X	X		And86
	X	X			Ves85
Fe-Mo	X	X	X		And88
Fe-Cr		X			Coc84
	X				Tok91
Fe-V		X			Coc84
Fe-Co		X			Coc84
Fe-Ni		X			Coc84
Co-W	X	X	X		Gui89
	X	X			Gui89
Ta-Nb		X			Lee86
Ta-V		X			Lee86
W-Hf	X	X			Yer75
Co-V	X				Fi170
Mo-Si		X	X		Omo81
Cr-Si		X			Sob91
Ti-Si		X			Ca191
Ti-Nb		X			Fen90

2. Ternäre Systeme

2.1 Ternäre Carbidsysteme

2.1.1 Ternäre Carbidsysteme der Seltenen Erden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
La-Gd-C		X			Ho184
Y-La-C		X			Ho184
La-Ce-C		X			Ho184
La-Pr-C		X			Ho184
La-Nd-C		X			Ho184
La-Tb-C		X			Ho184
La-Dy-C		X			Ho184
La-Ho-C		X			Ho184
La-Er-C		X			Ho184
La-Lu-C		X			Ho184
Ce-Pr-C		X			Ho184
Ce-Nd-C		X			Ho184
Ce-Gd-C		X			Ho184
Ce-Dy-C		X			Ho184
Ce-Er-C		X			Ho184
Pr-Nd-C		X			Ho184
Pr-Gd-C		X			Ho184
Pr-Ho-C		X			Ho184
Pr-Er-C		X			Ho184
Pr-Lu-C		X			Ho184
Nd-Gd-C		X			Ho184
Nd-Dy-C		X			Ho184
Nd-Ho-C		X			Ho184
Nd-Er-C		X			Ho184

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Gd-Dy-C		X			Ho184
Gd-Ho-C		X			Ho184
Gd-Er-C		X			Ho184
Dy-Ho-C		X			Ho184
Dy-Er-C		X			Ho184
Ho-Er-C		X			Ho184

2.1.2 Ternäre Carbidsysteme der Actiniden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Th-U-C		X			Ho184
Th-Np-C		X			Ho184
Th-Pu-C		X			Ho184
U-Pu-C		X			Ho184

2.1.3 Ternäre Carbidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ti-Zr-C	X	X	X		Gus84
Ti-Hf-C	X	X	X		Gus84
Ti-V-C	X	X	X		Gus84
Ti-Nb-C	X	X	X		Gus85
	X	X			Ono81
Ti-Ta-C	X	X	X		Gus85
		X			Tas90
Ti-W-C	X	X	X		Uhr84

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Zr-Hf-C	X	X	X		Gus84
Cr-Mn-C	X	X			Schu 80
Mo-Ni-C	X	X			Bar90
W-Co-C	X	X	X		Gui89
	X				Tum81
	X	X	X		Joh78
		X			Mcc90
Ti-Fe-C	X	X	X		Oht88
	X	X			Ram85
	X	X			Ram85
	X	X			Fra89
		X	X		Ba178
		X	X		Bra81
Ti-Co-C	X	X			Ram85
Zr-Fe-C	X	X		Hohe Festigkeit	Shu74
Zr-Ni-C	X	X			Lei73
Hf-Fe-C	X	X		Hohe Festigkeit	Shu74
Zr-V-C	X	X	X		Gus84
	X	X			Ett68
Zr-Nb-C	X	X	X		Gus85
Zr-Ta-C	X	X	X		Gus85
Zr-W-C	X	X			Kuz65
	X	X			Vi172
	X	X		Hohe Härte	Sav77
		X			Mat73
		X			Zak73
Hf-V-C	X	X			Rog77

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Hf-Ta-C	X	X	X		Gus85
Hf-Mo-C	X				Ere74
Hf-W-C	X	X		Hohe Härte	Sav77
	X	X			Yer75
	X	X			Art79
V-W-C	X	X			Rog77
Nb-Cr-C	X	X	X		Ans78
Cr-Mo-C	X	X			Ere87
	X	X			Ere87
Cr-W-C	X				Ere86
Mo-W-C	X				Gor71
Cr-Ti-C	X	X			Ere90
V-Fe-C	X				Gra66
	X	X	X		Hua91
		X	X		Bra81
Nb-Fe-C	X	X	X		Oht89
	X	X			Das86
	X	X	X		Hua90
		X	X		Bal78
		X	X		Bra81
Ni-Ti-C	X	X			Fra89
Nb-Ni-C	X	X	X		Ans78
Ta-Fe-C		X			Rag85
Ta-Ni-C	X	X			Jac77
Cr-Fe-C		X			Woo76
	X	X	X		And88
		X	X		Her87

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Cr-Fe-C	X				Leo89
		X	X		Vit87
		X			Wad85
Cr-Ni-C	X	X	X		Ans78
Mo-Fe-C	X	X	X	Korrosionsbe- ständigkeit; Härte; Abrasions- beständigkeit	Gui88
	X	X			Schu 92
		X	X		Wad86
	X	X			Ips90
	X	X	X		Uhr75
W-Fe-C	X	X			Po170
	X	X			Gab85
	X	X	X		Uhr75
	X	X			Jan90
W-Co-C	X	X			Po170
	X	X			Gab85
		X			Ake79
	X	X	X		Gui89
	X	X			Mü190
W-Ni-C	X	X			Gab85
Tc-Ti-C		X			Ere89
Tc-Ta-C		X			Ere89
Tc-Nb-C		X			Ere89
Tc-V-C		X			Ere89
Tc-Mo-C		X			Ere89
Tc-W-C		X			Ere89

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Zr-Re-C	X	X			Ere89
Hf-Re-C	X	X		Hohe Mikrohärtete	Vi173
	X				Ere89
Ta-Re-C	X	X			Ord69
Ti-Re-C	X				Ere89
V-Re-C	X				Ere89
Cr-Re-C	X				Ere89
Nb-Re-C	X				Ere89
Mo-Re-C	X				Ere89
W-Re-C	X				Ere89
Mn-Fe-C	X	X	X		Cho78
		X			Liu91
	X	X			Schü 77
Fe-Co-C	X	X	X		Gui88
Ni-Co-C		X			Gab88
Cr-Ni-C	X	X	X		Kaj90

2.1.4 Ternäre Carbidsysteme des Si, Al, Be

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Si-Al-C	X	X	X		Yok88
		X	X	Al_4SiC_4 thermodynamisch sehr stabil	Beh84
	X	X			Via90
		X			Ino80
		X			Ino80

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Si-Al-C		X			Bro91
		X			Lav91
Si-Be-C	X	X	X		Saf77
Al-Be-C	X	X			Zan79

2.1.5 Ternäre Carbidsysteme der Seltenen Erde mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ce-Fe-C		X			Zho90
Pr-Fe-C		X			Zho90
Sm-Fe-C		X			Zho90
Gd-Fe-C		X			Zho90
Tb-Fe-C		X			Zho90
Dy-Fe-C		X			Zho90
Ho-Fe-C		X			Zho90
Y-Fe-C		X			Zho90
Er-Fe-C		X			Zho90
Tm-Fe-C		X			Zho90
Lu-Fe-C		X			Zho90
Sc-Hf-C	X	X			Ve189
Sc-Zr-C	X	X			Ve189
Sc-Ti-C	X	X			Ve189
Sc-Nb-C	X	X			Ve189
Sc-Ta-C	X	X			Ve189
Sc-V-C	X	X			Ve189
Sc-Mo-C	X	X			Ve189
Sc-W-C	X	X			Ve189

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Sc-Cr-C	X	X			Ve189
Sc-Fe-C		X			Hof92
Sc-Co-C		X			Hof92
Sc-Ni-C		X			Hof92
Sc-Ru-C		X			Hof92
Sc-Rh-C		X			Hof92
Sc-Os-C		X			Hof92
Sc-Ir-C		X			Hof92
Sc-Re-C	X	X			Ve189
Sc-Tc-C	X	X			Ve189
Ce-Ni-C		X			Pöt92
La-Ni-C		X			Pöt92
Pr-Ni-C		X			Pöt92
Nd-Ni-C		X			Pöt92
Sm-Ni-C		X			Pöt92
Gd-Ni-C		X			Pöt92
Tb-Ni-C		X			Pöt92
Dy-Ni-C		X			Pöt92
Ho-Ni-C		X			Pöt92
Er-Ni-C		X			Mus93
Tm-Ni-C		X			Mus93
Yb-Ni-C		X			Mus93
Lu-Ni-C		X			Mus93
Y-Mn-C		X			Kah92
Er-Mn-C		X			Kah92
Tm-Mn-C		X			Kah92
Tb-Mn-C		X			Kah92

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Dy-Mn-C		X			Kah92
Ho-Mn-C		X			Kah92
Sc-Fe-C		X			Pöt 92a
Sc-Co-C		X			Pöt 92a
Sc-Ni-C		X			Pöt 92a
Y-Ni-C		X			Mos92
Dy-Ni-C		X			Mos92
Lu-Ni-C		X			Mos92
Th-Ni-C		X			Mos91
Y-Fe-C		X			Ger87

2.1.6 Ternäre Carbidsysteme der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Th-Ni-C	X	X			Mos91
U-W-C	X				Beh90
U-Ru-C		X	X		Kle91
Th-Mo-C		X			Ho184
Th-Re-C		X			Ho184
Th-Ru-C		X			Ho184
Th-Os-C		X			Ho184
Th-Ir-C		X			Ho184
Th-Ni-C		X			Ho184
Th-Pt-C		X			Ho184
U-Zr-C		X			Ho184
U-Hf-C		X			Ho184

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
U-V-C		X			Ho184
U-Nb-C		X			Ho184
U-Ta-C		X			Ho184
U-Cr-C		X			Ho184
U-Mo-C		X			Ho184
U-W-C		X			Ho184
U-Tc-C		X			Ho184
U-Re-C		X			Ho184
U-Fe-C		X			Ho184
U-Ru-C		X			Ho184
U-Os-C		X			Ho184
U-Co-C		X			Ho184
U-Rh-C		X			Ho184
U-Ir-C		X			Ho184
U-Ni-C		X			Ho184
U-Pt-C		X			Ho184
Pu-Mo-C		X			Ho184
Pu-W-C		X			Ho184
Pu-Tc-C		X			Ho184
Pu-Fe-C		X			Ho184
Pu-Ru-C		X			Ho184
Pu-Rh-C		X			Ho184
U-Ni-C		X			Ger86

2.1.7 Ternäre Carbidsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Sc-Al-C	X	X			Pet92
Y-Al-C	X	X			Pet92
La-Al-C	X	X			Pet92
Ce-Al-C	X	X			Pet92
Pr-Al-C	X	X			Pet92
Nd-Al-C	X	X			Pet92
Pm-Al-C	X	X			Pet92
Eu-Al-C	X	X			Pet92
Dy-Al-C	X	X			Pet92

2.1.8 Ternäre Carbidsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Mo-Si-C	X	X			Loo82
Mo-Si-C	X	X			Mes89
		X			Kur88
Nb-Si-C	X	X			Ste82
	X	X			Yan90
		X			Cho91
Zr-Al-C	X	X			Schu 80
Hf-Al-C	X	X			Schu 80
Nb-Al-C	X	X			Schu 80
Ta-Al-C	X	X			Schu 80

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ta-Si-C		X			Si190
Ti-Si-C	X	X			Mes89
		X			Schm 90
		X			Si190
	X	X			Cho90
	X	X			Ho189
		X			Kim88
	X	X			Jer90
	X				Lya91
	X	X			Bi191
	X	X			Lya91
	X				Tou91
			X		Kur88
Ti-Al-C		X			Cam88
	X	X	X		Jar91
Zr-Si-C		X			Sin91
		X			Kac91
V-Si-C	X				Lya91
	X	X			Lya91
		X			Kur88
Fe-Si-C	X	X	X		Ves85
	X	X			Ves85
	X	X			Schi 89
		X			Öst89
	X				Lya91
	X	X			Jan90

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Fe-Si-C	X	X	X		Lac91
	X	X			Lya91
		X			Kur88
	X	X			Schi 88
Fe-Al-C	X	X	X		Yok87
		X			Sar91
Fe-Al-C	X		X		Ode89
Ni-Si-C	X	X			Schi 89
		X			Cho91
		X			Kur88
	X	X			Schi 89
Co-Si-C		X			Cho91
Cr-Si-C		X			Sob91
	X				Lya91
	X	X			Bor79
	X	X			Lya91
		X			Kur86
		X			Din86
Mn-Si-C	X				Lya91
	X	X			Lya91

2.2 Ternäre Nitridsysteme

2.2.1 Ternäre Nitridsysteme der Seltenen Erden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
La-Ce-N		X			Ho184
La-Nd-N		X			Ho184
La-Gd-N		X			Ho184
Ce-Pr-N		X			Ho184
Ce-Nd-N		X			Ho184
Ce-Gd-N		X			Ho184
Nd-Gd-N		X			Ho184
Eu-Gd-N		X			Ho184
Gd-Yb-N		X			Ho184
La-Gd-N		X			Ho184
Pr-Gd-N		X			Ho184

2.2.2 Ternäre Nitridsysteme der Actiniden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Th-U-N	X	X			Ho184
U-Pu-N	X	X			Ho184

2.2.3 Ternäre Nitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ti-Mo-N	X	X			Len88
	X	X			Len89
	X				Bar78

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ti-Mo-N	X	X			Len89
	X	X			Len89
Ti-W-N	X	X			Ett85
Zr-Mo-N	X				Bar78
	X	X			Ett85
Hf-Ta-N	X	X			Ord85
Hf-Mo-N	X	X			Ord85
	X				Bar78
	X	X			Ett85
Hf-W-N	X	X			Ord85
V-Mo-N	X				Ett83
Nb-Mo-N	X				Ett83
	X	X			Ord85
Ta-Mo-N	X				Ett83
	X	X			Ven79
Cr-Mo-N	X				Ett83
	X	X	X		Fri91
Cr-W-N	X	X			Ett78
Cr-Hf-N	X	X			Gri88
Cr-Zr-N	X				Gri81
Ti-Zr-N		X			Khi90
Cr-Mn-N	X	X			Ett78
Nb-Fe-N	X				Ven85
	X	X			Jun88
	X	X	X		Ba189
Mn-Fe-N	X	X			Bur84
Fe-Ti-N	X	X	X		Oht91

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Fe-V-N	X	X	X		Oht91
Cr-Fe-N	X	X	X		Fri90
		X			Rag84
Fe-Ni-N	X	X	X		Fri91
		X	X		Che91

2.2.4 Ternäre Nitridsysteme des Si, Al, Be

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Si-Al-N	X	X			Wei90
	X	X	X		Rot92
	X	X	X		Jon92

2.2.5 Ternäre Nitridsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Nd-Fe-N		X			Mir91
Sm-Fe-N		X			Mir91
Sc-Ti-N		X			Hol84
Sc-V-N	X	X			Hol84
Y-Zr-N		X			Hol84
Y-V-N	X	X			Hol84
Ce-V-N	X	X			Hol84
Pr-V-N	X	X			Hol84

2.2.6 Ternäre Nitridsysteme der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
U-Ti-N	X	X			Ho184
U-Hf-N	X	X			Ho184
U-Zr-N	X	X			Ho184
Th-Zr-N	X	X			Ho184
Pu-Zr-N	X	X			Ho184
U-Hf-N	X	X			Ho184
U-V-N	X	X			Ho184
U-Nb-N	X	X			Ho184
U-Ta-N	X	X			Ho184
Th-Cr-N	X	X			Ho184
U-C-N	X	X			Ho184
U-Cr-N	X	X			Ho184
Pu-Cr-N	X	X			Ho184

2.2.7 Ternäre Nitridsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Pr-Al-N	X	X			Schu 85
Gd-Al-N		X			Schu 85
Tb-Al-N		X			Schu 85
Dy-Al-N		X			Schu 85
Ho-Al-N		X			Schu 85

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Er-Al-N		X			Schu 85
Tm-Al-N		X			Schu 85
Yb-Al-N		X			Schu 85
Lu-Al-N		X			Schu 85
Sc-Al-N	X	X			Schu 85
Y-Al-N	X	X			Schu 85
Sc-Si-N	X	X			Wei91
Ce-Si-N	X	X			Wei91
Ho-Si-N	X	X			Wei91

2.2.8 Ternäre Nitridsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
V-Al-N	X	X			Schu 85
Cr-Al-N	X	X			Schu 85
Mo-Al-N	X	X			Schu 85
W-Al-N	X	X			Schu 85
Ni-Al-N		X			Tro78
Co-Al-N		X			Tro78
Fe-Al-N		X			Tro78
Mn-Al-N	X	X			Schu 85

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Re-Al-N	X	X			Schu 85
Al-Ta-N	X	X			Schu 85
Al-Hf-N	X	X			Schu 84
Al-Ti-N	X	X			Schu 88
	X	X			Ho189
	X	X			Ike91
Si-Cr-N	X	X			Schu 88
		X			Ede90
Si-Mo-N	X	X			Schu 85
Si-W-N	X	X			Schu 88
Si-Re-N	X	X			Schu 84
Si-Ti-N		X			Som81
	X	X			Schu 85
		X			Mor86
		X			Si190
	X	X	X		Bey84
	X	X	X		Rog92
Si-Zr-N	X	X			Schu 85
Si-Hf-N	X	X			Schu 85
	X	X			Schu 88
Si-V-N	X	X			Schu 85

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Si-Ta-N	X	X			Schu 85
Si-Nb-N	X	X			Schu 85
Si-Co-N		X			Ede90
Si-Ni-N		X			Ede90
Al-Nb-N	X	X			Schu 85
Al-Ti-N		X			Kno85

2.3 Ternäre Oxidsysteme

2.3.1 Ternäre Oxidsysteme der Seltenen Erden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Y-La-O	X	X			Sur81
Y-Nd-O	X	X			Sur81
Nd-Yb-O	X	X			Sur81

2.3.2 Ternäre Oxidsysteme der Actiniden

Zu dieser Systemgruppe konnten keine verwertbaren Informationen ermittelt werden.

2.3.3 Ternäre Oxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ti-Zr-O		X			Sur81
	X	X			She80
		X			Yan91
Ti-Hf-O	X	X			She80
		X			Red90

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Zr-W-0	X	X			Cha66
V-Nb-0		X			Lee86
V-Cr-0	X	X			Cop77
V-Mo-0	X	X			Ker72
Nb-Ta-0		X			Lee86
		X			Aly89
Cr-Mo-0	X	X			Svo81
Ti-Nb-0	X	X			Per90
		X			Fed89
		X			Dek90
Ti-Ta-0	X	X			Riv91
Cr-Mn-0	X	X			Ran87
	X	X			Nao85
Mo-Mn-0	X	X	X		Wie87
Mo-Ni-0		X	X		Pej84
	X	X	X		Jac87
W-Co-0	X	X			Sal84
Ti-Mn-0	X	X	X		Ko89
Ti-Fe-0		X			Bor81
	X	X			Gup89
	X	X			Gra79
	X	X			Fil79
Zr-Fe-0	X	X			Ali87
V-Fe-0	X	X			Schm 69
		X	X		Bat88
		X	X		Kum87
V-Ni-0	X	X			Koz87

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Cr-Fe-O	X	X			Schm 69
	X	X			Lah80
	X	X			Mua75
		X	X		Tok91
Mn-Ni-O	X	X			Leo82
Ni-W-O	X	X			Koy89
Fe-Mo-O		X	X		Kum87

2.3.4 Ternäre Oxidsysteme des Si, Al, Be

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Si-Al-O	X	X			Mon83
	X	X			Klu87
		X			Sur81
	X	X			Aks75
	X	X			Ris77
	X				Zak89
			X		Klu90
			X		Hod90
			X		Roy90

2.3.5 Ternäre Oxidsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Nd-W-O	X				Yos84
			X		Nad90

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Sm-W-O			X		Nad90
Eu-W-O			X		Nad90
Gd-W-O			X		Nad90
Dy-W-O			X		Nad90
Ho-W-O			X		Nad90
Lu-W-O			X		Nad90
Sc-W-O	X	X			Ha185
Y-W-O	X	X		Hohe Härte; dielektrische Eigenschaften	Kur80
			X		Nad90
La-Ni-O	X	X			Odi85
	X	X	X		Yok92
La-W-O		X			Nad79
			X		Nad90
Zr-Y-O		X			Sur81
		X			Heu80
	X	X			Tru88
		X			Stu88
	X	X			Ruh84
		X			The89
		X			Gri91
	X	X	X		Ada86
	X	X	X		Du91
Zr-Y-O		X			Sha91
Zr-Sc-O		X			Pir80
Zr-Yb-O		X			Pir80
La-Hf-O	X	X			She82

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
La-Hf-0		X			She84
	X	X			Dur75
Pr-Hf-0	X	X			She82
	X	X			Glu85
		X			She84
Nd-Hf-0	X	X			She82
	X	X			Glu85
		X			She84
	X	X			Dur75
Gd-Hf-0	X	X			She82
Tb-Hf-0	X	X			She72
	X	X			Glu85
	X	X			She84
Dy-Hf-0	X	X			She82
	X	X			Glu85
	X	X			She84
La-Co-0	X				Kit88
	X	X	X		Yok90
Gd-Co-0	X				Kit88
Nd-Co-0	X				Kit88
Pr-Co-0	X	X			Kit88
Sm-Co-0	X	X			Kro83
	X	X			Kit88
Eu-Co-0	X	X			Kro83
	X	X			Kit88
Gd-Co-0	X	X			Kro83
Tb-Co-0	X	X			Kro83

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Tb-Co-0	X	X			Kit88
Dy-Co-0	X	X			Kro83
Ho-Co-0	X	X			Kro83
Co-Mo-0	X	X			Yan76
Y-Hf-0	X	X			Tru88
	X	X			She82
	X	X			Glu85
	X	X			She84
Ho-Hf-0	X	X			She84
Er-Hf-0	X	X			Dur83
	X	X			She82
	X	X			She84
Yb-Hf-0	X	X			She82
	X	X			Glu85
	X	X			She84
Lu-Hf-0	X	X			She82
	X	X			She84
Sc-Hf-0	X	X			Glu85
Ce-Hf-0	X	X			Glu85
Eu-Hf-0	X	X			Glu85
Gd-Hf-0	X	X			Glu85
	X	X			She84
Tm-Hf-0	X	X			She84
La-Mn-0		X	X		Kam84
	X	X	X		Yok92
Sm-Hf-0	X	X			She84
	X	X			Dur79

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Sm-Hf-0		X	X		Yok92
La-Nb-0	X				Str91
Ce-Zr-0	X	X			Har91
Sc-Ti-0		X			Bat90
Y-Ti-0		X			Bat90
La-Ti-0		X			Bat90
L-Hf-0		X			Kho90

L=Lanthanide u. Yttrium

2.3.6 Ternäre Oxidsysteme der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Th-Zr-0	X	X			Sur81
U-Zr-0		X			Sur81
	X	X			Eva60
U-Mo-0		X			Tri85
Cm-Nb-0		X			Gme72
Cm-Ta-0		X			Gme72

2.3.7 Ternäre Oxidsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Y-Al-0		X			Sur81
	X		X		Tyu83
La-Al-0	X	X			Sur81
	X		X		Tyu83
	X	X			Fri67

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ce-Al-O		X			Sur81
	X		X		Tyu83
		X			Her89
Pr-Al-O	X	X			Sur81
	X	X			Miz77
Nd-Al-O	X	X			Sur81
	X		X		Tyu83
	X	X			Cou85
	X				Miz77
Sm-Al-O		X			Sur81
	X				Miz78
Eu-Al-O		X			Sur81
	X	X			Miz79
	X				Miz77
Gd-Al-O		X			Sur81
	X				Miz77
Dy-Al-O	X	X			Sur81

2.3.8 Ternäre Oxidsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ti-Si-O	X	X			Kan80
		X			Mor88
	X	X	X		Bey84
W-Si-O	X	X	X		Bey84
Cr-Si-O	X	X			Mua75
		X			Sob91

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Zr-Si-0		X			Kon91
Ti-Al-0		X			Yam89
	X	X			Pen80
		X			Gla90
		X			Per90
		X			Bat90
Zr-Al-0	X	X			Pen80
Hf-Al-0	X	X			Lop76
Cr-Al-0	X	X			Mua75
Mo-Al-0	X	X			Gub91
Mn-Si-0	X	X			Jia86
		X			Rao81
Fe-Si-0	X	X			Goe80
	X	X			Buk86
	X	X			Tog79
		X	X		One87
		X			Khr85
Mn-Al-0	X	X			Dek75
Fe-Al-0	X	X			Schm 69
	X	X	X		Elr83
Co-Al-0	X	X			Sal80
	X				Mor82
Ni-Al-0	X	X	X		Tru91

2.4 Ternäre Boridsysteme

2.4.1 Ternäre Boridsysteme der Seltenen Erden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ce-La-B		X			B1o91

2.4.2 Ternäre Boridsysteme der Actiniden

Zu dieser Systemgruppe konnten keine verwertbaren Informationen ermittelt werden.

2.4.3 Ternäre Boridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ti-Fe-B		X			And91
	X	X			Shu74
		X			Gat90
		X			And91
		X			Dud91
		X			Bat87
		X			Mos87
		X			Da184
		X			Tom89
	X	X			Jün91
	X	X			Mak85
		X			Ant85
	X	X			Shu77
		X			Che87
		X			Tom89
	X			Tom89	
Ti-Fe-B		X			Fog81

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ti-Fe-B		X			Mak85
Fe-Zr-B	X	X			Shu74
		X			Che87
		X			Fog81
Fe-Hf-B	X	X			Shu74
Ni-W-B	X	X			Koy89
Fe-V-B		X			Gat90
		X			Dud91
		X			Bat87
		X			Tom89
		X			Ant85
		X			Che87
		X			Tom89
		X			Tom89
		X			Fog81
Fe-Cr-B		X			Gat90
		X			Dud91
		X			Bat87
		X			Mos87
		X			Tom89
		X			Ant85
		X			Che87
		X			Tom89
		X			Tom89
Fe-Mn-B		X			Gat90
		X			Dud91
Fe-Mn-B		X			Bat87

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Fe-Mn-B		X			Mos87
		X			Tom89
		X			Ant85
		X			Che87
		X			Tom89
		X			Tom89
		X			Fog81
Fe-Co-B		X			Gat90
		X			Dud91
		X			Bat87
		X			Mos87
		X			Ant85
		X			Fog80
		X			Che87
		X			Fog81
Fe-Ni-B		X			Gat90
		X			Dud91
		X			Bat87
		X			Mos87
		X			Tom89
		X			Ant85
		X			Fog80
		X			Che87
		X			Tom89
		X			Tom89
		X			Fog81
Fe-Pd-B		X			Bat87

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Fe-W-B		X			Che87
Fe-Nb-B		X			Che87
		X			Fog81
Fe-Ta-B		X			Che87
		X			Fog81
Fe-Ru-B		X			Fog81
Fe-Rh-B		X			Fog81
Fe-Pd-B		X			Fog81
Fe-Os-B		X			Fog81
Fe-Ir-B		X			Fog81
Fe-Pt-B		X			Fog81
Cr-Si-B		X			Din86
Fe-TM-B		X			Gra82

TM=Übergangsmetalle

2.4.4 Ternäre Boridsysteme des Si, Al, Be

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Al-Be-B		X			Mat72

2.4.5 Ternäre Boridsysteme der Seltenen Erden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Gd-V-B	X	X			Cha84
Gd-Nb-B	X	X			Cha84
Nd-Fe-B		X			Yet91

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Nd-Fe-B	X	X	X		Schn 86
Er-Fe-B		X			Yet91
Lu-Fe-B		X			Yet91
Dy-Fe-B		X			Yet91
Pr-Mn-B	X	X			Mik90
Nd-Mn-B	X	X			Mik90

2.4.6 Ternäre Boridsysteme der Actiniden mit Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
U-Co-B		X			Va177
U-Fe-B		X			Va174
U-Mn-B		X			Rog75
U-Mo-B		X			Rog75
Th-Re-B		X			Rog74
U-Re-B		X			Va175
Th-V-B		X			Rog74

2.4.7 Ternäre Boridsysteme mit Si oder Al und Seltenen Erden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Sc-Al-B		X			Pet92
Y-Al-B		X			Pet92
La-Al-B		X			Pet92
Ce-Al-B		X			Pet92
Sc-Al-B		X			Pet92

2.4.8 Ternäre Boridsysteme mit Si oder Al und Übergangsmetallen der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Fe-Si-B	X				Vit89
		X			Bat87
		X			Fog80
		X			Dre91
Fe-Al-B		X			Tom89
Nb-Si-B	X	X			Ste82
Ti-Si-B	X	X			Mes89
Ti-Al-B		X			Cor75
Mn-Al-B		X			Hig76
Mo-Al-B		X			Hig76

2.5 Ternäre Carbonitridsysteme

2.5.1 Ternäre Carbonitridsysteme der Seltenen Erden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
La-C-N		X			Ho184
Ce-C-N		X			Ho184
Pr-C-N		X			Ho184
Gd-C-N		X			Ho184
Sm-C-N		X			Ho184

2.5.2 Ternäre Carbonitridsysteme der Actiniden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Th-C-N		X			Ho184
U-C-N		X			Ho184

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Pu-C-N		X			Ho184

2.5.3 Ternäre Carbonitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Zr-C-N	X		X		Dam68
		X			Nes90
Ti-C-N		X	X		Tur82
	X	X		Gute Wärmeleitfähigkeit, hohe Mikrohärtigkeit; gute Oxidationsbeständigkeit	Scho 83
		X			Wei80
		X			Ego91
Zr-C-N	X	X		Gute Abrasionsbeständigkeit; hohe Mikrohärtigkeit	Scho 83
		X			Yos88
Hf-C-N	X	X		Hohe Mikrohärtigkeit	Scho 83
V-C-N	X	X		Hohe Mikrohärtigkeit sehr gute Abrasionsbeständigkeit	Scho 83
Nb-C-N	X	X		Hohe Mikrohärtigkeit	Scho 83
Ta-C-N	X	X		Hohe Mikrohärtigkeit	Scho 83
Cr-C-N	X	X			Scho 83
	X	X			Schu 90

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Mo-C-N	X	X		Gute Hochtem- peraturbestän- digkeit	Scho 83
W-C-N		X			Scho 83
Fe-C-N	X	X	X		Her87
	X	X	X		Du91
	X	X			Ros89
	X	X			Du91
Cr-C-N	X	X			Ett69

2.5.4 Ternäre Carbonitridsysteme des Si, Al, Be

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Si-C-N	X	X			Scho 83
		X			Sor82
		X			Gog86
		X	X		Kie66
		X			Nii90
		X			Wei81
Al-C-N		X			Yam87
		X			Lih90
B-C-N		X			Kan87
		X			Bes88

2.6 Ternäre Carboxidsysteme

2.6.1 Ternäre Carboxidsysteme der Seltenen Erden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Sc-C-O		X			Bar89
Y-C-O		X			Bar89
Sc-C-O		X			Sam74
La-C-O		X			Sam74
Ce-C-O		X			Sam74
Nd-C-O		X			Sam74
Sm-C-O		X			Sam74
Gd-C-O		X			Sam74

2.6.2 Ternäre Carboxidsysteme der Actiniden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
U-C-O		X			Lar77
Th-C-O		X			Dje74

2.6.3 Ternäre Carboxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
W-C-O		X			Sal84
Hf-C-O		X	X		Kor75
		X			Wit91
Zr-C-O	X	X	X		Oue76
		X			Wit91
Mo-C-O	X	X			You73
Ti-C-O			X		Has89

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ti-C-0		X			Zai83
		X			Oue81
		X	X		Oue79
		X			Bar89
		X			Wei80
		X			Wit91
Ta-C-0		X			Wit91

2.6.4 Ternäre Carboxidsysteme des Si, Al, Be

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Al-C-0	X	X	X		Yok87
	X		X		Ono73
	X	X			Lih89
		X			Lar84
	X	X			Yok85
		X			Yam87
		X			Lih90
	X	X			Fos56
	X	X			Lih89
Si-C-0	X	X	X		Smi83
		X			Heu90
	X	X	X		Wei81
		X			Pam80
		X			Bel81
		X			Wit91

2.7 Ternäre Borcarbidsysteme

2.7.1 Ternäre Borcarbidsysteme der Seltenen Erden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ho-B-C		X			Bau85
Sc-B-C		X			Ho184
Y-B-C		X			Ho184
La-B-C		X			Ho184
Ce-B-C		X			Ho184
Pr-B-C		X			Ho184
Nd-B-C		X			Ho184
Sm-B-C		X			Ho184
Gd-B-C		X			Ho184
Tb-B-C		X			Ho184
Dy-B-C		X			Ho184
Ho-B-C		X			Ho184
Er-B-C		X			Ho184

2.7.2 Ternäre Borcarbidsysteme der Actiniden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Th-B-C		X			Bau85
U-B-C		X			Ho184

2.7.3 Ternäre Borcarbidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Zr-B-C	X	X		Hohe Mikrohärtete "Superplastizität"	Ord75

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Zr-B-C	X	X			Ord88
	X	X			Scho 83
	X	X			Ord75
	X	X			Rud62
		X			Sor84
Ti-B-C	X	X		Hohe Härte	Scho 83
	X	X			Rud62
		X			Sor84
		X			Kan90
Ti-B-C		X			Ho185
		X			Mit89
	X	X			Cor83
		X			Kis78
	X	X			Bar91
Hf-B-C	X	X			Scho 83
	X	X			Rud62
	X	X			Ord89
V-B-C	X	X		Hohe Härte	Scho 83
	X	X			Rud62
Nb-B-C	X	X		Hohe Härte	Scho 83
	X				Zak85
	X	X			Ord77
	X	X			Rud62
Ta-B-C	X	X		Hohe Härte	Scho 83

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ta-B-C	X	X			Rud62
Cr-B-C	X	X		Hohe Härte	Scho 83
		X			Pap73
Mo-B-C	X	X		Hohe Härte	Scho 83
	X	X			Rud62
W-B-C	X	X			Scho 83
	X	X			Rud62
Fe-B-C	X	X			Has74
	X				Kan66
	X				Vit90
		X			Bat87
	X	X	X		Oht88
			X		Fom74
Mn-B-C		X			Pap73
Co-B-C			X		Vit90

2.7.4 Ternäre Borcarbidsysteme des Si, Al, Be

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Si-B-C	X	X			Scho 83
	X	X			Hon79
	X	X			Te187
		X			Li186
		X			Oga86
	X	X			Dok67

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Si-B-C	X	X			Kie72
	X	X X			Din86 Luk93

2.8 Ternäre Boronitridsysteme

2.8.1 Ternäre Boronitridsysteme der Seltenen Erden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ce-B-N		X			Rog90
La-B-N		X			Rog90
Pr-B-N		X			Rog90
Nd-B-N		X			Rog90

2.8.2 Ternäre Boronitridsysteme der Actiniden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
U-B-N		X			Hol84

2.8.3 Ternäre Boronitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ti-B-N	X				Med72
	X	X			Rud62
	X	X			Chu81
		X			Mit89
		X			Wen90
	X	X			Yur79

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ti-B-N	X	X			Se190
		X			Kar89
		X			Bor84
		X			Kis78
		X			Iva85
		X			Bec89
		X			Leb81
		X			Pey78
		X			Mit89
Hf-B-N	X				Med72
	X	X			Ord84
	X	X			Med72
	X	X			Rud62
Zr-B-N	X				Med72
	X	X			Ord84
	X	X			Med72
	X	X			Rud62
		X			Bra91
Nb-B-N	X	X			Med72
Ta-B-N	X	X			Med72
Fe-B-N	X	X			Med72

2.8.4 Ternäre Boronitridsysteme des Si, Al, Be

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Al-B-N		X			Pet92

2.9 Ternäre Boroxidsysteme

2.9.1 Ternäre Boroxidsysteme der Seltenen Erden

Für diese Systemgruppe konnten keine verwertbaren Informationen ermittelt werden.

2.9.2 Ternäre Boroxidsysteme der Actiniden

Für diese Systemgruppe konnten keine verwertbaren Informationen ermittelt werden.

2.9.3 Ternäre Boroxidsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Fe-B-O		X			Fuj91
V-B-O		X			Kha91

2.9.4 Ternäre Boroxidsysteme des Si, Al, Be

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Al-B-O		X			Pet92

2.10 Ternäre Oxinitridsysteme

2.10.1 Ternäre Oxinitridsysteme der Seltenen Erden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ce-O-N		X			Bro 74a
Ce-O-N		X			Bro 74c
La-O-N		X			Bro 74b
Pr-O-N		X			Bro 74b

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Tb-O-N		X			Bro 74b

2.10.2 Ternäre Oxinitridsysteme der Actiniden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Pu-O-N		X			Gme72
Th-O-N	X	X	X		Gme87
U-O-N	X	X			Gme81

2.10.3 Ternäre Oxinitridsysteme der Übergangsmetalle der 4.-8. Gruppe

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ti-O-N	X	X			Gra82
	X	X			Gra80
		X			Per90
		X			Whi88
Mo-O-N					Kme91
Zr-O-N	X	X			Zai71
Zr-O-N	X	X			Jit80

2.10.4 Ternäre Oxinitridsysteme des Si, Al, Be

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Al-O-N	X	X			Mcc79
		X			Deh91
		X			Mcc83

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Al-O-N		X			Per90
Si-O-N	X	X	X		Smi83
		X			Heu90
	X	X	X		Wei81
		X			Ste90

3. Quaternäre Systeme

3.1 Quaternäre Carbidsysteme

3.1.1 Quaternäre Carbidsysteme mit Si und/oder Al

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Si-Al-Be-C	X	X			Schu 79
Fe-Ni-Si-C	X	X			Schi 89
Fe-V-Si-C	X	X			Jan90
Ni-W-Al-C		X			Kot90
Ti-Ni-Al-C		X			Dun91

3.1.2 Quaternäre Carbidsysteme der Übergangsmetalle

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ti-Hf-W-C	X	X			Rog77
V-Hf-W-C	X	X			Rog77
Ni-Hf-Mo-C	X	X			Dmi84
Cr-Ni-Nb-C	X	X			Ans78
Co-V-Nb-C	X	X			Dmi89
Fe-Ni-Nb-C	X				Dmi89
Mo-Ti-Ni-C	X	X			Ve179
Mo-Zr-Nb-C	X				Zha78
Ni-V-Nb-C	X	X			Shu87
Ni-Zr-Hf-C	X	X			Shu87
Ni-Ti-Hf-C	X	X			Dmi84
Co-Cr-W-C	X	X			Mot89
		X			Ett69

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ni-Cr-W-C	X	X			Mot89
Mo-Ti-Zr-C	X				Zha73
Mo-Ti-Ni-C	X	X			Ve179
Co-Mo-W-C	X	X			Schu 82
Ni-Mo-W-C	X	X			Schu 82
Ti-Zr-Hf-C	X	X			Mur81
Ti-Ni-Zr-C	X	X			Dmi86
Ti-Ni-Ta-C	X	X			Dmi86
Fe-Mo-W-C	X	X	X		Uhr75
Ti-Ta-W-C	X	X			Ett86
Fe-Mn-V-C		X	X		Hua91
Fe-Cr-Ni-C	X	X	X		Hi191
Fe-Cr-Nb-C		X			Gre91
Ti-Fe-Ni-C		X			Kak91
Fe-V-Nb-C		X	X		Dmi80

3.2 Quaternäre Oxidsysteme

3.2.1 Quaternäre Oxidsysteme der Übergangsmetalle

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
V-Fe-Ti-O	X	X			Fot83
Hf-Zr-Ti-O	X	X			Mai90

3.2.2 Quaternäre Oxidsysteme der Übergangsmetalle mit Seltenen Erden

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Zr-Hf-Y-O	X	X		Geringe ther- mische Aus- dehnung, hohe Härte	Tru88
Hf-Y-Al-O	X	X			Pop90
Zr-Yb-Y-O	X	X			Cor85
Zr-Y-Cr-O	X	X			Yos82
La-Co-Zr-O	X	X			Yok90
Y-Nb-Ta-O	X	X			Yas90
	X	X			Yas90

3.2.3 Quaternäre Oxidsysteme mit Si und/oder Al

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Cr-Si-Al-O	X	X			Mua75
V-Fe-Si-O	X	X			Fot83
V-Cr-Si-O	X	X			Fot83
V-Al-Si-O	X	X			Fot83
Zr-Al-Ti-O	X	X			Pen80
Zr-Si-Al-O	X	X		Hohe Härte	Yos88
		X		Hohe Härte	Tje88
	X				Gao88
		X			Yos90
Ni-Co-Al-O	X	X			Pan90
Ti-Si-Al-O		X			Tka88
Mn-Ti-Si-O		X			Stu90

3.3 Quaternäre Carbonitridsysteme

3.3.1 Quaternäre Carbonitridsysteme der Übergangsmetalle

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Fe-Cr-C-N		X	X		Her87
Ti-Cr-C-N		X			Ego91

3.3.2 Quaternäre Carbonitridsysteme mit Si und/oder Al

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Si-Al-C-N		X		Hohe Mikrohärtigkeit	Raf83
	X	X			Rog77
		X			Nur86
	X	X			Zan84
		X			Zan85
		X			Sug88
		X			Mit88
		X			Nur86
		X			Kuo87
	X	X			Ode90
		X			Tsu89
		X			Li91
		X			Osc88
	X			Osc91	
Ti-Si-C-N		X			Zhu91

3.4 Quaternäre Carboxidsysteme

3.4.1 Quaternäre Carboxidsysteme der Übergangsmetalle

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Nb-W-C-O		X			Ono81

3.4.2 Quaternäre Carboxidsysteme mit Si und/oder Al

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Si-Al-O-C		X			Hua76
		X			Lan91
Si-Ti-O-C		X			Wi191

3.5 Quaternäre Oxinitridsysteme

3.5.1 Quaternäre Oxinitridsysteme mit Si oder Al

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Y-Si-O-N	X	X			Sor82
	X	X			Pet81
	X	X			Lan80
	X				Jac77
	X	X			Gaz88
Ce-Si-O-N	X	X			Sor82
	X	X			Lan80
Be-Si-O-N	X	X			Sor82
	X	X			Pet81
	X	X			Lan80
	X	X			Lan80
Zr-Si-O-N	X	X			Sor82
	X	X			Lan80

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Zr-Si-O-N		X	X		Jac77
Ti-Si-O-N		X			Sor82
La-Si-O-N		X			Sor82
	X	X			Mit82
Nd-Si-O-N		X			Lav90
Al-Si-O-N	X	X			Pet81
	X	X			Lan80
	X	X			Zie87
	X				Nic90
			X	X	Jac77
			X		Aki91
			X		Col91
Al-Si-O-N	X	X			Oya72
Ti-Al-O-N		X			Per90
La-Al-O-N	X	X			Baz89
Y-Al-O-N	X	X			Buh91

3.6 Quaternäre Boronitridsysteme

3.6.1 Quaternäre Boronitridsysteme mit Si

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Cr-Si-B-N	X	X			Kat81

3.6.2 Quaternäre Boronitridsysteme mit Al

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ti-Al-B-N		X			Mit89

3.7 Quaternäre Borocarbidsysteme

3.7.1 Quaternäre Borocarbidsysteme mit Si

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Si-Al-B-C	X	X			Yos80
	X	X			Ino80
Zr-Si-B-C		X			Jim90

3.7.2 Quaternäre Borocarbidsysteme der Übergangsmetalle

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Zr-Ti-B-C		X			Sor84
Ti-W-B-C		X			Hof86
Ti-V-B-C		X			Ho185
Ti-Nb-B-C		X			Ho185
Ti-Fe-B-C		X			Shu79

3.8 Quaternäre Systeme mit Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Al-O-N-C		X			Kuo89
		X			Yam87
		X			Zam90
Zr-O-N-C	X	X			Con75
		X			Yam87
Si-O-N-C		X			Nii90
	X	X	X		Wei81
		X			Lin91

3.9 Quaternäre Systeme mit Kohlenstoff, Bor und Stickstoff

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Si-C-B-N		X			Zan85
		X			Cl a90
	X	X			Dug91
Ti-C-B-N		X			Mit89
		X			Röd89
		X			Wat91

3.10 Quaternäre Metallsysteme

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Ni-Al-Nb- Be		X			Mis91

3.11 Quaternäre Boridsysteme

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Nd-Dy-Fe-B		X			Bao91

4. Quinäre Systeme

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
V-Fe-Cr- Si-O	X	X			Fot83
V-Fe-Al- Si-O	X	X			Fot83
V-Fe-Ti- Si-O	X	X			Fot83
Si-Al-Nd- O-N	X	X			Hua86
Si-Al-Yb- O-N	X	X			Hua86
Si-Al-Zr- O-N	X	X		Hohe Härte	Wei81
	X	X			Wei80
Si-Al-Y- O-N	X	X			Cao85
		X			Mes84
	X	X			Tho86
	X	X			Fuk88
Co-Fe-Ni- W-C	X	X	X		Gui89
Ti-Nb-Ta- W-C	X	X			Cha86
Co-W-Ti- Ta-C	X	X			Tur68
Si-Al-C- O-N		X			Hua86
		X			Cut78
Ti-Al-C- O-N		X			Kuo85
		X			Kuo85
Al-Si-Ti- Zr-O		X			Me189

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
Fe-Cr-Mn- Si-C		X			Age88

5. Senäre Systeme

System	Phasen- diagramm	Phasen- information	Thermodyn. Daten	Eigenschaften	Lit.
B-Al-C-Si- N-O	X	X	X		Dör82

9.2 Technologische Eigenschaften der bedeutendsten Elemente und Verbindungen

Thermodynamische Daten der bedeutendsten Elemente und Verbindungen

Herkunft der Daten

Thermodynamische Daten: /Jan78/, /Jan85/, /Jan92/

Kristallographische Daten: /Pea58/, /Pea67/, /Pea91/

Dichte, elektrische Leitfähigkeit, Ausdehnungskoeffizienten: /Tap92/

Härte: /Sam63/, /Sam74/

Alle Daten für Härte, Dichte, E-Modul, Ausdehnungskoeffizient und spez. elektrischer Widerstand sind angegeben für eine Bezugstemperatur von 298,15 K.

Tab. 9-1: Technologische Eigenschaften der bedeutendsten Elemente und Verbindungen

Phase	Härte (HV)	Dichte in kg/m ³	E-Modul in GPa	Ausdehnungskoeffizient · 10 ⁻⁶ in K ⁻¹	Spez. elektr. Widerstand in μΩcm
Al	-	2699	71,9	24,3	2,7
AlB ₁₂	2600	2580	43,0	-	2 · 10 ¹²
AlN	1230	3260	350	5,7	10 ¹⁵
α-Al ₂ O ₃	2100	3980	294	8,4	10 ²⁰
3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	-	2163	270	3,59	-
B	2700	2340	490	8,3	10 ¹²
BN	-	3450	69	-	-
B ₄ C	4000	2520	441	4,5	0,5 · 10 ⁴
Be	-	1846	303	5,656	-
Be ₂ C	-	2436	313	10,1	-
α-BeO	1500	3030	390	9,0	10 ²³
C (Graph.)	-	3010	375	44,3	-
C (Diam.)	8000	3520	910	1,0	10 ²⁰
Ce	30	6760	31	8,5	74
CeB ₆	2000	4800	400	7,3	24
CeC ₂	220	5560	-	9,9	-
Ce ₂ C ₃	-	6948	-	14,7	-
CeN	-	8080	-	30,0	-
CeO _{1,83}	-	7130	-	-	6,5 · 10 ¹⁰
CeSi ₂	780	5400	250	12,0	36
Co	-	8900	211	11,129	-
CoO	-	6438	191,0	11,21	-
Cr	600	7190	150,7	6,2	12,9
CrB	2050	6050	480	12,3	21,0
CrB ₂	2250	5600	540	7,1	21,0
Cr ₃ C ₂	2150	6680	400	11,7	75
Cr ₇ C ₃	1900	6900	300	9,4	101
Cr ₂₃ C ₆	1600	7060	250	10,1	118
CrN	1100	6120	400	2,3	640
Cr ₂ N	1570	6460	270	9,4	79
Cr ₂ O ₃	-	5210	-	50	1,3 · 10 ⁹
CrSi ₂	1150	4870	300	-	920
α-Dy	-	8560	61,4	15,38	-
α-Dy ₂ O ₃	-	9006	165	7,617	-
Er	-	9066	69,9	11,274	-
Er ₂ O ₃	-	8659	165	5,196	-

Phase	Härte (HV)	Dichte in kg/m ³	E-Modul in GPa	Ausdehnungskoeffizient · 10 ⁻⁶ in K ⁻¹	Spez. elektr. Widerstand in μΩcm
Eu	-	5243	18,2	12,09	-
α-Fe	-	7860	130,2	13,1	10,7
Fe ₂ B	-	7336	284	10,8	-
FeB	-	7150	343	12	-
FeO	-	5757	-	16,0	-
Fe ₂ O ₃	-	5275	121,6	7,3	-
Fe ₃ O ₄	-	5200	230,4	6,929	-
FeSi	-	6100	-	16,4	-
FeSi ₂	-	5200	2	8,4	-
α-Gd	-	7900	53,8	8,62	-
Hf	200	1310	140	5,9	32
HfB ₂	2830	11010	61,0	6,3	9
HfC	2500	12680	45,0	6,8	35
HfN	1700	14050	55,0	6,9	28
HfO ₂	780	10200	-	6,5	-
α-Ho	-	8795	64,8	9,47	-
Ho ₂ O ₃	-	-	160	7,10	-
Ir	-	22420	527	6,8	-
La	40	6170	3,7	4,9	61
LaC ₂	800	5050	38,0	8,4	25
LaN	600	6900	32,0	9,0	30
Lu	-	9840	68,6	9,1	-
α-Mn	-	7430	200,0	22,0	18,5
MnO	-	5365	-	11,1	-
Mo	200	10220	330	5,4	5,4
MoB	2300	8660	600	-	22
MoB _{1,65}	2350	7450	670	8,6	18
α-MoC _{0,50}	1660	9180	540	7,9	57
MoSi ₂	1290	6250	380	8,25	21
Nb	130	8550	99,0	7,9	15
NbB ₂	2600	6980	63,0	8,0	12
NbC	1800	7780	58,0	7,2	19
NbN	1400	8430	48,0	10,1	58
Nb ₅ Si ₃	1050	5700	33,0	-	7
Nd	-	7005	-	6,51	-
Ni	-	8900	210	13,3	7,8
NiAl	-	5860	284	11,94	-
NiAl ₃	-	3810	-	12,32	-

Tab. 9-1: Technologische Eigenschaften der bedeutendsten Elemente und Verbindungen

Phase	Härte (HV)	Dichte in kg/m ³	E-Modul in GPa	Ausdehnungskoeffizient · 10 ⁻⁶ in K ⁻¹	Spez. elektr. Widerstand in μΩcm
Ni ₃ Al	-	7500	179	10,19	-
α-NiO	-	6719	-	13,19	-
α-Np	-	20250	-	27,50	-
Os	-	22590	560	5,15	-
Pd	-	12020	132	12,02	-
Pm	-	7220	46,0	11,0	-
Pr	-	7220	37,0	6,55	-
PuC _{0.84}	635	13500	-	10,7	25,7
Pu ₂ C ₃	900	12700	-	14,7	-
PuN	460	14300	-	13,8	650
Pr ₂ O ₃	-	6315	-	7,74	-
Pt	-	21450	170,0	8,9	10,6
α-Pu	300	19700	9,0	47,0	14,3
Re	-	21020	460	6,17	-
Rh	-	12410	293	8,28	-
Ru	-	12370	-	6,12	-
α-Sc	160	2990	8,0	11,4	52
ScN	1000	4420	34,0	8,7	60
Si	-	2330	13,0	3,8	6,3 · 10 ¹⁰
β-SiC	2600	3220	48,0	5,3	10 ⁵
Si ₃ N ₄	1720	3190	21,0	2,5	10 ¹⁸
SiO ₂ (Cristobalit)	-	2320	111,4	0,4	1.1021
α-Sm	-	7520	49,0	12,70	-
Ta	80	1660	180	6,5	12
TaB ₂	2100	1258	68,0	8,2	14
TaC	1550	14448	56,0	7,1	15
TaN	-	16300	-	3,6	130
Ta ₂ O ₅	-	7530	-	8,0	-
α-Tb	-	8230	55,0	10,3	-
Tc	-	11500	322	8,06	-
α-Th	150	11700	8,0	11,0	-
ThN	600	11620	35,0	7,4	20
ThO ₂	950	10000	148	9,3	10 ¹⁶
ThSi ₂	1120	7760	24,0	-	150
α-Ti	100	4510	110	8,7	42
TiB ₂	3000	4500	56,0	7,8	7
TiC	2800	4930	47,0	8,0	52

Phase	Härte (HV)	Dichte in kg/m ³	E-Modul in GPa	Ausdehnungskoeffizient · 10 ⁻⁶ in K ⁻¹	Spez. elektr. Widerstand in μΩcm
TiN	2100	5400	59,0	9,4	25
TiO ₂ (Rutil)	1100	4250	200,5	9,0	-
β-TiSi ₂	920	4100	27,0	12,5	15
Tm	-	9321	74,0	12,30	-
U	260	19070	18,2	15,0	36
UB ₂	1400	9370	-	8,0	-
UB ₄	-	9320	440	7,0	-
UB ₁₂	2600	5780	45,0	4,6	22
UC	920	1360	22,5	10,4	40
UN _{0,997}	650	14380	30,0	8,6	14,9
USi ₂	800	8870	200	17,0	190
V	150	6100	150	8,3	25
VB ₂	2150	5050	51,0	7,6	13
VC _{0,88}	2900	5410	43,0	7,3	59
VN	1560	6110	46,0	9,2	85
VSi ₂	1090	4670	30,0	11,2	9
WC	2350	15720	720	3,8	17
W ₂ C	1990	17210	460	-	76
Y	40	4470	6,5	10,8	53
YC ₂	400	4580	-	7,0	-
α-Yb ₂ O ₃	-	9214	190	-	-
α-Zr	150	6490	69,0	5,8	43
ZrB ₂	2300	6110	54,0	5,9	6
ZrC	2560	6630	40,0	7,0	42
ZrN	1600	7320	51,0	7,2	21
ZrO ₂	1200	5760	190	11	10 ¹⁶
ZrSi ₂	1030	4860	27,0	8,3	23
Zr ₂ Si	-	4880	26,3	-	-

Tab. 9-2: Thermodynamische Daten der bedeutendsten Elemente und Verbindungen

Phase	$f\Delta H^0_{298}$ in kJ/mol	$f\Delta S^0_{298}$ in J/mol	$f\Delta G^0_{298}$ in kJ/mol	Kristall- struktur/ Prototyp	Gitterkonstante in nm
Al	0,0	28,23	0,0	kubisch/ Cu	a=0,40488
AlB ₂	-151,0	34,7	-149,0	hex./AlB ₂	a=0,3006 c=0,3252
AlB ₁₂	-266,1	118,8	-272,1	tetragon. AlB ₁₂	a=1,0161 c=1,4283
Al ₄ C ₃	-208,8	88,95	-196,2	hex./ Al ₄ C ₃	a=0,8547 c=1,4283
AlN	-318,0	20,17	-287,0	hex./ ZnS	a=0,3110 c=0,4980
α -Al ₂ O ₃	-1675,7	50,92	-1582,3	hex./ α -Al ₂ O ₃	a=0,51272 c=0,8997
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	-6831,6	250,0	-6446,9	orthorh./ -	a=0,7584 b=0,7693
B	0,0	5,86	0,0	hex./ B	a=1,017 c=2,4172
BN	-254,4	14,81	-228,4	hex./ ZnS	a=0,2550 c=0,4240
B ₄ C	-71	27,11	-71	hex./ B ₄ C	a=0,5600 c=1,2120
Be	0,0	9,50	0,0	hex./ Mg	a=0,2285 c=0,3584
Be ₂ C	-117,2	16,32	-114,7	kub./CaF ₂	a=0,4342
α -Be ₃ N ₂	-588,3	34,13	-532,9	kubisch/ Mn ₂ O ₃	a=0,8150
α -BeO	-609,6	14,14	-580,3	hex./ ZnS	a=0,2698 c=0,4277
C	0,0	5,74	0,0	hex./ Graphit	a=0,24612 c=0,6709
C	1,8950	2,377	2,900	kubisch/ Diamant	a=0,35669
Ce	0,0	72,0	0,0	kub./ α -La	a=0,51558
CeAl ₂	-175,73	108,24	-169,64	kubisch/ Cu ₂ Mg	a=0,8060
CeAl ₄	-163,0	161,9	-156,0	-	-
CeAlO ₃	-1766,48	109,6	-1677,55	-	-
CeB ₆	-339,0	74,1	-329,0	kub./CaB ₆	a=0,4139
CeC ₂	-63,0	84	-63,6	tetragon. CaC ₂	a=0,3875 c=0,6477

Phase	$f\Delta H^0_{298}$ in kJ/mol	$f\Delta S^0_{298}$ in J/mol	$f\Delta G^0_{298}$ in kJ/mol	Kristall- struktur/ Prototyp	Gitterkonstante in nm
Ce ₂ C ₃	-176,56	173,6	-180,25	kubisch Pu ₂ C ₃	a=0,8447
CeCrO ₃	-1540,0	105,0	-1452,0	-	-
CeN	-301,25	97,9	-294,15	orthorh./ -	a=0,29698 b=0,41318 c=0,28796
CeO _{1.72}	-995,79	69,0	-942,32	hex./ Ce ₇ O ₁₂	a=1,037 c=0,967
CeO _{1.83}	-1033,45	62,30	-1024,6	hex./ -	-
Ce ₂ O ₃	-1796,2	150,6	-1706,2	kubisch/ Mn ₂ O ₃	a=1,1126
CeSi ₂	-188,28	100,8	-185,64	tetragon. ThSi ₂	a=0,4184 c=1,3856
Co	0,0	30,04	0,0	hex./Mg	a=0,25071 c=0,4069
CoAl	-110,5	54,2	-109,2	kub./CsCl	a=1,5183
CoAl ₃	-152,30	110,90	-151,07	orthorh./ FeB	a=1,5183 b=0,8122 c=1,234
Co ₂ Al ₅	-292,9	193,7	-290,5	hex./ Co ₂ Al ₅	a=0,7671 c=0,7608
Co ₂ Al ₉	-331,37	305,9	-328,64	monoklin/ Co ₂ Al ₉	a=0,8556 b=0,5256 c=0,6213 $\beta=94,76^\circ$
CoB	-94,14	30,5	-92,53	orthorh./ FeB	a=0,5254 b=0,3043 c=0,3956
Co ₂ B	-125,52	54,0	-123,69	tetragon. Al ₂ Cu	a=0,5015 c=0,4220
CoSi	-100,4	43,10	-98,7	kub./FeSi	a=0,44426
CoSi ₂	-102,9	64,10	-101,8	kub./CaF ₂	a=0,5365
CoO	-237,94	52,97	-214,22	kub./NaCl	a=0,4260
Co ₃ O ₄	-891,0	102,5	-214,22	kub./MgO· Al ₂ O ₃	a=0,8065
2CoO· SiO ₂	-1477,0	158,6	-1379,0	orthorh./ -	-
Cr	0,0	23,77	0,0	kub./W	a=0,2884

Tab. 9-2: Thermodynamische Daten der bedeutendsten Elemente und Verbindungen

Phase	$f\Delta H^0_{298}$ in kJ/mol	$f\Delta S^0_{298}$ in J/mol	$f\Delta G^0_{298}$ in kJ/mol	Kristall- struktur/ Prototyp	Gitterkonstante in nm
CrB	-75,31	24,06	-73,65	orthorh./ Cr	a=0,2969 b=0,7858 c=0,2932
CrB ₂	-94,14	26,15	-91,36	hex./ AlB	a=0,2969 c=0,3066
Cr ₃ C ₂	-80,8	85,44	-81,6	orthorh./ Cr ₃ C ₂	a=0,5532 b=0,2828 c=1,1471
Cr ₇ C ₃	-161,9	200,8	-166,9	orthorh./ Cr ₇ C ₃	a=0,4526 b=0,701 c=1,2142
Cr ₂₃ C ₆	-364,8	610,0	-373,6	kubisch/ Cr ₂₃ C ₆	a=1,0659
CrN	-124,7	37,71	-100,3	kub./CrN	a=0,4148
Cr ₂ N	-127,6	64,9	-104,2	hex./-	a=0,4796 c=0,4470
CrO ₂	-598,0	51,0	-545,0	tetragon. Rutil	a=0,44190 c=0,29154
CrO ₃	-589,5	72,0	-512,2	orthorh./ CrO ₃	a=0,5743 b=0,8557 c=0,4789
Cr ₂ O ₃	-1139,0	81,2	-1058,1	hex./ α -Al ₂ O ₃	a=0,4960 c=1,3599
Cr ₂ O ₃ ·NiO	-1374,11	129,75	-1267,46	kub./MgO. Al ₂ O ₃	a=0,8328
Cr ₂ O ₃ ·CoO	-1427,2	126,4	-1319,5	kub./MgO. Al ₂ O ₃	a=0,83299
Cr ₅ O ₁₂	-2935,08	290,0	-2619,33	orthorh./ Cr ₅ O ₁₂	a=1,2044 b=0,8212 c=0,8177
Cr ₈ O ₂₁	-4677,71	513,0	-4137,10	-	-
CrSi	-63,0	43,8	-63,0	kub./FeSi	a=0,4607
CrSi ₂	-96,0	58,43	-95	hex./ CrSi ₂	a=0,4431 c=0,6364
Cr ₃ Si	-126,0	87,70	-125,0	kub./ Cr ₃ Si	a=0,4555
Cr ₅ Si ₃	-268,0	181,74	-270,0	tetragon. W ₅ Si ₃	a=0,9170 c=0,4636
α -Dy	0,0	74,77	0,0	hex./Mg	a=0,35903 c=0,56475

Phase	$f\Delta H_{298}^0$ in kJ/mol	$f\Delta S_{298}^0$ in J/mol	$f\Delta G_{298}^0$ in kJ/mol	Kristall- struktur/ Prototyp	Gitterkonstante in nm
α -Dy ₂ O ₃	-1863,1	149,8	-1771,5	monoklin/ Sm ₂ O ₃	a=1,3870 b=0,3518 c=0,8589 β =100,20°
Er	0,0	73,18	0,0	hex./Mg	a=0,35588 c=0,55874
Er ₂ O ₃	-1897,9	155,6	-1808,7	kub./ Mn ₂ O ₃	a=1,0547
Eu	0,0	77,78	0,0	kub./W	a=0,4582
EuC ₂	-63,0	100,0	-67,0	-	-
EuO	-592,0	63,0	-556,9	-	-
α -Eu ₂ O ₃	-1651,4	146	-1556,8	monoklin	-
Eu ₂ O ₃	-1662,7	140,16	-1566,4	kubisch	-
Eu ₃ O ₄	-936,0	120,0	-848,9	-	-
α -Fe	0,0	27,28	0,0	kub./W	a=0,28664
Fe ₂ B	-71,13	56,65	-70,01	tetragon. Al ₂ Cu	a=0,5110 c=0,4249
FeB	-71,13	27,70	-69,51	orthorh./ FeB	a=0,5506 b=0,2952 c=0,4061
FeO	-272,0	60,75	-251,4	kub./NaCl	a=0,4326
Fe ₂ O ₃	-824,2	87,40	-742,2	hex./ α -Al ₂ O ₃	a=0,5034 c=1,3747
Fe ₃ O ₄	-1118,4	146,4	-1015,5	orthorh./ Fe ₃ O ₄	a=0,5034 c=1,3747
FeSi	-73,6	46,0	-73,6	kub./FeSi	a=0,44891
FeSi ₂	-81,2	55,6	-78,2	tetragon. -	a=0,2695 c=0,5090
FeSi _{2.33}	-93,7	103,8	94,6	orthorh./ -	a=0,9863 b=0,7791 c=0,7833
Fe ₂ SiO ₄	-1479,9	145,2	-1379,1	orthorh./ 2MgO·SiO ₂	a=0,4817 b=1,0477 c=0,6105
FeO· Al ₂ O ₃	-1995,3	106,3	1879,9	kub./MgO· Al ₂ O ₃	a=0,8150
α -Gd	0,0	68,07	0,0	hex./Mg	a=0,3636 c=0,5783
Gd ₂ O ₃	-1819,6	151,88	-1732,3	monoklin/ Mn ₂ O ₃	-

Tab. 9-2: Thermodynamische Daten der bedeutendsten Elemente und Verbindungen

Phase	$f\Delta H^0_{298}$ in kJ/mol	$f\Delta S^0_{298}$ in J/mol	$f\Delta G^0_{298}$ in kJ/mol	Kristall- struktur/ Prototyp	Gitterkonstante in nm
Gd ₂ O ₃	-1826,9	146,0	-931,5	kub. / LaYbO ₃	a=0,4310
Hf	0,0	43,56	0,0	hex. /Mg	a=0,3194 c=0,5051
HfB ₂	-336,0	42,7	-332,2	hex. /AlB ₂	a=0,3143 c=0,3479
HfC	-251,5	39,397	-248,5	kub. /NaCl	-
HfN	-369,4	48,12	-342,2	kub. /NaCl	a=0,45118
HfO ₂	-1144,7	59,33	-1088,2	monoklin / ZrO ₂	a=0,51093 b=0,51686 c=0,52839 $\beta=99,15^\circ$
α -Ho	0,0	75,3	0,0	hex. /Mg	a=0,35778 c=0,56178
HoC ₂	-109,0	96,0	-111,7	tetragon. CaC ₂	a=0,3643 c=0,6139
Ho ₂ O ₃	-1880,7	158,2	-1791,1	kub. / Pu ₂ C ₃	a=1,0606
Ir	0,0	35,48	0,0	kub. /Cu	a=0,3839
La	0,0	56,9	0,0	hex. / α -La	a=0,3774 c=1,2171
LaAl ₂	-150,62	98,74	-146,20	kub. / Cu ₂ Mg	a=0,8148
LaC ₂	-71,0	71	-72,4	kub. /FeS ₂	a=0,60
LaN	-303,3	44,4	-271,0	kub. /NaCl	a=0,5305
La ₂ O ₃	-1793,7	127,32	-1705,8	hex. / La ₂ O ₃	a=0,4063 c=0,643
Lu	0,0	50,96	0,0	hex. /Mg	a=0,35031 c=0,55509
Lu ₂ O ₃	-1878,2	109,96	-1789,0	kubisch /-	-
α -Mn	0,0	32,01	0,0	kub. / α -Mn	a=0,89139
MnB	-75,31	32,43	-73,69	orthorh. / CrB	a=0,3015 b=0,7680 c=0,3039
MnB ₂	-94,14	34,52	-91,39	hex. /AlB ₂	a=0,3009 c=0,3039
Mn ₇ C ₃	-42,0	238,9	-41,0	orthorh. / Cr ₇ C ₃	a=0,4546 b=0,6959 c=1,1976
MnFe ₂ O ₄	-1226,0	146,4	-1122,0	kubisch MgO·Al ₂ O ₃	a=0,8499

Phase	$f\Delta H^0_{298}$ in kJ/mol	$f\Delta S^0_{298}$ in J/mol	$f\Delta G^0_{298}$ in kJ/mol	Kristall- struktur/ Prototyp	Gitterkonstante in nm
Mn ₄ N	-127,61	150,2	-105,67	kub./Fe ₄ N	a=0,3866
Mn ₅ N ₂	-204,2	187,4	-155,3	-	-
MnO	-385,22	59,71	-362,92	kub./NaCl	a=0,44444
MnO· Al ₂ O ₃	-2104,6	105,4	-1987,3	kub./ MgO·Al ₂ O ₃	a=0,8258
MnO ₂	-520,03	53,05	-465,17	hex./ MnO ₂	a=0,9815 c=0,2847
Mn ₂ O ₃	-959,0	110,5	-881,1	kubisch/ Mn ₂ O ₃	a=0,9408
α-Mn ₃ O ₄	-1387,8	155,6	-1283,3	tetragon. -	a=0,5763 c=0,9456
MnSi _{1,7}	-75,60	56	-73,26	-	-
Mn ₃ Si	-79,6	104,46	-76,5	kub./BiF ₃	a=0,2857
Mn ₅ Si ₃	-200,8	238,94	-207,5	hex./ Mn ₅ Si ₃	a=0,691 c=0,4814
MnSiO ₃	-1320,9	89,1	-1240,5	orthorh./ -	a=0,7682 b=1,1818 c=0,6707
Mn ₂ SiO ₄	-1730,5	163,2	-1632,2	orthorh./ 2MgO·SiO ₂	a=0,4871 b=1,0636 c=0,6232
Mo	0,0	28,66	0,0	kub./W	a=0,3147
MoB	-88,0	25,271	-85,0	tetragon. MoB	a=0,3110 c=1,6950
MoB _{1,65}	-151,32	26,07	-147,67	-	-
MoB _{2,15}	-168,78	29,37	-165,24	-	-
MoB _{3,8}	-170,45	41,00	-167,49	-	-
Mo ₂ B	-121,0	52,635	-118,0	tetragon. Al ₂ Cu	a=0,5547 c=0,4739
α- MoC _{0,47}	-22,95	33,67	-23,64	-	-
α- MoC _{0,4815}	-23,70	33,42	-24,30	-	-
α- MoC _{0,487}	-23,86	33,299	-24,41	-	-
α- MoC _{0,50}	-24,94	32,883	-25,34	hex./Mo ₂ C	a=0,2997 c=0,4727
MoC _{0,64}	-23,031	36,084	-24,149	-	-
α- MoC _{0,68}	-17,96	38,2	-19,64	-	-

Tab. 9-2: Thermodynamische Daten der bedeutendsten Elemente und Verbindungen

Phase	$f\Delta H^0_{298}$ in kJ/mol	$f\Delta S^0_{298}$ in J/mol	$f\Delta G^0_{298}$ in kJ/mol	Kristall- struktur/ Prototyp	Gitterkonstante in nm
MoC	-10,0	36,67	-10,7	hex./W	a=0,2898 c=0,2809
Mo ₂ N	-81,59	63,189	-54,79	tetragon. Mo ₂ N	a=0,420 c=0,801
MoO ₂	-588,94	46,28	-533,04	orthorh.	a=0,56109 b=0,48562 c=0,56285
MoO _{2,75}	-708,41	69,92	-636,66	-	-
MoO _{2,875}	-727,13	73,85	-652,73	-	-
MoO _{2,889}	-729,16	74,28	-654,46	-	-
MoO ₃	-745,09	77,74	-668,02	orthorh./ -	a=0,3962 b=1,3858 c=0,3697
MoSi ₂	-117,0	65,019	-117,0	tetragon. MoSi ₂	a=0,320 c=0,7851
Mo ₃ Si	-96,0	106,3	-96,0	kub./ Cr ₃ Si	a=0,4890
Mo ₅ Si ₃	-285,0	207,86	-287,0	tetragon. W ₅ Si ₃	a=0,96425 c=0,49096
FeMoO ₄	-1075,0	129,3	-975,0	orthorh./ MnO·MoO ₃	a=1,0290 b=0,9394 c=0,7072
MnMoO ₄	-1191,31	136,0	-1091,51	orthorh./ MnO·MoO ₃	a=1,0469 b=0,9516 c=0,7143
Nb	0,0	36,40	0,0	kub./W	a=0,3300
NbB ₂	-251,04	30,0	-245,64	hex./ AlB ₂	a=0,3115 c=0,3264
NbC _{0,749}	-126,8	37,07	-125,7	kub./-	a=0,4445
NbC _{0,877}	-138,5	37,45	-137,3	-	-
NbC	-138,9	35,40	-136,8	kub./NaCl	a=0,4433
Nb ₂ C	-190,0	64,0	-185,8	hex./Mo ₂ C	a=0,3126 c=0,4965
NbCo ₂	-57,3	92,0	-55,2	tetragon. Cu ₂ Mg	a=0,4835 c=0,7860
NbCo ₃	-59,0	21,0	-57,3	hex./ MgNi ₂	a=0,47407 c=1,5425
NbCr ₂	-20,9	83,55	-20,9	hex./ MgZn ₂	a=0,493 c=0,812

Phase	$f\Delta H^0_{298}$ in kJ/mol	$f\Delta S^0_{298}$ in J/mol	$f\Delta G^0_{298}$ in kJ/mol	Kristall- struktur/ Prototyp	Gitterkonstante in nm
NbFe ₂	-46,4	100,0	-49,4	hex./ MgZn ₂	a=0,4838 c=0,7889
NbN	-235,1	34,52	-205,8	hex./TiAs	a=0,2958 c=1,1273
Nb ₂ N	-250,6	79,5	-224,0	hex./V ₂ N	a=0,5267 c=0,4988
NbO	-405,8	48,1	-378,6	kub./NaCl	a=0,4201
NbO ₂	-796,2	54,52	-740,5	tetragon. NbO ₂	a=1,3696 c=0,5981
Nb ₂ O ₅	-1899,5	137,24	-1766,1	monoklin/ Nb ₂ O ₅	a=2,1153 b=0,38233 c=1,9356 $\beta=119,8^\circ$
NbSi ₂	-138,07	69,9	-136,83	hex./ CrSi ₂	a=0,4803 c=0,6604
Nb ₅ Si ₃	-452,87	250,0	-455,30	tetragon. W ₅ Si ₃	a=0,6570 c=1,1884
Nd	0,0	71,5	0,0	hex./ α -La	a=0,3658 c=1,1797
α -Nd ₂ O ₅	-1807,9	158,6	-1720,8	kub./ Mn ₂ O ₃	a=1,1078
Nd ₂ O ₃ ·2ZrO ₂	-4046,93	250,0	-3841,63	kub./-	a=1,0678
Ni	0,0	29,87	0,0	kub./Cu	a=0,3524
NiAl	-117,6	54,10	-116,4	kub./CsCl	a=0,2887
NiAl ₃	-150,62	110,67	-149,37	orthorh./ Fe ₃ C	a=0,66114 b=0,73662 c=0,48112
Ni ₂ Al ₃	-282,42	136,4	-279,94	hex./ Ni ₂ Al ₃	a=0,40363 c=0,49004
Ni ₃ Al	-153,13	113,8	-151,90	kub./ Cu ₃ Au	a=0,3589
NiO ·Al ₂ O ₃	-1915,9	98,3	-1797,2	kub./ MgO·Al ₂ O ₃	a=0,8061
NiB	-100,42	30,1	-98,74	orthorh./ CrB	a=0,2925 b=0,7396 c=0,2996
Ni ₄ B ₃	-311,71	114,6	-305,01	orthorh./ Ni ₄ B ₃	a=1,1954 b=0,2981 c=0,6568
α -NiO	-239,7	37,99	-211,7	kub./NaCl	a=0,41946

Tab. 9-2: Thermodynamische Daten der bedeutendsten Elemente und Verbindungen

Phase	$f\Delta H^0_{298}$ in kJ/mol	$f\Delta S^0_{298}$ in J/mol	$f\Delta G^0_{298}$ in kJ/mol	Kristall- struktur/ Prototyp	Gitterkonstante in nm
NiSi	-86,2	46,9	-85,8	orthorh./ MnP	a=0,518 b=0,334 c=0,562
α -Ni ₂ Si	-140,6	76,6	-140,2	orthorh./ Ni ₂ Si	a=0,499 b=0,4723 c=0,4887
Ni ₂ SiO ₄	-1405,8	107,1	-1292,2	-	-
α -Np	0,0	50,46	0,0	orthorh./ α -Np	a=0,6663 b=0,4723 c=0,4887
NpO ₂	-1029,26	80,3	-977,03	kub./CaF ₂	a=0,5434
Os	0,0	32,6	0,0	hex./Mg	a=0,2735 c=0,4319
OsO ₂	-294,55	51,9	-239,17	tetragon. Rutil	a=0,45003 c=0,31839
OsO ₄	-394,1	143,9	-305,0	monoklin/ OsO ₄	a=0,93793 b=0,4515 c=0,8632 β =116,60°
Pd	0,0	37,57	0,0	kub./Cu	a=0,3887
PdO	-85,4	39,3	-55,4	tetragon. PdO	a=0,3030 c=0,5330
Pm	0,0	72,01	0,0	hex./ α -La	a=0,3650 c=1,1650
Pr	0,0	73,2	0,0	hex./ α -La	a=0,3672 c=1,1832
PuC _{0,84}	-45,2	74,77	-49,3	kub./NaCl	a=0,50
PuC ₂	-34,52	100,8	-44,41	tetragon. CaC ₂	a=0,363 c=0,6094
Pu ₂ C ₃	-149,4	150,0	-155,5	kub./ Pu ₂ C ₃	a=0,812
Pu ₃ C ₂	-113,0	209,95	-122,0	-	-
PuN	-299,16	72,4	-275,46	kub./NaCl	a=0,49048
PrO _{1,72}	-939,73	80,3	-889,28	hex./ La ₂ O ₃	a=0,67431 c=0,4168
PrO _{1,83}	-943,5	79,9	-889,6	monoklin/ Pr ₅ O ₉	a=0,6728 b=1,9319 c=1,548 β =125,4°
PrO ₂	-949,3	79,9	-890,2	kub./CaF ₂	a=0,5394
Pr ₂ O ₃	-1809,6	158,57	-1721,5	hex./ La ₂ O ₃	a=0,3859 c=0,6008

Phase	$f\Delta H^0_{298}$ in kJ/mol	$f\Delta S^0_{298}$ in J/mol	$f\Delta G^0_{298}$ in kJ/mol	Kristall- struktur/ Prototyp	Gitterkonstante in nm
Pt	0,0	41,63	0,0	kub./Al	a=0,3924
α -Pu	0,0	56,15	0,0	monoklin/ α -Pu	a=0,6183 b=0,4822 c=1,0963 $\beta=92,13^\circ$
PuO ₂	-1055,8	66,13	-997,6	kub./ Mn ₂ O ₃	a=0,5396
Pu ₂ O ₃	-1055,8	66,13	-997,6	kub./-	-
Re	0,0	36,86	0,0	hex./Mg	a=0,2760 c=0,4457
ReO ₂	-448,9	47,827	-391,0	orthorh./ PbO ₂	a=0,48094 b=0,56433 c=0,46007
ReO ₃	-605	69,258	-523,0	kub./ReO ₂	a=0,3742
Rh	0,0	31,51	0,0	kub./Cu	a=0,3803
Rh ₂ O ₃	-343,0	92,0	-260,0	hex./ Al ₂ O ₃	a=0,51477 c=1,46977
Ru	0,0	28,53	0,0	hex./Mg	a=0,2700 c=0,4275
RuO ₂	-305,0	58,2	-252,7	tetragon. Rutil	a=0,4491 c=0,3106
α -Sc	0,0	34,64	0,0	hex./Mg	a=0,3308 c=0,5268
ScN	-313,80	29,7	-283,78	kub./NaCl	a=0,4505
Sc ₂ O ₃	-1908,82	77,0	-1819,41	kub./ Mn ₂ O ₃	a=0,445
Si	0,0	18,83	0,0	kub./ Diamant	a=0,54307
β -SiC	-65,3	16,61	-62,8	kub./ZnS	a=0,43596
α -SiC	-62,8	16,48	-60,2	hex./ZnS	a=0,3073 c=0,2518
Si ₃ N ₄	-743,5	101,3	-642,7	hex./ Si ₃ N ₄	a=0,7608 c=0,2911
SiO ₂ (Tief- Quarz)	-910,94	41,84	-856,67	hex./ Tief- quarz	a=0,49134 c=0,54052
SiO ₂ (Cristo- balit)	-909,48	42,68	-855,46	tetragon. Cristo- balit	a=0,4971 c=0,4918

Tab. 9-2: Thermodynamische Daten der bedeutendsten Elemente und Verbindungen

Phase	$f\Delta H^0_{298}$ in kJ/mol	$f\Delta S^0_{298}$ in J/mol	$f\Delta G^0_{298}$ in kJ/mol	Kristall- struktur/ Prototyp	Gitterkonstante in nm
SiO ₂ (Tri- dymit)	-909,06	43,5	-909,06	hex./Tri- dymit	a=0,5046 c=0,8236
α -Sm	0,0	69,58	0,0	hex./Sm	a=0,3629 c=2,6207
SmC ₂	-71,0	96,0	-75,7	-	-
Ta	0,0	41,51	0,0	kub./W	a=0,3303
TaB ₂	-192,0	44,4	-189,0	tetragon. CuAl ₂	a=0,5778 c=0,4864
TaC	-146,4	42,30	-144,8	kub./NaCl	a=0,4441
Ta ₂ C	-213,4	86,6	-212,5	hex./CdI ₂	a=0,3103 c=0,4937
TaCr ₂	-26,99	88,07	-26,70	kub./ MgCu ₂	a=0,6979
TaFe ₂	-57,74	106,7	-60,91	hex./ MgZn ₂	a=0,4852 c=0,7896
TaN	-251,5	42,7	-223,3	hex./TaN	a=0,5196 c=0,2911
Ta ₂ N	-272,0	92,0	-246,0	hex./Fe ₂ N	a=0,30476 c=0,49187
Ta ₂ O ₅	-2046,0	143,1	-1911,3	hex./ Ta ₂ O ₅	a=0,716 c=1,152
TaSi ₂	-117,0	75,27	-116,0	hex./ CrSi ₂	a=0,47821 c=0,65695
Ta ₂ Si	-125,52	105,4	-126,58	tetragon. Al ₂ Cu	a=0,6160 c=0,5056
Ta ₅ Si ₃	-318,0	280,7	-323,0	tetragon. Cr ₅ B ₃	a=0,6516 c=1,1873
α -Tb	0,0	73,22	0,0	hex./Mg	a=0,36055 c=0,5696
TbO _{1,714}	-953,96	80,75	-903,82	-	-
TbO _{1,812}	-960,23	81,17	-907,22	-	-
TbO ₂	-971,5	82,8	-913,2	kub./CaF ₂	a=0,5213
Tb ₂ O ₃	-1865,2	156,90	-	kub./ Mn ₂ O ₃	a=1,0730
Tc	0,0	33,47	0,0	hex./Mg	a=0,2738 c=0,4393
TcO ₂	-433,04	59,0	-379,52	monoklin/ VO ₂	a=0,5530 b=0,4790 c=0,5530 $\beta=120,10^\circ$

Phase	$f\Delta H^0_{298}$ in kJ/mol	$f\Delta S^0_{298}$ in J/mol	$f\Delta G^0_{298}$ in kJ/mol	Kristall- struktur/ Prototyp	Gitterkonstante in nm
TcO ₃	-539,74	71,0	-459,24	-	-
Tc ₂ O ₇	-1113,0	180,0	-932,8	orthorh./ -	a=1,3756 b=0,7439 c=0,5617
α -Th	0,0	53,39	0,0	kub./Cu	a=0,5084
ThAl ₃	-111,71	138,9	-111,87	hex./ Ni ₃ Sn	a=0,6499 c=0,4626
ThCo ₅	-179,1	150,6	-166,5	hex./ CaCu ₅	a=0,4998 c=0,3990
Th ₂ Co ₇	-375,7	188,2	-337,6	hex./ Co ₃ Er ₂	a=0,5030 c=2,462
Th ₂ Co ₁₇	-313,0	552,0	-294,0	hex./ Th ₂ Zn ₁₇	a=0,8438 c=1,2254
Th ₇ Co ₃	-301,0	431,0	-293,0	hex./ Fe ₃ Th ₇	a=0,9842 c=0,6207
ThFe ₃	-98,7	85,4	-83,7	hex./ PuNi ₃	a=0,518 c=2,520
ThFe ₅	-115,0	138,1	-99,6	hex./ CaCu ₅	a=0,5116 c=0,4046
Th ₂ Fe ₇	-205,0	197,0	-174,9	hex./ Ce ₂ Ni ₇	a=0,5193 c=2,4785
Th ₂ Fe ₁₇	-236,0	477,0	-207,9	-	-
Th ₇ Fe ₃	-51,0	473,0	-56,1	hex./ Fe ₃ Th	a=0,985 c=0,615
ThN	-391,2	56,07	-363,6	kub./NaCl	a=0,5159
Th ₃ N ₄	-1315,0	201,0	-1213,0	hex./ Al ₄ C ₃	a=0,3875 c=2,729
ThNi ₂	-133,9	104,6	-131,4	hex./AlB ₂	a=0,3960 c=0,3844
ThNi ₅	-259,4	159,0	-246,9	hex./ CaCu ₅	a=0,497 c=0,401
Th ₂ Ni ₁₇	-471,1	577,0	-460,2	hex./ Th ₂ Ni ₁₇	a=0,837 c=0,401
ThO ₂	-1226,4	65,23	-1168,80	kub./CaF ₂	a=0,5595
ThRe ₂	-174,1	124,3	-173,2	hex./MgZn	a=0,54927 c=0,91010
ThSi	-121,0	58,2	-117,0	orthorh./ FeB	a=0,788 b=0,4148 c=0,5896

Tab. 9-2: Thermodynamische Daten der bedeutendsten Elemente und Verbindungen

Phase	$f\Delta H^0_{298}$ in kJ/mol	$f\Delta S^0_{298}$ in J/mol	$f\Delta G^0_{298}$ in kJ/mol	Kristall- struktur/ Prototyp	Gitterkonstante in nm
ThSi ₂	-165,0	82,0	-162,0	tetragon. ThSi ₂	a=0,4134 c=1,4375
Th ₃ Si ₂	-271,0	160,0	-260,0	tetragon. Si ₂ U ₃	a=0,7835 c=1,4375
Th ₃ Si ₅	-463,0	210,0	-450,0	hex./AlB ₂	a=0,3987 c=0,4208
α -Ti	0,0	30,63	0,0	hex./Mg	a=0,29511 c=0,46843
TiAl	-75,3	52,3	-73,3	tetragon. AuCu	a=0,4005 c=0,4070
TiAl ₃	-146,4	94,6	-140,1	tetragon. TiAl ₃	a=0,3848 c=0,8596
TiAl ₂ O ₅	-2628,8	109,62	-2482,6	orthorh./ Fe ₂ O ₃ . TiO ₂	a=0,35875 b=0,94237 c=0,97291
TiB	-160,2	34,7	-159,7	orthorh./ FeB	a=0,6112 b=0,94237 c=0,4560
TiB ₂	-323,8	28,49	-319,7	hex./AlB ₂	a=0,3030 c=0,3232
TiC	-184,5	24,23	-180,7	kub./NaCl	a=0,43176
FeTi	-40,58	52,7	-39,03	kub./CsCl	a=0,2976
TiFe ₂	-87,45	74,5	-84,26	hex./ MgZn ₂	a=0,4797 c=0,7836
TiFeO ₃	-1236,622	105,86	-1159,170	hex./ FeO·TiO ₂	a=0,5093 c=1,4055
TiFe ₂ O ₄	-1519,2	168,87	-1421,9	-	-
TiN	-338,1	30,25	-309,6	kub./NaCl	a=0,4239
TiNi	-66,53	53,1	-64,32	kub./CsCl	a=0,3010
γ -TiNi ₃	-138,9	100,0	-132,9	hex./ TiNi ₃	a=0,51089 c=0,83188
ϵ -Ti ₂ Ni	-80,3	84,0	-78,2	kub./ NiTi ₂	a=1,13193
α -TiO	-519,7	50,0	-495,0	monoklin/ -	a=0,5855 b=0,9340 c=0,4142 $\beta=107,5^\circ$
TiO ₂ (Anatas)	-939,7	49,92	-884,5	tetragon. Anatas	a=0,3785 c=0,9514
TiO ₂ (Rutil)	-944,7	50,33	-889,5	tetragon. Rutil	a=0,45937 c=0,29619

Phase	$f\Delta H^0_{298}$ in kJ/mol	$f\Delta S^0_{298}$ in J/mol	$f\Delta G^0_{298}$ in kJ/mol	Kristall- struktur/ Prototyp	Gitterkonstante in nm
TiO ₂ ·NiO	-1202,27	99,299	-1122,14	-	-
TiO ₂ ·CoO	-1219,64	96,86	-1138,74	hex./ FeO·TiO ₂	a=0,5066 c=1,3918
TiO ₂ ·2CoO	-1446,62	154,0	-1343,23	kub./ MgO·Al ₂ O ₃	a=0,8448
TiO ₂ ·MnO	-1355,5	105,9	-1276,8	hex./ FeO·TiO ₂	a=0,5155 c=1,4180
TiO ₂ ·2MnO	-1753,1	169,5	-1653,2	kub./MgO· Al ₂ O ₃	a=0,8679
α-Ti ₂ O ₃	-1520,9	78,78	-1434,2	hex./ Al ₂ O ₃	a=0,4991 c=0,2879
Ti ₃ O ₅	-2459,4	129,3	-2317,5	monoklin/ Ti ₃ O ₅	a=0,9752 b=0,3802 c=0,9442 β=91,55°
Ti ₄ O ₇	-3404,52	198,74	-3213,29	orthorh./ Ti ₄ O ₇	a=0,5600 b=0,7133 c=1,2466
γ-TiSi	-130,0	49,0	-130,0	orthorh./ FeB	a=0,6544 b=0,3638 c=1,2466
β-TiSi ₂	-134,0	61,1	-132,0	orthorh./ TiSi ₂	a=0,8252 b=0,4783 c=0,8540
ε-Ti ₅ Si ₃	-577,0	218,0	-579,0	hex./ Mn ₅ Si ₃	a=0,7429 c=0,51392
Tm	0,0	74,01	0,0	hex./Mg	a=0,3537 c=0,5554
U	0,0	50,21	0,0	orthorh./ α-U	a=0,2858 b=0,5876 c=0,4955
UA ₁₂	-92,0	106,7	-92,0	kub./ Cu ₂ Mg	a=0,7766
UA ₁₃	-104,6	136,0	-104,8	kub./ Cu ₃ Au	a=0,4287
UA ₁₄	-130,0	160,0	-129,0	orthorh./ UA ₁₄	a=0,4410 b=0,6270 c=1,3710
UB _{1,98}	-160,2	55,10	-158,2	kub./NaCl	-
UB ₂	-161,5	55,52	-159,4	hex./AlB ₂	a=0,3131 c=0,3985

Tab. 9-2: Thermodynamische Daten der bedeutendsten Elemente und Verbindungen

Phase	$f\Delta H_{298}^0$ in kJ/mol	$f\Delta S_{298}^0$ in J/mol	$f\Delta G_{298}^0$ in kJ/mol	Kristall- struktur/ Prototyp	Gitterkonstante in nm
UB ₄	-243,0	71,0	-242,0	tetragon. ThB ₄	a=0,7075 c=0,3979
UB ₁₂	-397,0	139,7	-403,0	kub./UB ₁₂	a=0,7473
UC	-98,3	59,20	-99,2	kub./NaCl	a=0,4961
UC _{1.94}	-87,0	71,04	-90,0	tetragon. CaC ₂	a=0,3526 c=0,600
U ₂ C ₃	-181,6	137,78	-187,4	kub./ Pu ₂ C ₃	a=0,8089
UFe ₂	-32,2	100,0	-30,8	kub./ MgCu ₂	a=0,7065
UN _{0.997}	-290,8	62,43	-265,7	kub./NaCl	a=0,48894
UN _{1.73}	-399,2	65,86	-354,4	-	-
URh ₃	-259,41	148,1	-260,41	kub./ AuCu ₃	a=0,3990
URu ₃	-217,57	108,4	-209,40	-	-
USi	-80,3	66,5	-79,5	orthorh./ FeB	a=0,767 b=0,391 c=0,566
USi ₂	-130,5	82,0	-128,7	hex./AlB ₂	a=0,4028 c=0,3852
USi ₃	-132,3	106,3	-132,1	kub./ AuCu ₃	a=0,40353
U ₃ Si	-134,0	174,0	-134,0	kub./ AuCu ₃	a=0,4346
U ₃ Si ₂	-169,5	197,5	-172,2	tetragon. U ₃ Si ₂	a=0,73299 c=0,39004
U ₃ Si ₅	-354,38	231,4	-350,39	hex./AlB ₂	a=0,3843 c=0,4069
UO ₂	-1084,9	77,03	-1031,7	kub./CaF ₂	a=0,54682
γ-UO ₃	-1223,8	96,11	-1145,9	orthorh./ UO ₃	a=0,684 b=0,4345 c=0,4157
α-UO ₃	-1217,5	99,41	-1140,5	orthorh./ -	-
β-UO ₃	-1220,26	96,32	-1142,32	orthorh./ -	-
β-UO ₃	-3574,8	282,59	-3369,8	tetragon. -	-

Phase	$f\Delta H_{298}^0$ in kJ/mol	$f\Delta S_{298}^0$ in J/mol	$f\Delta G_{298}^0$ in kJ/mol	Kristall- struktur/ Prototyp	Gitterkonstante in nm
U ₃ O ₈	-3574,8	282,59	-3369,8	orthorh./ U ₃ O ₈	a=0,4148 b=1,1966 c=0,6717
U ₄ O ₉	-4510,4	334,13	-4275,2	kub./-	a=2,177
V	0,0	28,91	0,0	kub./W	a=0,3024
VB	-138,49	20,0	-134,09	orthorh./ CrB	a=0,3058 b=0,8043 c=0,2966
VB ₂	-203,76	30,1	-200,62	hex./AlB ₂	a=0,2995 c=0,3052
V ₂ B ₃	-345,18	59,4	-340,41	tetragon. U ₃ Si ₂	a=0,5728 c=0,3026
V ₃ B ₂	-303,76	86,94	-300,33	-	-
V ₃ B ₄	-486,60	88,66	-480,19	orthorh./ Ta ₃ B ₄	a=0,3062 b=1,3210 c=0,2981
V ₅ B ₆	-763,58	76,1	-732,69	orthorh./ -	a=0,3058 b=2,1250 c=0,2974
VC _{0,88}	-101,7	25,9	-99,2	kub./NaCl	a=0,41
V ₂ C	-147,3	51,0	-143,6	hex./Fe ₂ N	a=0,2904 c=0,4579
VN _{0,465}	-132,2	26,711	-118,3	-	-
VN	-217,1	37,28	-191,2	kub./NaCl	a=0,4136
VSi ₂	-122,1	59,1	-119,9	hex./ CrSi ₂	a=0,4571 c=0,6372
V ₃ Si	-172,4	98,2	-170,2	kub./ Cr ₃ Si	a=0,47249
V ₅ Si ₃	-430,4	178,16	-423,6	tetragon. W ₅ Si ₃	a=0,9429 c=0,4756
V ₆ Si ₅	-545,6	245,3	-538,9	orthorh./ Nb ₆ Sn ₅	a=1,5966 b=0,7501 c=0,4858
VO	-431,8	38,9	-404,2	kub./NaCl	a=0,4099
VO ₂	-717,6	51,5	-663,2	monoklin/ α -VO ₂	a=0,5743 b=0,4517 c=0,5315 $\beta=122,61^\circ$
V ₂ O ₃	-1218,8	98,3	-1139,3	hex./ α -Al ₂ O ₃	a=0,4952 c=1,4002
V ₂ O ₄	-1427,2	102,5	-1318,4	-	-

Tab. 9-2: Thermodynamische Daten der bedeutendsten Elemente und Verbindungen

Phase	$f\Delta H_{298}^0$ in kJ/mol	$f\Delta S_{298}^0$ in J/mol	$f\Delta G_{298}^0$ in kJ/mol	Kristall- struktur/ Prototyp	Gitterkonstante in nm
V ₂ O ₅	-1550,6	131,0	-1419,6	orthorh./ V ₂ O ₅	a=1,1510 b=0,3563 c=0,4369
V ₃ O ₅	-1933,0	163,0	-1803,0	monoklin/ V ₃ O ₅	a=0,9859 b=0,50416 c=0,6991 $\beta=109,47^\circ$
V ₄ O ₇	-2640,0	218,0	-2456,0	orthorh./ V ₄ O ₇	a=0,5509 b=0,7008 c=1,2256
WC	-40,54	32,38	-38,75	hex./WC	a=0,2906 c=0,2836
W ₂ C	-26,4	79,969	-29,1	orthorh./ PbO ₂	a=0,4721 b=0,6030 c=0,5180
WCo ₃	-37,7	100,0	-31,4	hex./ Ni ₃ Sn	a=0,5130 c=0,4128
W ₂ Fe ₃	-31,38	140,0	-29,26	-	-
WCoO ₄	-1143,74	126,4	-1040,48	orthorh./ MgO·W ₂ O ₃	a=0,49478 b=0,56827 c=0,4669
WFeO ₄	-1155,0	131,8	-1054,0	monoklin/ FeO·MnO ·2W ₂ O ₃	a=0,4732 b=0,5708 c=0,4965 $\beta=90^\circ$
MnWO ₄	-1305,0	140,6	-1205,4	monoklin FeO·MnO ·2W ₂ O ₃	a=0,4834 b=0,5758 c=0,4999
WNi ₄	-31,4	150,0	-31,0	tetragon. MoNi ₄	a=0,5730 c=0,3553
WNiO ₄	-1133,4	119,2	-1028,0	-	-
WSi ₂	-92,0	64,0	-90,0	tetragon. MoSi ₂	a=0,9645 c=0,4970
W ₅ Si ₃	-135,2	230,09	-138,3	tetragon. W ₅ Si ₃	a=0,3211 c=0,7868
Y	0,0	44,43	0,0	hex./Mg	a=0,3648 c=0,6172
YC ₂	-109,0	54,0	-109,0	tetragon. CaC ₂	a=0,3661 c=0,6172
YN	-299,16	30,0	-266,31	kub./NaCl	a=0,4889
Y ₂ O ₃	-1905,31	99,08	-1816,65	kub./ Mn ₂ O ₃	a=1,0604

Phase	$f\Delta H^0_{298}$ in kJ/mol	$f\Delta S^0_{298}$ in J/mol	$f\Delta G^0_{298}$ in kJ/mol	Kristall- struktur/ Prototyp	Gitterkonstante in nm
α -Yb	0,0	59,87	0,0	hex./Mg	a=0,3879 c=0,6385
YbC ₂	-74,9	79,0	-77,4	tetragon. CaC ₂	a=0,2637 c=0,6109
α -Yb ₂ O ₃	-1814,6	133,1	-1726,7	kub./ Mn ₂ O ₃	a=1,0434
Yb ₂ O ₃	-707,0	146,0	-682,0	-	-
α -Zr	0,0	38,99	0,0	hex./Mg	a=0,32316 c=0,51475
ZrB ₂	-326,4	35,94	-322,2	hex./AlB ₂	a=0,3165 c=0,3520
ZrC	-202,9	33,30	-199,6	kub./NaCl	a=0,4695
ZrN	-364,8	38,87	-336,4	kub./NaCl	a=0,4585
ZrO ₂	-1100,56	50,38	-1042,82	monoklin/ ZrO ₂	a=0,522 b=0,527 c=0,538 $\beta=99,46^\circ$
ZrSi	-155,0	58,20	-155,0	orthorh./ FeB	a=0,6995 b=0,378 c=0,5296
ZrSi ₂	-159,0	71,5	-157,0	orthorh./ ZrSi ₂	a=0,3721 b=1,468 c=0,3683
Zr ₂ Si	-209,0	100,0	-210,0	tetragon. Al ₂ Cu	a=0,6609 c=0,5298
Zr ₅ Si ₃	-577,0	263,2	-581,0	hex./ Mn ₅ Si ₃	a=0,7886 c=0,5558
ZrSiO ₄	-2033,4	84,1	-1919,2	tetragon. ZrO ₂ ·SiO ₂	a=0,6604 c=0,5979

9.3 Thermodynamische Datenbank für das System Ti-Zr-C-B-N-O

```
$ ===== data for the pure elements from SGTE solution databank
ELEMENT /- ELECTRON_GAS          0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00!
ELEMENT VA VACUUM                0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00!
ELEMENT B  BCC(A2)                1.0810E+01 0.0000E+00 1.4030E+00!
ELEMENT C  HEXAGONAL(A9)         1.2011E+01 0.0000E+00 1.3590E+00!
ELEMENT N  1/2_MOLE_N2(G)        1.4007E+01 0.0000E+00 2.2885E+01!
ELEMENT O  1/2_MOLE_O2(G)        1.5999E+01 0.0000E+00 2.4502E+01!
ELEMENT TI HCP(A3)               4.7880E+01 0.0000E+00 7.3200E+00!
ELEMENT ZR HCP(A3)               9.1220E+01 0.0000E+00 9.3140E+00!
```

```
$ ===== functions for selected element reference from SGTE solution DB
FUNCTION GHSERNN 2.98140E+02 -3750.675-9.45425*T-12.7819*T*LN(T)-
.00176686*T**2+2.681E-09*T**3-32374*T**(-1); 9.50000E+02 Y
-7358.85+17.2003*T-16.3699*T*LN(T)-6.5107E-04*T**2+3.0097E-08*T**3
+563070*T**(-1); 3.35000E+03 Y
-16392.8+50.26*T-20.4695*T*LN(T)+2.39754E-04*T**2-8.333E-09*T**3
+4596375*T**(-1); 6.00000E+03 N !
FUNCTION GHSER00 2.98140E+02 -3480.87-25.503038*T-11.136*T*LN(T)-
.005098888*T**2+6.61846E-07*T**3-38365*T**(-1); 1.00000E+03 Y
-6568.763+12.65988*T-16.8138*T*LN(T)-5.95798E-04*T**2+6.781E-09*T**3
+262905*T**(-1); 3.30000E+03 Y
-13986.728+31.259625*T-18.9536*T*LN(T)-4.25243E-04*T**2
+1.0721E-08*T**3+4383200*T**(-1); 6.00000E+03 N !
FUNCTION GHSERCC 2.98150E+02 -17368.441+170.73*T-24.3*T*LN(T)
-4.723E-04*T**2+2562600*T**(-1)-2.643E+08*T**(-2)+1.2E+10*T**(-3);
6.00000E+03 N !
FUNCTION GHSERTI 2.98140E+02 -8059.921+133.687208*T-23.9933*T*LN(T)-
.004777975*T**2+1.06716E-07*T**3+72636*T**(-1); 9.00000E+02 Y
-7811.815+133.060068*T-23.9887*T*LN(T)-.0042033*T**2-9.0876E-08*T**3
+42680*T**(-1); 1.15500E+03 Y
+908.837+67.048538*T-14.9466*T*LN(T)-.0081465*T**2+2.02715E-07*T**3
-1477660*T**(-1); 1.94100E+03 Y
-124526.786+638.878871*T-87.2182461*T*LN(T)+.008204849*T**2
-3.04747E-07*T**3+36699805*T**(-1); 4.00000E+03 N !
FUNCTION GHSERBB 2.98140E+02 -7735.284+107.111864*T-15.6641*T*LN(T)-
.006864515*T**2+6.18878E-07*T**3+370843*T**(-1); 1.10000E+03 Y
-16649.474+184.801744*T-26.6047*T*LN(T)-7.9809E-04*T**2-2.556E-
08*T**3
+1748270*T**(-1); 2.34800E+03 Y
-36667.582+231.336244*T-31.5957527*T*LN(T)-.00159488*T**2
+1.34719E-07*T**3+11205883*T**(-1); 3.00000E+03 Y
-21530.653+222.396264*T-31.4*T*LN(T); 6.00000E+03 N !
FUNCTION GHSERZR 1.30000E+02 -7827.595+125.64905*T-24.1618*T*LN(T)-
.00437791*T**2+34971*T**(-1); 2.12800E+03 Y
-26085.921+262.724183*T-42.144*T*LN(T)-1.342895E+31*T**(-9);
6.00000E+03 N !
```

```
$ ===== lattice stability for bcc and hcp B, from SGTE solution DB
```

```

FUNCTION GBBCC      2.98150E+02  +43514-12.217*T+GHSERBB#; 6.00000E+03  N
!
FUNCTION GBFCC      2.98150E+02  +50208-13.472*T+GHSERBB#; 6.00000E+03  N
!
$ ===== data for TiC and TiN in FCC from SGTE solution database
FUNCTION GTICF      2.98150E+02  -182000+43.841*T-5.06254*T*LN(T)
+ .0036942*T**2+GHSERCC#+GHSERTI#; 6.00000E+03  N !
FUNCTION GTINF      2.98150E+02  -352710.69+145.85328*T
-7.655435*T*LN(T)+.0046433959*T**2+GHSERTI#+GHSERNN#; 6.00000E+03  N !

$ ===== function for Titanium oxides, the functions are from SGTE
$ substance database, Ti3O5 and TiO has been adjusted to fit PD
$ Ti2O1 is just fitted to PD
FUNCTION GANATA      2.98130E+02  -960529.837+820566.08*T**(-1)+452.61487*T
-73.604928*T*LN(T)-5.417234E-04*T**2+2.3047564E-10*T**3; 2.50000E+03
N !
FUNCTION GTI203      2.98130E+02  -1538355.77-117799.056*T**(-1)
+186.171924*T-30.3934128*T*LN(T)-.099958898*T**2-5.93279345E-06*T**3;
4.70000E+02  Y
-1581243.06+2395423.68*T**(-1)+940.164783*T-147.673862*T*LN(T)-
.00173711312*T**2-1.53383348E-10*T**3; 2.11500E+03  Y
-1590717.77+1012.14816*T-156.9*T*LN(T); 3.50000E+03  N !
FUNCTION GTI3O5      2.98130E+02  -2482224.87-74.9477211*T
+23.9073342*T*LN(T)-.420155188*T**2+1.34740141E-04*T**3; 4.50000E+02
Y
-2514504+1056.23353*T-174.75271*T*LN(T)-.0168253912*T**2;
9.00000E+02
Y
-1772107.53-96994952.4*T**(-1)-6305.14417*T+882.355392*T*LN(T)-
.680755628*T**2+7.76668947E-05*T**3; 1.20000E+03  Y
-2514675.38+1056.65977*T-174.791202*T*LN(T)-.0168090317*T**2;
2.04700E+03  Y
-2566064.72+1501.08973*T-234.304*T*LN(T); 3.00000E+03  N !
FUNCTION GTI4O7      2.98130E+02  -3459640.86+682991.976*T**(-1)
+637.993208*T-103.024724*T*LN(T)-.263681956*T**2+6.82527552E-05*T**3;
5.00000E+02  Y
-3510274.24+3660393.32*T**(-1)+1643.59364*T-267.037942*T*LN(T)-
.0246749308*T**2+2.37708381E-06*T**3; 1.00000E+03  Y
-3523423.81+5171905.16*T**(-1)+1791.64913*T-288.798508*T*LN(T)-
.00851048612*T**2+1.11870397E-07*T**3; 1.95000E+03  Y
-3642234.49+2439.21987*T-368.192*T*LN(T); 4.00000E+03  N !
FUNCTION GRUTIL      2.98130E+02  -966880.637+528342.968*T**(-1)
+348.553335*T-57.0208072*T*LN(T)-.0201717125*T**2+3.85969119E-06*T**3;
7.00000E+02  Y
-974253.518+1126926.93*T**(-1)+461.205243*T-74.5187136*T*LN(T)-
.00135696952*T**2+2.10166504E-08*T**3; 2.13000E+03  Y
-1022606.35+679.833124*T-100.416*T*LN(T); 4.00000E+03  N !
FUNCTION GTIO_H      2.98130E+02  -553995.486+327636.488*T**(-1)
+252.336779*T-42.0203304*T*LN(T)-.00887556104*T**2+8.50398E-09*T**3;
2.50000E+03  N !
FUNCTION GB2O3      2.98140E+02  -1293465.45+501184.624*T**(-1)
+231.605779*T-35.6509435*T*LN(T)-.0739858812*T**2+1.10697483E-05*T**3;

```

```

4.00000E+02 Y
-1296876.42+732599.572*T**(-1)+290.013221*T-44.8913912*T*LN(T)-
.0628129276*T**2+8.37141693E-06*T**3; 7.23000E+02 Y
-1329662.91+854.080905*T-129.704*T*LN(T); 3.00000E+03 N !

```

\$ ===== definitions

```

TYPE_DEFINITION % SEQ *!
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA !
DEFAULT_COMMAND REJECT_PHASE TI_HCP,B_RHOMBO,C_GRAPHITE,N_GAS,O_GAS !

```

DATABASE_INFO,

A database for phase diagram calculation in the Ti-Zr-B-C-N-O system.'
The dataset is based mainly on assessments of binary systems;'

```

Ti-B    KfK 1992, based on the work by L Lukas, Cost 507'
Ti-C    H. Othani, KTH, 1990'
Ti-N    Balasubramanian, KTH, 1989'
Ti-O    KfK 1992'
Zr-B    KfK 1992'
Zr-C    KfK 1992'
Zr-N    KfK 1992'
Zr-O    KfK 1992'
B-C     L Lukas, Cost 507, 1992'
B-N     not assessed yet'
B-O     B203_L and B203_L from SGTE substance database'
C-N, C-O, N-O    no need for assessment'
The gas phase is from the SGTE substance database'

```

Please NOTE that the convergency of equilibrium calculations will
be improved if the smallest allowed fraction is changed to 1E-10'
by the command SET-NUMERICAL-LIMITS in the POLY-3 module.'

\$=====

\$==== The gas phase, data from SGTE substance database

```

SPECIES B1      B!
SPECIES B1C1    B1C1!
SPECIES B1N1    B1N1!
SPECIES B1O1    B1O1!
SPECIES B1O2    B1O2!
SPECIES B2      B2!
SPECIES B2O2    B2O2!
SPECIES B2O3    B2O3!
SPECIES C1      C!
SPECIES C1N1    C1N1!
SPECIES C1N1O1  C1N1O1!
SPECIES C1N2    C1N2!

```

SPECIES C101 C101!
 SPECIES C102 C102!
 SPECIES C2 C2!
 SPECIES C2N1 C2N1!
 SPECIES C2N2 C2N2!
 SPECIES C201 C201!
 SPECIES C3 C3!
 SPECIES C302 C302!
 SPECIES C4 C4!
 SPECIES C4N2 C4N2!
 SPECIES C5 C5!
 SPECIES N1 N!
 SPECIES N101 N101!
 SPECIES N102 N102!
 SPECIES N103 N103!
 SPECIES N1TI1 N1TI1!
 SPECIES N1ZR1 N1ZR1!
 SPECIES N2 N2!
 SPECIES N201 N201!
 SPECIES N203 N203!
 SPECIES N204 N204!
 SPECIES N3 N3!
 SPECIES O1 O!
 SPECIES O1TI1 O1TI1!
 SPECIES O1ZR1 O1ZR1!
 SPECIES O2 O2!
 SPECIES O2TI1 O2TI1!
 SPECIES O2ZR1 O2ZR1!
 SPECIES O3 O3!
 SPECIES O3TI2 O3TI2!
 SPECIES O5TI3 O5TI3!
 SPECIES O7TI4 O7TI4!
 SPECIES TI1 TI!
 SPECIES ZR1 ZR!

\$ Functions for gas species

FUNCTION F1559T 2.98140E+02 +564913.402-13.9693124*T
 -20.8085801*T*LN(T)+1.6646044E-05*T**2; 7.00000E+02 Y
 +564920.973-14.1156663*T-20.786112*T*LN(T); 2.80000E+03 Y
 +565086.023-15.0515115*T-20.6682069*T*LN(T)-2.10566076E-05*T**2;
 4.07500E+03 N !
 FUNCTION F1615T 2.98140E+02 +821336.646-63229.4448*T**(-1)-
 56.108922*T
 -21.8068825*T*LN(T)-.0126342784*T**2+1.98703739E-06*T**3; 8.00000E+02
 Y
 +813403.521+774820.316*T**(-1)+40.9582146*T-36.3064508*T*LN(T)
 -4.77358836E-04*T**2+1.55778688E-08*T**3; 3.40000E+03 Y
 +812117.587+1021391.8*T**(-1)+48.4566824*T-37.2853813*T*LN(T)
 -1.85044304E-04*T**2+4.18030413E-10*T**3; 6.00000E+03 N !
 FUNCTION F1786T 2.98140E+02 +469920.773-69873.2184*T**(-1)
 -57.4937871*T-22.339422*T*LN(T)-.0105569014*T**2+1.41488236E-06*T**3;
 1.00000E+03 Y

```

+462619.822+719942.972*T**(-1)+28.1899597*T-35.0100802*T*LN(T)
-7.99851096E-04*T**2+1.10267925E-08*T**3; 3.50000E+03 Y
+449529.29+7491452*T**(-1)+65.7741362*T-39.4662494*T*LN(T)
-1.95814338E-04*T**2-9.14385307E-10*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F1791T 2.98140E+02 -6805.59861-94444.386*T**(-1)-
47.9197906*T
-22.6758993*T*LN(T)-.00815120604*T**2+8.72963707E-07*T**3;
1.20000E+03
Y
-17821.9271+1597053.72*T**(-1)+49.8321894*T-36.4966554*T*LN(T)
-2.36251652E-04*T**2+2.0748456E-09*T**3; 3.60000E+03 Y
-18548.1257+508215.836*T**(-1)+62.5831192*T-38.2371576*T*LN(T)
+3.75894744E-04*T**2-3.00616216E-08*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F1796T 2.98140E+02 -295199.387+8384.56864*T**(-1)-
32.420034*T
-26.6703641*T*LN(T)-.0340761696*T**2+6.59860732E-06*T**3; 6.00000E+02
Y
-306419.669+894062.224*T**(-1)+141.394846*T-53.7229784*T*LN(T)-
.004600308*T**2+4.69521507E-07*T**3; 1.40000E+03 Y
-314724.78+2292392.68*T**(-1)+209.688799*T-63.2591512*T*LN(T)
+3.87735464E-04*T**2-2.85504305E-08*T**3; 3.70000E+03 Y
-292186.009-9333709.04*T**(-1)+142.301642*T-55.1877968*T*LN(T)
-8.72255216E-04*T**2+7.37688013E-09*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F1835T 2.98140E+02 +824867.604-136465.972*T**(-1)
-125.766398*T-8.16800062*T*LN(T)-.0430888612*T**2+1.00098016E-05*T**3;
5.50000E+02 Y
+809306.765+980387.558*T**(-1)+132.643168*T-48.851589*T*LN(T)+
.00423205742*T**2-3.22751598E-07*T**3; 2.15000E+03 Y
+826793.716-3665441.32*T**(-1)+32.6504991*T-35.6295549*T*LN(T)
-4.58209505E-04*T**2+1.70149264E-10*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F1913T 2.98140E+02 -474860.867+243412.568*T**(-1)
+119.860449*T-51.988292*T*LN(T)-.0201998918*T**2+2.33740555E-06*T**3;
1.00000E+03 Y
-494225.695+2823635.16*T**(-1)+311.98209*T-79.6353272*T*LN(T)-
.00235870908*T**2+1.38140339E-07*T**3; 2.50000E+03 Y
-504624.808+5632940.12*T**(-1)+368.156079*T-86.9711344*T*LN(T)
-4.32759488E-05*T**2+1.06487681E-09*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F1922T 2.98140E+02 -859018.737+294631.004*T**(-
1)+112.70293*T
-55.873136*T*LN(T)-.03358706*T**2+4.50320433E-06*T**3; 8.00000E+02 Y
-875882.762+2091899.58*T**(-1)+315.105466*T-85.964464*T*LN(T)-
.00932649164*T**2+7.68287E-07*T**3; 1.60000E+03 Y
-897721.998+6460598.08*T**(-1)+469.062928*T-106.932998*T*LN(T)
-1.76116484E-04*T**2+4.89979872E-09*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F3695T 2.98140E+02 +710394.843+3749.6234*T**(-1)-
17.0587549*T
-21.0566745*T*LN(T)+2.55923774E-04*T**2-3.89869653E-08*T**3;
2.95000E+03 Y
+714168.305-427451.666*T**(-1)-41.9083961*T-17.7730128*T*LN(T)
-8.03841168E-04*T**2+1.97712131E-08*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F3963T 2.98140E+02 +427716.327-65364.9584*T**(-1)
-33.0404833*T-25.0138766*T*LN(T)-.00455463964*T**2+8.71854947E-
08*T**3;

```

```

      8.00000E+02  Y
      +421269.169+781154.892*T**(-1)+26.9594789*T-33.4540925*T*LN(T)
      -4.4828422E-04*T**2-1.14721793E-07*T**3;  2.00000E+03  Y
      +453511.58-8094450.08*T**(-1)-140.787757*T-11.703694*T*LN(T)-
      .0068925124*T**2+2.37960816E-07*T**3;  4.00000E+03  Y
      +328827.526+54794500.8*T**(-1)+245.835048*T-58.3170104*T*LN(T)
      +8.97037048E-04*T**2-7.50093573E-09*T**3;  6.00000E+03  N !
FUNCTION F3991T      2.98140E+02  +148578.837+46381.3136*T**(-1)
      -25.1297877*T-28.8628219*T*LN(T)-.0235730744*T**2+3.40532273E-06*T**3;
      8.00000E+02  Y
      +134510.822+1549933.51*T**(-1)+143.851301*T-53.9991224*T*LN(T)-
      .00318283156*T**2+2.31641581E-07*T**3;  2.00000E+03  Y
      +122960.674+4313369.28*T**(-1)+214.271362*T-63.381324*T*LN(T)
      +3.00099492E-04*T**2-1.54855419E-08*T**3;  6.00000E+03  N !
FUNCTION F4001T      2.98140E+02  +461500.857+44574.6624*T**(-1)
      -11.5650276*T-29.7820467*T*LN(T)-.026290164*T**2+4.23349672E-06*T**3;
      8.00000E+02  Y
      +446197.545+1600972.04*T**(-1)+181.488353*T-58.7634432*T*LN(T)-
      .00125198041*T**2+8.15050173E-08*T**3;  2.40000E+03  Y
      +436472.784+4625265.56*T**(-1)+229.180986*T-64.9206176*T*LN(T)
      +5.64120352E-04*T**2-2.2952378E-08*T**3;  6.00000E+03  N !
FUNCTION F4006T      2.98140E+02  -118162.172-55604.1048*T**(-1)
      -23.0733171*T-25.8462416*T*LN(T)-.00328155304*T**2-1.63612531E-
07*T**3;
      8.00000E+02  Y
      -122211.067+541480.728*T**(-1)+7.7192763*T-29.9366037*T*LN(T)-
      .00270531164*T**2+1.75559245E-07*T**3;  2.20000E+03  Y
      -131274.232+2724014.12*T**(-1)+62.2289327*T-37.1759278*T*LN(T)
      -1.02023702E-04*T**2-6.44914787E-10*T**3;  6.00000E+03  N !
FUNCTION F4016T      2.98140E+02  -404174.688+93852.9776*T**(-1)
      -15.6755321*T-27.5390043*T*LN(T)-.0223193388*T**2+3.00075783E-06*T**3;
      8.00000E+02  Y
      -415639.481+1325131.38*T**(-1)+121.627014*T-47.9557528*T*LN(T)-
      .00577969392*T**2+4.24028177E-07*T**3;  1.80000E+03  Y
      -430260.277+4427090.4*T**(-1)+219.575601*T-61.1863976*T*LN(T)
      -3.6174864E-04*T**2+2.80415864E-09*T**3;  4.00000E+03  Y
      -442257.528+9866897.08*T**(-1)+259.41716*T-66.0264488*T*LN(T)
      +4.88768604E-04*T**2-2.47381789E-08*T**3;  6.00000E+03  N !
FUNCTION F4151T      2.98140E+02  +819695.916+143132.339*T**(-1)+247.7351*T
      -70.684496*T*LN(T)+.0531876356*T**2-1.38587329E-05*T**3;  6.00000E+02
Y
      +833213.279-631001.592*T**(-1)-14.0947234*T-28.383461*T*LN(T)-
      .0038425856*T**2+2.31949803E-07*T**3;  1.60000E+03  Y
      +827248.665+680088.28*T**(-1)+25.8451999*T-33.7986449*T*LN(T)-
      .0015026585*T**2+3.03298857E-08*T**3;  3.80000E+03  Y
      +824806.503-21149.4924*T**(-1)+46.083684*T-36.4710075*T*LN(T)
      -7.05761304E-04*T**2-7.6079764E-09*T**3;  6.00000E+03  N !
FUNCTION F4261T      2.98140E+02  +544138.041+53910.2124*T**(-1)
      +2.25242629*T-32.2667151*T*LN(T)-.030054718*T**2+6.03051077E-06*T**3;
      6.00000E+02  Y
      +533529.095+896191.88*T**(-1)+166.256177*T-57.7923368*T*LN(T)-
      .00218116104*T**2+1.96141039E-07*T**3;  1.70000E+03  Y
      +527850.354+2082069.28*T**(-1)+205.951558*T-63.2039224*T*LN(T)

```

```

+2.21488408E-04*T**2-1.02046365E-08*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F4266T 2.98140E+02 +290613.413+217898.536*T**(-1)
+119.616451*T-52.0376632*T*LN(T)-.0177423775*T**2+1.79623304E-06*T**3;
1.20000E+03 Y
+266482.471+4001410.24*T**(-1)+328.70605*T-81.4695928*T*LN(T)-
.001445913*T**2+6.77370772E-08*T**3; 3.20000E+03 Y
+257466.202+6844417.32*T**(-1)+370.471988*T-86.792896*T*LN(T)
-6.62929696E-05*T**2+1.63403331E-09*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F4276T 2.98140E+02 +273575.999+101436.059*T**(-1)
+25.7870707*T-37.1716602*T*LN(T)-.0152563493*T**2+1.72344539E-06*T**3;
1.00000E+03 Y
+263034.745+1490991.41*T**(-1)+133.752849*T-52.8305312*T*LN(T)-
.00444593932*T**2+2.6660448E-07*T**3; 2.70000E+03 Y
+232770.325+10598867*T**(-1)+282.008962*T-71.9095712*T*LN(T)
+9.33935744E-04*T**2-1.85077148E-08*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F4302T 2.98140E+02 +813443.294-260512.576*T**(-1)
-71.0588302*T-24.0005955*T*LN(T)-.0145037942*T**2+1.44955377E-06*T**3;
1.20000E+03 Y
+796584.134+2305195.72*T**(-1)+79.9909942*T-45.394308*T*LN(T)-
.00209237656*T**2+6.55938232E-08*T**3; 3.60000E+03 Y
+783063.643+7888701.88*T**(-1)+130.878271*T-51.7041984*T*LN(T)
-7.59379264E-04*T**2+1.22396644E-08*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F4337T 2.98140E+02 -114800.379+282231.72*T**(-
1)+115.855543*T
-55.1363336*T*LN(T)-.0344297176*T**2+4.34345224E-06*T**3; 8.00000E+02
Y
-131536.072+2105702.6*T**(-1)+312.305555*T-84.219736*T*LN(T)-
.0116781716*T**2+9.53526627E-07*T**3; 1.60000E+03 Y
-157225.641+7116795.72*T**(-1)+496.495631*T-109.359718*T*LN(T)
-5.71026044E-04*T**2+2.1394884E-08*T**3; 4.00000E+03 Y
-162259.112+9062627.68*T**(-1)+516.014004*T-111.784346*T*LN(T)
-5.92157336E-05*T**2+1.46513917E-09*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F4344T 2.98140E+02 +954375.916+280733.848*T**(-
1)+57.495278*T
-39.4541995*T*LN(T)-.0327745272*T**2+4.6747832E-06*T**3; 8.00000E+02
Y
+936579.475+2158944*T**(-1)+273.844326*T-71.707484*T*LN(T)-
.00621474624*T**2+4.78936204E-07*T**3; 1.80000E+03 Y
+920197.766+5623693.48*T**(-1)+383.887006*T-86.5778384*T*LN(T)
-1.07859754E-04*T**2+2.97068881E-09*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F4414T 2.98140E+02 +505178.266+384942.644*T**(-1)
+249.663505*T-77.1956368*T*LN(T)-.0323069652*T**2+3.55103053E-06*T**3;
1.00000E+03 Y
+477127.118+4119419.96*T**(-1)+527.289748*T-117.116018*T*LN(T)-
.00674385488*T**2+4.38568972E-07*T**3; 2.10000E+03 Y
+452542.82+10228917.7*T**(-1)+670.535455*T-136.049873*T*LN(T)
-1.5813679E-04*T**2+4.07757299E-09*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F4419T 2.98140E+02 +957810.607+461595.616*T**(-
1)+116.34338*T
-49.1147208*T*LN(T)-.0430954092*T**2+6.13988751E-06*T**3; 8.00000E+02
Y
+936578.613+2652927.96*T**(-1)+379.360867*T-88.4505968*T*LN(T)-
.0100411398*T**2+8.27685853E-07*T**3; 1.60000E+03 Y

```

```

+913101.843+7344321.64*T**(-1)+544.994747*T-111.01198*T*LN(T)
-1.88395897E-04*T**2+5.25670089E-09*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F7202T 2.98140E+02 +466446.153+2788.78662*T**(-1)
-13.2660528*T-20.8939295*T*LN(T)+8.4552092E-05*T**2-1.00186856E-
08*T**3
; 2.95000E+03 Y
+481259.023-7559107.28*T**(-1)-52.4348889*T-16.3761342*T*LN(T)
-2.28373808E-04*T**2-2.78997209E-08*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F7215T 2.98140E+02 +83643.1521-121128.474*T**(-1)-
54.921717*T
-22.7720894*T*LN(T)-.0080540954*T**2+8.55600107E-07*T**3; 1.20000E+03
Y
+72322.876+1658623.37*T**(-1)+43.6929991*T-36.6770277*T*LN(T)
-2.23490452E-04*T**2+3.69954859E-09*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F7225T 2.98140E+02 +25101.6151-72219.1872*T**(-1)
-86.0151967*T-20.7472008*T*LN(T)-.0283773524*T**2+4.34025148E-06*T**3;
8.00000E+02 Y
+8641.31428+1627316.59*T**(-1)+118.019554*T-51.268644*T*LN(T)-
.00267600272*T**2+1.96530151E-07*T**3; 2.00000E+03 Y
+940.225877+3313372.36*T**(-1)+168.157291*T-58.0078128*T*LN(T)
-2.67711148E-05*T**2+6.78809371E-10*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F7239T 2.98140E+02 +60936.7601+71782.1684*T**(-1)
-119.596819*T-13.9822586*T*LN(T)-.0710008064*T**2+1.45375172E-05*T**3;
6.00000E+02 Y
+38781.1559+1744625.49*T**(-1)+236.824555*T-69.8384912*T*LN(T)-
.00748634752*T**2+8.08523133E-07*T**3; 1.30000E+03 Y
+28463.3088+3317556.36*T**(-1)+328.862552*T-82.8561704*T*LN(T)
-4.75317044E-05*T**2+1.38402536E-09*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F7303T 2.98140E+02 +703577.072+67446.7076*T**(-1)
-32.4665266*T-29.2415158*T*LN(T)-.0078506484*T**2+1.39104751E-06*T**3;
8.00000E+02 Y
+699707.232+427996.004*T**(-1)+20.5268101*T-37.3157153*T*LN(T)
-1.71433961E-04*T**2+6.1355222E-10*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F7307T 2.98140E+02 -8000.12601-38326.6952*T**(-1)
-8.70687347*T-27.2233215*T*LN(T)-.00125991746*T**2-5.39381057E-
07*T**3;
8.00000E+02 Y
-10569.6428+416969.072*T**(-1)+2.88463409*T-28.4238366*T*LN(T)-
.00318927492*T**2+2.06637997E-07*T**3; 2.20000E+03 Y
-22468.6452+3427511.88*T**(-1)+71.9269909*T-37.5501448*T*LN(T)
-6.15899444E-06*T**2-4.22547041E-09*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F7330T 2.98140E+02 +70812.9697+97159.3836*T**(-1)
-8.15315948*T-29.6646018*T*LN(T)-.021302836*T**2+2.91774029E-06*T**3;
8.00000E+02 Y
+58340.7948+1463362.37*T**(-1)+138.479588*T-51.396256*T*LN(T)-
.00409023656*T**2+2.93318623E-07*T**3; 2.00000E+03 Y
+46005.8622+4249960.76*T**(-1)+216.783371*T-61.883452*T*LN(T)
-6.75636504E-05*T**2+1.77900891E-09*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F7345T 2.98140E+02 +64742.1969+121208.597*T**(-1)
+26.9831061*T-46.4804744*T*LN(T)-.0423757612*T**2+6.36042615E-06*T**3;
8.00000E+02 Y
+41222.4973+2543432.68*T**(-1)+318.903491*T-90.1539032*T*LN(T)-
.00559375696*T**2+4.36716157E-07*T**3; 1.80000E+03 Y

```

```

+26783.5806+5554239.08*T**(-1)+417.043702*T-103.43894*T*LN(T)
-7.18359328E-05*T**2+1.91384528E-09*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F7352T 2.98140E+02 -10452.4578+138667.174*T**(-1)
+20.6229343*T-42.0165648*T*LN(T)-.0762716004*T**2+1.33138367E-05*T**3;
6.00000E+02 Y
-31903.3633+1861999.24*T**(-1)+346.901382*T-92.608656*T*LN(T)-
.0225624292*T**2+2.46542897E-06*T**3; 1.20000E+03 Y
-60866.2217+6161483.92*T**(-1)+610.275317*T-129.975123*T*LN(T)
-7.19060148E-04*T**2+3.14760228E-08*T**3; 3.60000E+03 Y
-66127.2583+7932236.4*T**(-1)+633.300663*T-132.884677*T*LN(T)
-1.6759012E-05*T**2+3.46961687E-10*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F7363T 2.98140E+02 +403075.636+55714.144*T**(-1)-
14.3245228*T
-29.5595416*T*LN(T)-.02413122*T**2+3.6156036E-06*T**3; 8.00000E+02 Y
+388937.207+1536448.48*T**(-1)+158.809275*T-55.404528*T*LN(T)-
.0026570492*T**2+1.9365644E-07*T**3; 2.00000E+03 Y
+380898.006+3336949.2*T**(-1)+210.207464*T-62.295576*T*LN(T)
+6.5726456E-06*T**2-7.868012E-10*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F7397T 2.98140E+02 +243206.529-42897.0876*T**(-1)
-20.7513421*T-21.0155542*T*LN(T)+1.26870532E-04*T**2
-1.23131285E-08*T**3; 2.95000E+03 Y
+252301.473-3973170.33*T**(-1)-51.974853*T-17.2118798*T*LN(T)
-5.41356254E-04*T**2+7.64520703E-09*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F7490T 2.98140E+02 +45279.4541+15817.8212*T**(-1)
-44.7724511*T-27.208552*T*LN(T)-.0113076784*T**2+2.0934644E-06*T**3;
8.00000E+02 Y
+38441.7452+690966.68*T**(-1)+45.0809607*T-40.8145016*T*LN(T)+
.00120474096*T**2-1.26287067E-07*T**3; 2.60000E+03 Y
+78758.7832-14168070*T**(-1)-116.404354*T-20.6748176*T*LN(T)-
.0031585016*T**2+4.49507343E-08*T**3; 4.30000E+03 Y
+107274.042-25273452*T**(-1)-220.60254*T-7.872196*T*LN(T)-
.0056040496*T**2+1.2995504E-07*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F7515T 2.98140E+02 +49540.3274+32909.0428*T**(-1)-
38.954135*T
-27.4205553*T*LN(T)-.00759140776*T**2+6.66836855E-07*T**3;
6.00000E+02
Y
+49428.8136-76221.6016*T**(-1)-16.0480236*T-31.6129233*T*LN(T)+
.00141210418*T**2-2.1135476E-06*T**3; 1.00000E+03 Y
+93985.4327-5410539.6*T**(-1)-495.965783*T+38.3336406*T*LN(T)-
.0474858896*T**2+4.30615885E-06*T**3; 1.60000E+03 Y
-82540.0634+30750517.2*T**(-1)+704.060773*T-123.93803*T*LN(T)+
.0191149806*T**2-8.43710573E-07*T**3; 3.20000E+03 Y
+141975.312-58361360.8*T**(-1)-157.365667*T-16.9273343*T*LN(T)-
.00374652096*T**2+7.92630907E-08*T**3; 6.00000E+03 N !
FUNCTION F7531T 2.98140E+02 -6961.74451-76729.7484*T**(-1)
-51.0057202*T-22.2710136*T*LN(T)-.0101977469*T**2+1.32369208E-06*T**3;
1.00000E+03 Y
-13137.5203+525809.556*T**(-1)+25.3200332*T-33.627603*T*LN(T)-
.00119159274*T**2+1.35611111E-08*T**3; 3.30000E+03 Y
-27973.4908+8766421.4*T**(-1)+62.5195726*T-37.9072074*T*LN(T)
-8.50483772E-04*T**2+2.14409777E-08*T**3; 6.00000E+03 N !

```

FUNCTION F7611T 2.98140E+02 -317236.209+38666.436*T**(-1)-
 34.2338393*T
 -31.3795816*T*LN(T)-.028108112*T**2+5.84100347E-06*T**3; 6.00000E+02
 Y
 -326947.079+791905.68*T**(-1)+118.984801*T-55.316664*T*LN(T)-
 .00134423552*T**2+1.16887013E-07*T**3; 1.80000E+03 Y
 -335731.575+2826501.2*T**(-1)+173.882389*T-62.659584*T*LN(T)+
 .00147199396*T**2-9.154592E-08*T**3; 3.90000E+03 Y
 -257501.378-37446800*T**(-1)-63.7882385*T-34.0899768*T*LN(T)-
 .0031802584*T**2+5.10434053E-08*T**3; 6.00000E+03 N !
 FUNCTION F7655T 2.98140E+02 -299215.756+66348.4076*T**(-1)
 -19.1364319*T-35.9509363*T*LN(T)-.0240469124*T**2+5.11808497E-06*T**3;
 6.00000E+02 Y
 -307623.495+717775.66*T**(-1)+114.015954*T-56.7743696*T*LN(T)
 -5.7276868E-04*T**2+4.18192892E-08*T**3; 2.30000E+03 Y
 -309100.537+1004404.76*T**(-1)+124.359429*T-58.1751728*T*LN(T)
 -3.90557572E-06*T**2+9.8330276E-11*T**3; 6.00000E+03 N !
 FUNCTION F7683T 2.98140E+02 +133772.042-11328.9959*T**(-1)
 -84.8602165*T-19.8314069*T*LN(T)-.0392015696*T**2+7.90727187E-06*T**3;
 6.00000E+02 Y
 +120765.524+997137.156*T**(-1)+120.113376*T-51.8410152*T*LN(T)-
 .00353983136*T**2+3.20640143E-07*T**3; 1.50000E+03 Y
 +115412.196+1878139.02*T**(-1)+164.679664*T-58.069736*T*LN(T)
 -2.84399032E-04*T**2+5.95650279E-10*T**3; 6.00000E+03 N !
 FUNCTION F8433T 2.98140E+02 +466676.993-100677.291*T**(-1)
 -25.5431898*T-23.4738718*T*LN(T)+.002633828*T**2-4.85754729E-07*T**3;
 1.80000E+03 Y
 +488277.593-4788253.28*T**(-1)-166.8867*T-4.45587632*T*LN(T)-
 .00492684828*T**2+8.4922648E-08*T**3; 3.90000E+03 Y
 +485410.035+2258606.88*T**(-1)-190.892757*T-.994064008*T*LN(T)-
 .00631737976*T**2+1.55685245E-07*T**3; 6.00000E+03 N !
 FUNCTION F8543T 2.98140E+02 +609741.696+185964.365*T**(-1)
 +38.5183715*T-32.756787*T*LN(T)+.00258357816*T**2+7.3054732E-07*T**3;
 6.00000E+02 Y
 +610401.242+10916.6208*T**(-1)+49.9642054*T-35.1717918*T*LN(T)+
 .00964658856*T**2-1.62507257E-06*T**3; 1.20000E+03 Y
 +624477.776-1471056.74*T**(-1)-106.981912*T-12.2866507*T*LN(T)-
 .00603023184*T**2+3.19091365E-07*T**3; 2.40000E+03 Y
 +625617.356-4979315.64*T**(-1)-66.8731466*T-18.315209*T*LN(T)-
 .00244316312*T**2+3.05733945E-08*T**3; 4.20000E+03 Y
 +644025.369-9031435.96*T**(-1)-151.234495*T-7.70688616*T*LN(T)-
 .00480168392*T**2+1.21868763E-07*T**3; 6.00000E+03 N !

PHASE GAS:G % 1 1.0 !

CONSTITUENT GAS:G :B1,B1C1,B1N1,B1O1,B1O2,B2,B2O2,B2O3,C1,C1N1,C1N1O1,
 C1N2,C1O1,C1O2,C2,C2N1,C2N2,C2O1,C3,C3O2,C4,C4N2,C5,N1,N1O1,N1O2,N1O3,
 N1ZR1,N2,N2O1,N2O3,N2O4,N3,O1,O1TI1,O1ZR1,O2,O2TI1,O2ZR1,O3,TI1,ZR1 :

!

PARAMETER G(GAS,B1;0) 2.98150E+02 +F1559T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N !
 PARAMETER G(GAS,B1C1;0) 2.98150E+02 +F1615T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N

!

```

PARAMETER G(GAS,B1N1;0) 2.98150E+02 +F1786T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(GAS,B101;0) 2.98150E+02 +F1791T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(GAS,B102;0) 2.98150E+02 +F1796T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(GAS,B2;0) 2.98150E+02 +F1835T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(GAS,B202;0) 2.98150E+02 +F1913T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(GAS,B203;0) 2.98150E+02 +F1922T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(GAS,C1;0) 2.98150E+02 +F3695T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(GAS,C1N1;0) 2.98150E+02 +F3963T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(GAS,C1N101;0) 2.98150E+02 +F3991T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(GAS,C1N2;0) 2.98150E+02 +F4001T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(GAS,C101;0) 2.98150E+02 +F4006T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(GAS,C102;0) 2.98150E+02 +F4016T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(GAS,C2;0) 2.98150E+02 +F4151T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(GAS,C2N1;0) 2.98150E+02 +F4261T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(GAS,C2N2;0) 2.98150E+02 +F4266T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(GAS,C201;0) 2.98150E+02 +F4276T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(GAS,C3;0) 2.98150E+02 +F4302T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(GAS,C302;0) 2.98150E+02 +F4337T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(GAS,C4;0) 2.98150E+02 +F4344T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(GAS,C4N2;0) 2.98150E+02 +F4414T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(GAS,C5;0) 2.98150E+02 +F4419T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(GAS,N1;0) 2.98150E+02 +F7202T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(GAS,N101;0) 2.98150E+02 +F7215T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(GAS,N102;0) 2.98150E+02 +F7225T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(GAS,N103;0) 2.98150E+02 +F7239T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(GAS,N1ZR1;0) 2.98150E+02 +F7303T#+RTLNP#; 6.00000E+03
N !
PARAMETER G(GAS,N2;0) 2.98150E+02 +F7307T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(GAS,N201;0) 2.98150E+02 +F7330T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(GAS,N203;0) 2.98150E+02 +F7345T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(GAS,N204;0) 2.98150E+02 +F7352T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(GAS,N3;0) 2.98150E+02 +F7363T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N !

```

```

PARAMETER G(GAS,01;0) 2.98150E+02 +F7397T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(GAS,01TI1;0) 2.98150E+02 +F7490T#+RTLNP#; 6.00000E+03
N !
PARAMETER G(GAS,01ZR1;0) 2.98150E+02 +F7515T#+RTLNP#; 6.00000E+03
N !
PARAMETER G(GAS,02;0) 2.98150E+02 +F7531T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(GAS,02TI1;0) 2.98150E+02 +F7611T#+RTLNP#; 6.00000E+03
N !
PARAMETER G(GAS,02ZR1;0) 2.98150E+02 +F7655T#+RTLNP#; 6.00000E+03
N !
PARAMETER G(GAS,03;0) 2.98150E+02 +F7683T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(GAS,TI1;0) 2.98150E+02 +F8433T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(GAS,ZR1;0) 2.98150E+02 +F8543T#+RTLNP#; 6.00000E+03 N
!
```

\$ ===== species for the Ti-0 and Zr-0 liquids

```

SPECIES TI202 02TI2!
SPECIES TI203 03TI2!
SPECIES TI204 04TI2!
SPECIES ZR204 04ZR2!
PHASE LIQUID:L % 1 1.0 !
CONSTITUENT LIQUID:L :B,C,N,O,TI,TI202,TI203,TI204,ZR,ZR204: !
PARAMETER G(LIQUID,B;0) 2.98140E+02 +40723.275+86.843839*T
-15.6641*T*LN(T)-.006864515*T**2+6.18878E-07*T**3+370843*T**(-1);
5.00000E+02 Y
+41119.703+82.101722*T-14.9827763*T*LN(T)-.007095669*T**2
+5.07347E-07*T**3+335484*T**(-1); 2.34800E+03 Y
+28842.012+200.94731*T-31.4*T*LN(T); 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(LIQUID,C;0) 2.98150E+02 +117369-24.63*T+GHSERCC#;
6.00000E+03 N !
PARAMETER G(LIQUID,N;0) 2.98150E+02 +29950+59.02*T+GHSERNN#;
6.00000E+03 N !
PARAMETER G(LIQUID,O;0) 2.98150E+02 -2648.9+31.44*T+GHSER00#;
6.00000E+03 N !
PARAMETER G(LIQUID,TI;0) 2.98140E+02 +4134.494+126.7062*T
-23.9933*T*LN(T)-.004777975*T**2+1.06716E-07*T**3+72636*T**(-1);
9.00000E+02 Y
+4382.601+126.0791*T-23.9887*T*LN(T)-.0042033*T**2-9.0876E-08*T**3
+42680*T**(-1); 1.15500E+03 Y
+13103.253+60.0676*T-14.9466*T*LN(T)-.0081465*T**2+2.02715E-07*T**3
-1477660*T**(-1); 1.30000E+03 Y
+369519.198-2553.9505*T+342.059267*T*LN(T)-.163409355*T**2
+1.2457117E-05*T**3-67034516*T**(-1); 1.94100E+03 Y
-19887.066+298.8087*T-46.29*T*LN(T); 4.00000E+03 N !
PARAMETER G(LIQUID,TI202;0) 2.98150E+02 +2*GTIO_H#+83600
-3.9337034E+01*T; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(LIQUID,TI203;0) 2.98150E+02 +GTI203#+105738-49*T;
6.00000E+03 N !
PARAMETER G(LIQUID,TI204;0) 2.98150E+02 +2*GRUTIL#+133800-62.436*T;
6.00000E+03 N !
PARAMETER G(LIQUID,ZR;0) 2.98140E+02 +18147.69-9.080812*T
+1.6275E-22*T**7+GHSERZR#; 2.12800E+03 Y
```

```

+17804.661-8.911574*T+1.342895E+31*T**(-9)+GHSERZR#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(LIQUID,ZR204;0) 2.98150E+02 -1997703.41-29.1812281*T
+2*GHSERZR#+4*GHSER00#; 6.00000E+03 N !
$ ===== Excess parameters
PARAMETER G(LIQUID,TI,ZR;0) 2.98150E+02 -3100; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(LIQUID,C,TI;0) 2.98150E+02 -155000-33.3*T; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(LIQUID,C,TI;1) 2.98150E+02 -20000+9.62*T; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(LIQUID,N,TI;0) 2.98150E+02 -558439.97+52.977851*T;
6.00000E+03 N !
PARAMETER G(LIQUID,N,TI;1) 2.98150E+02 -103543.48; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(LIQUID,N,TI;2) 2.98150E+02 72093.44; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(LIQUID,TI,TI202;0) 2.98150E+02 -1.9802690E+04; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(LIQUID,TI202,TI203;0) 2.98150E+02 -3.0688600E+04;
6.00000E+03 N !
PARAMETER G(LIQUID,B,TI;0) 298.15 -312960.82+20.86406*T; 6000 N !
PARAMETER G(LIQUID,B,TI;1) 298.15 -130065.3+8.67102*T; 6000 N !
PARAMETER G(LIQUID,B,TI;2) 298.15 +99707.98-6.6472*T; 6000 N !
PARAMETER G(LIQUID,B,TI;3) 298.15 +85414.07-5.69427*T; 6000 N !
PARAMETER G(LIQUID,B,C;0) 298.15 -67045.16+4.46969*T; 6000 N !
PARAMETER G(LIQUID,B,C;1) 298.15 -36682.57+2.44551*T; 6000 N !
PARAMETER G(LIQUID,B,ZR;0) 2.98150E+02 -1.6927613E+05-16.03*T;
6.00000E+03 N !
PARAMETER G(LIQUID,B,ZR;1) 2.98150E+02 -66465; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(LIQUID,B,ZR;2) 2.98150E+02 13412; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(LIQUID,C,ZR;0) 2.98150E+02 -252692.818; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(LIQUID,C,ZR;1) 2.98150E+02 -47476.5507; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(LIQUID,N,ZR;0) 2.98150E+02 -331995.823-42.8989019*T;
6.00000E+03 N !
PARAMETER G(LIQUID,N,ZR;1) 2.98150E+02 -150869.144; 6.00000E+03 N
!

PHASE BCC_A2 % 2 1 3 !
CONSTITUENT BCC_A2 :TI,ZR : B,C,N,O,VA% : !
PAR G(BCC_A2,TI:B;0) 298.15 0; 6000 N!
PARAMETER G(BCC_A2,TI:B;0) 2.98150E+02 +100000+GHSERTI#+3*GHSERBB#;
6.00000E+03 N !
PARAMETER G(BCC_A2,TI:C;0) 2.98140E+02 +GHSERTI#+3*GHSERCC#+29981;
4.00000E+03 N !
PARAMETER G(BCC_A2,TI:N;0) 2.98150E+02 +1134243.2+376.34281*T+GHSERTI#
+3*GHSERNN#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(BCC_A2,TI:O;0) 2.98150E+02 1.5000000E+06
+3.7815055E+02*T+GHSERTI#+3*GHSER00#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(BCC_A2,TI:VA;0) 2.98140E+02 -1272.064+134.78618*T
-25.5768*T*LN(T)-6.63845E-04*T**2-2.78803E-07*T**3+7208*T**(-1);
1.15500E+03 Y
+6667.385+105.438379*T-22.3771*T*LN(T)+.00121707*T**2-8.4534E-07*T**3
-2002750*T**(-1); 1.94100E+03 Y
+26483.26-182.354471*T+19.0900905*T*LN(T)-.02200832*T**2
+1.228863E-06*T**3+1400501*T**(-1); 4.00000E+03 N !
PARAMETER G(BCC_A2,ZR:B;0) 2.98150E+02 +100000+GHSERZR#+3*GHSERBB#;

```

```

        6.00000E+03  N !
PARAMETER G(BCC_A2,ZR:C;0) 2.98150E+02 +100000+GHSERZR#+3*GHSECC#;
        6.00000E+03  N !
PARAMETER G(BCC_A2,ZR:N;0) 2.98150E+02 +100000+GHSERZR#+3*GHSENN#;
        6.00000E+03  N !
PARAMETER G(BCC_A2,ZR:0;0) 2.98150E+02 +100000+GHSERZR#+3*GHSE00#;
        6.00000E+03  N !
PARAMETER G(BCC_A2,ZR:VA;0) 2.98140E+02 -525.539+124.9457*T
-25.607406*T*LN(T)-3.40084E-04*T**2-9.729E-09*T**3+25233*T**(-1)
-7.6143E-11*T**4; 2.12800E+03 Y
-30705.955+264.284163*T-42.144*T*LN(T)+1.276058E+32*T**(-9); 6000 N !

$ ===== Excess parameters
PARAMETER G(BCC_A2,TI,ZR:VA;0) 2.98150E+02 3000; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(BCC_A2,TI:B,VA;0) 298.15 -602500+138*T; 6000 N !
PARAMETER G(BCC_A2,TI:N,VA;0) 2.98150E+02 -2466068.4; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(BCC_A2,TI:C,VA;0) 2.98150E+02 -687000+166*T; 6.00000E+03 N
!
PARAMETER G(BCC_A2,TI:0,VA;0) 2.98150E+02 -5.1721544E+06; 6.00000E+03
N !
PARAMETER G(BCC_A2,TI:0,VA;1) 2.98150E+02 -1.9263171E+06; 6.00000E+03
N !
PARAMETER G(BCC_A2,ZR:B,VA;0) 2.98150E+02 -5.1600295E+05
+1.2667911E+02*T; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(BCC_A2,ZR:C,VA;0) 2.98150E+02 -399894.705; 6000 N !
PARAMETER G(BCC_A2,ZR:N,VA;0) 2.98150E+02 -1096504.98+314.322359*T;
        6.00000E+03  N !
PARAMETER G(BCC_A2,ZR:0,VA;0) 2.98150E+02 -2573714.24+72.0441499*T;
        6.00000E+03  N !
PARAMETER G(BCC_A2,ZR:0,VA;1) 2.98150E+02 -898086.817; 6000 N !

PHASE FCC_A1 %' 3 3 1 4 !
CONSTITUENT FCC_A1 :TI,ZR :TI,ZR,VA% : B,C,N,0,VA : !
$ next parameter i just a guess
PARAMETER G(FCC_A1,TI:TI:B;0) 298.15 4*GHSERTI#+4*GHSEBB#; 6000 N !
PARAMETER G(FCC_A1,TI:TI:C;0) 2.98150E+02 4*GTICF#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(FCC_A1,TI:TI:N;0) 2.98150E+02 4*GTINF#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(FCC_A1,TI:TI:0;0) 2.98150E+02 -8.5010875E+03
+1.8489156E+01*T+4*GTIO_H#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(FCC_A1,TI:TI:VA;0) 2.98150E+02 +24000-.4*T+4*GHSERTI#;
        6.00000E+03  N !
PARAMETER G(FCC_A1,TI:VA:B;0) 298.15 3*GHSERTI#+4*GHSEBB#; 6000 N !
PARAMETER G(FCC_A1,TI:VA:C;0) 298.15 -334000+34*T+3*GHSERTI#
+4*GHSECC#; 6000 N !
PARAMETER G(FCC_A1,TI:VA:N;0) 298.15 -762800+285*T+3*GHSERTI#
+4*GHSENN#; 6000 N !
PARAMETER G(FCC_A1,TI:VA:0;0) 2.98150E+02 -2.0190106E+06
+3.3391948E+02*T+3*GHSERTI#+4*GHSE00#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(FCC_A1,TI:VA:VA;0) 2.98150E+02 +1.1500000E+02*T+3*GHSERTI#;
        6.00000E+03  N!
$4GGR

```

```

$ next parameter i just a guess
  PARAMETER G(FCC_A1,ZR:ZR:B;0) 2.98150E+02 4*GHSERZR#+4*GHSERBB#;
    6.00000E+03 N !
  PARAMETER G(FCC_A1,ZR:ZR:C;0) 2.98150E+02 -792640+42056*T
    +4*GHSERZR#+4*GHSERCC#; 6.00000E+03 N !
  PARAMETER G(FCC_A1,ZR:ZR:N;0) 2.98150E+02 -1448664+366.5344*T
    +4*GHSERZR#+4*GHSERNN#; 6.00000E+03 N !
  PARAMETER G(FCC_A1,ZR:ZR:0;0) 2.98150E+02 -2080000+200*T
    +4*GHSERZR#+4*GHSER00#; 6.00000E+03 N !
  PARAMETER G(FCC_A1,ZR:ZR:VA;0) 2.98150E+02 +30400-3.6*T+4*GHSERZR#;
    6.00000E+03 N !
  PARAMETER G(FCC_A1,ZR:VA:B;0) 2.98150E+02 3*GHSERZR#
    +4*GHSERBB#; 6.00000E+03 N !
  PARAMETER G(FCC_A1,ZR:VA:C;0) 2.98150E+02 3*GHSERZR#
    +4*GHSERCC#; 6.00000E+03 N !
  PARAMETER G(FCC_A1,ZR:VA:N;0) 2.98150E+02 3*GHSERZR#
    +4*GHSERNN#; 6.00000E+03 N !
  PARAMETER G(FCC_A1,ZR:VA:0;0) 2.98150E+02 3*GHSERZR#
    +4*GHSER00#; 6.00000E+03 N !
  PARAMETER G(FCC_A1,ZR:VA:VA;0) 2.98150E+02 115*T+3*GHSERZR#;
    6.00000E+03 N !
$ ===== Excess parameters
  PARAMETER G(FCC_A1,TI,ZR:TI:VA;0) 2.98150E+02 22800; 6.00000E+03 N
!
  PARAMETER G(FCC_A1,TI,ZR:ZR:VA;0) 2.98150E+02 22800; 6.00000E+03 N
!
  PARAMETER G(FCC_A1,TI:TI,ZR:VA;0) 2.98150E+02 7600; 6.00000E+03 N
!
  PARAMETER G(FCC_A1,ZR:TI,ZR:VA;0) 2.98150E+02 7600; 6.00000E+03 N
!
  PARAMETER G(FCC_A1,TI:TI:C,VA;0) 2.98150E+02 -303200; 6.00000E+03
N !
  PARAMETER G(FCC_A1,TI:TI:C,VA;1) 2.98150E+02 -304000; 6.00000E+03
N !
  PARAMETER G(FCC_A1,TI:TI:N,VA;0) 2.98150E+02 -434600.02+91.800948*T;
    6.00000E+03 N !
  PARAMETER G(FCC_A1,TI:TI,VA:0;0) 2.98150E+02 -80367.731; 6.00000E+03 N
!
  PARAMETER G(FCC_A1,TI:TI:0,VA;0) 2.98150E+02 -1.2E5; 6.00000E+03 N !
  PARAMETER G(FCC_A1,ZR:ZR:C,VA;0) 2.98150E+02 -47615.7724; 6000 N !
  PARAMETER G(FCC_A1,ZR:ZR:C,VA;1) 2.98150E+02 -125140.9312; 6000 N !
  PARAMETER G(FCC_A1,ZR:ZR:C,0;0) 2.98150E+02 -609216; 6000 N !
  PARAMETER G(FCC_A1,ZR:ZR:N,VA;0) 2.98150E+02 -14945.44912
    +47.2306444*T; 6.00000E+03 N !

PHASE HCP_A3 % 2 1 .5 !
  CONSTITUENT HCP_A3 :TI,ZR : B,C,N,0,VA : !
  PARAMETER G(HCP_A3,TI:B;0) 2.98150E+02 10000+GHSERTI#+.5*GHSERBB#;
    6.00000E+03 N !
  PARAMETER G(HCP_A3,TI:C;0) 2.98150E+02 +GHSERTI#+.5*GHSERCC#+12400
    +7.84*T; 6.00000E+03 N !

```

```

PARAMETER G(HCP_A3,TI:N;0) 2.98150E+02 -
195335.37+50.857073*T+GHSERTI#/+
.5*GHSERNN#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(HCP_A3,TI:0;0) 2.98150E+02 -2.9626119E+05
+5.1672003E+01*T+GHSERTI#/+0.5*GHSER00#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(HCP_A3,TI:VA;0) 2.98140E+02 +GHSERTI#; 4.00000E+03 N !
PARAMETER G(HCP_A3,ZR:B;0) 2.98150E+02 +1000+GHSERZR#/+5*GHSERBB#;
6.00000E+03 N !
PARAMETER G(HCP_A3,ZR:C;0) 2.98150E+02 +10000+GHSERZR#/+5*GHSERCC#;
6.00000E+03 N !
PARAMETER G(HCP_A3,ZR:N;0) 2.98150E+02 -179084.206+43.4946398*T
+GHSERZR#/+5*GHSERNN#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(HCP_A3,ZR:0;0) 2.98150E+02 -274657.598+3.12186457*T
+GHSERZR#/+5*GHSER00#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(HCP_A3,ZR:VA;0) 2.98150E+02 +GHSERZR#; 6.00000E+03 N !
$ ===== Excess parameters
PARAMETER G(HCP_A3,TI,ZR:VA;0) 2.98150E+02 7600; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(HCP_A3,TI:B,VA;0) 2.98150E+02 -78400; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(HCP_A3,TI:C,VA;0) 2.98150E+02 -99726-14.389*T;
6.00000E+03 N !
PARAMETER G(HCP_A3,TI:N,VA;0) 2.98150E+02 -39535.159+10.195737*T;
6.00000E+03 N !
PARAMETER G(HCP_A3,TI:0,VA;0) 2.98150E+02 2.4151598E+03
+5.6306619E-01*T; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(HCP_A3,ZR:B,VA;0) 2.98150E+02 -6.8090966E+04
+4.6169834E+00*T; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(HCP_A3,ZR:C,VA;0) 2.98150E+02 -75272.2295; 6000 N !
PARAMETER G(HCP_A3,ZR:N,VA;0) 2.98150E+02 -5063.07198+8.95707701*T;
6.00000E+03 N !
PARAMETER G(HCP_A3,ZR:0,VA;0) 2.98150E+02 -5846.81879+8.66033352*T;
6.00000E+03 N !

PHASE GRAPHITE % 1 1.0 !
CONSTITUENT GRAPHITE :C : !
PARAMETER G(GRAPHITE,C;0) 2.98150E+02 +GHSERCC#; 6.00000E+03 N !

PHASE TI2N % 2 2 1 !
CONSTITUENT TI2N :TI : N : !
PARAMETER G(TI2N,TI:N;0) 2.98150E+02 -455839.77+135.99744*T+2*GHSERTI#
+GHSERNN#; 6.00000E+03 N !

PHASE BETA_RHOMBO_B % 1 1.0 !
CONSTITUENT BETA_RHOMBO_B :B% : !
PARAMETER G(BETA_RHOMBO_B,B;0) 2.98150E+02 +GHSERBB#; 6.00000E+03 N
!

PHASE DIAMOND_FCC_A4 % 1 1.0 !
CONSTITUENT DIAMOND_FCC_A4 :C : !
PARAMETER G(DIAMOND_FCC_A4,C;0) 2.98150E+02 -16359.441+175.61*T
-24.31*T*LN(T)-4.723E-04*T**2+2698000*T**(-1)-2.61E+08*T**(-2)
+1.11E+10*T**(-3); 6.00000E+03 N !

```

PHASE ANATASE % 2 1 2 !
CONSTITUENT ANATASE :TI : 0 : !
PARAMETER G(ANATASE,TI:0;0) 2.98150E+02 +GANATA#; 6.00000E+03 N !

PHASE RUTILE % 2 1 2 !
CONSTITUENT RUTILE :TI : 0 : !
PARAMETER G(RUTILE,TI:0;0) 2.98150E+02 +GRUTIL#; 6.00000E+03 N !

PHASE TI203_ALPHA % 2 2 3 !
CONSTITUENT TI203_ALPHA :TI : 0 : !
PARAMETER G(TI203_ALPHA,TI:0;0) 2.98150E+02 +GTI203#; 6.00000E+03 N !

PHASE TI203_BETA % 2 2 3 !
CONSTITUENT TI203_BETA :TI : 0 : !
PARAMETER G(TI203_BETA,TI:0;0) 2.98150E+02 +GTI203#+1138.048
-2.42137872*T; 6.00000E+03 N !

PHASE TI305_ALPHA % 2 3 5 !
CONSTITUENT TI305_ALPHA :TI : 0 : !
PARAMETER G(TI305_ALPHA,TI:0;0) 2.98150E+02 +GTI305#-12604+14.780*T;
6.00000E+03 N !

PHASE TI305_BETA % 2 3 5 !
CONSTITUENT TI305_BETA :TI : 0 : !
PARAMETER G(TI305_BETA,TI:0;0) 2.98150E+02 +GTI305#+11757.04
-26.1267556*T-12604+14.780*T; 6.00000E+03 N !

\$
\$ PHASE TI407 % 2 4 7 !
\$ CONSTITUENT TI407 :TI : 0 : !
\$ PARAMETER G(TI407,TI:0;0) 2.98150E+02 +GTI407#-97265+52*T; 6.00000E+03
N !
\$

PHASE TIO_ALPHA % 2 1 1 !
CONSTITUENT TIO_ALPHA :TI : 0 : !
PARAMETER G(TIO_ALPHA,TI:0;0) 2.98150E+02 -554746+105.684*T+GHSERTI#
+GHSER00#; 6.00000E+03 N !

PHASE TI302 % 2 3 2 !
CONSTITUENT TI302 :TI : 0 : !
PARAMETER G(TI302,TI:0;0) 2.98150E+02 -1214045+265*T+3*GHSERTI#
+2*GHSER00#; 6.00000E+03 N !

PHASE M1B1_B27 % 2 1 1 !
CONSTITUENT M1B1_B27 :TI : B,VA : !
PARAMETER G(M1B1_B27,TI:B;0) 2.98150E+02 -205171.8+13.67814*T+GHSERTI#
+GHSERBB#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(M1B1_B27,TI:VA;0) 2.98150E+02 3000+24*T+GHSERTI#;
6.00000E+03 N !

PHASE M1B2_C26 % 2 1 2 !
CONSTITUENT M1B2_C26 :TI,ZR : B,VA : !
PARAMETER G(M1B2_C26,TI:B;0) 2.98150E+02 -318230.7-10.43541*T+

```

      .82998*T*LN(T)+.003005982*T**2+2*GHSEBB#+GHSERTI#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(M1B2_C26, TI:VA;0) 2.98150E+02 10000+31*T+GHSERTI#;
      6.00000E+03 N !
PARAMETER G(M1B2_C26, ZR:B;0) 2.98150E+02 -325800+1.1997688E+01*T
      +2*GHSEBB#+GHSERZR#; 6.00000E+03 N !
PARAMETER G(M1B2_C26, ZR:VA;0) 2.98150E+02 3.2167622E+04
      +3.5428703E+01*T+GHSERZR#; 6.00000E+03 N !
$
$ PHASE M3B4_D7B % 2 3 4 !
$   CONSTITUENT M3B4_D7B :TI : B : !
$   PARAMETER G(M3B4_D7B, TI:B;0) 2.98150E+02 -782025.3+52.13502*T
$     +3*GHSERTI#+4*GHSEBB#; 6.00000E+03 N !

PHASE B4C % 2 4 1 !
  CONSTITUENT B4C :B : B,C : !
  PARAMETER G(B4C, B:B;0) 2.98150E+02 +26755.4+.56935*T+5*GHSEBB#;
    6.00000E+03 N !
  PARAMETER G(B4C, B:C;0) 2.98150E+02 -73986.85-7.16725*T+4*GHSEBB#
    +GHSERCC#; 6.00000E+03 N !
  PARAMETER G(B4C, B:B,C;0) 2.98150E+02 -103847.1+6.9231*T; 6.00000E+03
    N !

PHASE B203_L % 2 2.0 3.0 !
  CONSTITUENT B203_L :B :0 : !
  PARAMETER G(B203_L, B203;0) 2.98150E+02 +GB203#+24070.552-33.292603*T;
    6.00000E+03 N !

PHASE B203_S % 2 2.0 3.0 !
  CONSTITUENT B203_S :B :0 : !
  PARAMETER G(B203_S, B203;0) 2.98150E+02 +GB203#; 6.00000E+03 N !

PHASE ZR02_ALPHA % 2 1 2 !
  CONSTITUENT ZR02_ALPHA :ZR : 0 : !
  PARAMETER G(ZR02_ALPHA, ZR:0;0) 2.98150E+02 -1091480+18.447*T+GHSERZR#
    +2*GHSE00#; 6.00000E+03 N !

PHASE ZR02_BETA % 2 1 2 !
  CONSTITUENT ZR02_BETA :ZR : 0 : !
  PARAMETER G(ZR02_BETA, ZR:0;0) 2.98150E+02 -1091480+18.447*T+GHSERZR#
    +2*GHSE00#; 6.00000E+03 N !

PHASE ZR3B4 % 2 3 4 !
  CONSTITUENT ZR3B4 :ZR : B : !
  PARAMETER G(ZR3B4, ZR:B;0) 2.98150E+02 -662900+40.95*T+3*GHSERZR#
    +4*GHSEBB#; 6.00000E+03 N !

PHASE ZRB % 2 1 1 !
  CONSTITUENT ZRB :ZR : B : !
  PARAMETER G(ZRB, ZR:B;0) 2.98150E+02 -168000+13*T+GHSERZR#+GHSEBB#;
    6.00000E+03 N !

PHASE ZRB12 % 2 1 12 !
  CONSTITUENT ZRB12 :ZR : B : !

```

PARAMETER G(ZRB12,ZR:B;0) 2.98150E+02 -2.5247392E+05
-2.4992809E+01*T+GHSERZR#;+12*GHSERBB#; 6.00000E+03 N !

\$ ===== Reference phases for the pure elements

PHASE TI_HCP % 1 1.0 !
CONSTITUENT TI_HCP :TI : !
PARAMETER G(TI_HCP,TI;0) 2.98150E+02 +GHSERTI#; 6.00000E+03 N !

PHASE ZR_HCP % 1 1.0 !
CONSTITUENT ZR_HCP :ZR : !
PARAMETER G(ZR_HCP,ZR;0) 2.98150E+02 +GHSERZR#; 6.00000E+03 N !

PHASE B_RHOMBO % 1 1.0 !
CONSTITUENT B_RHOMBO :B : !
PARAMETER G(B_RHOMBO,B;0) 2.98150E+02 +GHSERBB#; 6.00000E+03 N !

PHASE C_GRAPHITE % 1 1.0 !
CONSTITUENT C_GRAPHITE :C : !
PARAMETER G(C_GRAPHITE;0) 2.98150E+02 +GHSERCC#; 6.00000E+03 N !

PHASE N_GAS % 1 1.0 !
CONSTITUENT N_GAS :N : !
PARAMETER G(N_GAS,N;0) 2.98150E+02 +GHSERNN#; 6.00000E+03 N !

PHASE O_GAS % 1 1.0 !
CONSTITUENT O_GAS :O : !
PARAMETER G(O_GAS,O;0) 2.98150E+02 +GHSEROO#; 6.00000E+03 N !

9.4 Chemische Analysen und Röntgenbeugungsergebnisse

Die bei Abschluß dieser Arbeit vorliegenden chemischen Analysen sind im folgenden aufgelistet. Alle Ergebnisse wurden -soweit möglich- in Atom-% umgerechnet, um leichter mit den Einwaagen verglichen werden zu können. In einigen ternären System lagen nur die chemischen Analysen eines Elementes vor, so daß hier aufgrund der mangelnden Daten der übrigen Elemente keine Umrechnung in Atom-% durchgeführt werden konnte.

Tab. 9-3: Chemische Analyse im System Ti-C-O

Probe	Kohlenstoff in Atom-%	Sauerstoff in Atom%
Ti-C-0 1	2,16	58,23
Ti-C-0 2	9,61	50,86
Ti-C-0 3	12,39	48,20
Ti-C-0 4	15,83	35,58
Ti-C-0 5	19,94	22,36

Tab. 9-4: Chemische Analyse im System Ti-N-O

Probe	Titan in Massen-%
Ti-N-0 1	66,45
Ti-N-0 2	66,96
Ti-N-0 3	69,76
Ti-N-0 4	71,81
Ti-N-0 5	74,67
Ti-N-0 6	76,14
Ti-N-0 7	77,50

Tab. 9-5: Chemische Analyse im System Zr-C-O

Probe	Kohlenstoff in Atom-%	Sauerstoff in Atom-%
Zr-C-0 1	10,08	43,33
Zr-C-0 2	40,44	22,73
Zr-C-0 3	38,30	13,27
Zr-C-0 4	27,44	25,91
Zr-C-0 5	7,77	43,41

Tab. 9-6: Chemische Analyse im System Zr-N-O

Probe	Zirkon in Atom-%	Sauerstoff in Atom-%
Zr-N-O 1	43,84	20,09
Zr-N-O 2	42,69	24,80
Zr-N-O 3	41,21	29,27
Zr-N-O 4	38,84	36,73
Zr-N-O 5	45,56	32,24
Zr-N-O 6	53,35	23,91

Tab.9-7: Chemische Analyse im System Hf-N-O

Probe	Hafnium in Atom-%	Sauerstoff in Atom-%
Hf-N-O 1	37,68	60,44
Hf-N-O 2	37,61	43,70
Hf-N-O 3	41,76	33,60
Hf-N-O 4	40,00	45,09
Hf-N-O 5	44,58	41,26
Hf-N-O 6	43,97	31,14

Tab. 9-8: Chemische Analyse im System V-C-O

Probe	Kohlenstoff in Massen-%
V-C-O 1	4,493
V-C-O 2	6,303
V-C-O 3	3,174
V-C-O 4	6,379
V-C-O 5	9,590

Tab. 9-9: Chemische Analyse im System Nb-C-0

Probe	Kohlenstoff in Atom-%	Niob in Atom-%
Nb-C-0 1	0,47	35,54
Nb-C-0 2	12,06	28,54
Nb-C-0 3	1,15	37,43
Nb-C-0 4	2,29	32,47
Nb-C-0 5	3,78	33,59

Tab. 9-10: Chemische Analyse im System Ta-C-0

Probe	Tantal in Atom-%	Kohlenstoff in Atom-%
Ta-C-0 1	34,00	12,19
Ta-C-0 2	43,72	33,84
Ta-C-0 3	34,08	13,53
Ta-C-0 4	37,27	20,42

Tab. 9-11: Chemische Analyse im System Ta-N-0

Probe	Tantal in Massen-%
Ta-N-0 1	90,13
Ta-N-0 2	88,06
Ta-N-0 3	86,28
Ta-N-0 4	89,16
Ta-N-0 5	88,57
Ta-N-0 6	87,17

Tab. 9-12: Chemische Analyse im System Cr-C-0

Probe	Kohlenstoff in Atom-%	Chrom in Atom-%
Cr-C-0 1	11,58	52,91
Cr-C-0 2	18,28	57,50
Cr-C-0 3	20,58	58,38
Cr-C-0 4	19,94	58,81
Cr-C-0 5	27,22	64,75

Tab. 9-13: Chemische Analyse im System C-B-N

Probe	C in Atom-%	B in Atom-%	N in Atom-%	O in Atom-%
C-B-N 1	13,93	71,57	14,27	0,19
C-B-N 2	21,47	55,11	23,15	0,28

Tab. 9-14: Chemische Analyse im System Si-B-N

Probe	Si in Atom-%	B in Atom-%	N in Atom-%	O in Atom-%
Si-B-N 1	40,18	3,27	55,07	1,48
Si-B-N 2	16,22	40,91	41,91	1,26

Tab. 9-15: Chemische Analyse im System Ti-Si-N

Probe	Ti in Atom-%	Si in Atom-%	N in Atom-%	O in Atom-%
Ti-Si-N 1	29,15	39,18	29,79	1,88

Tab. 9-16: Chemische Analyse im System Si-C-O

Probe	Si in Atom-%	C in Atom-%	O in Atom-%
Si-C-O 1	38,97	13,91	47,12
Si-C-O 2	36,10	7,49	56,40

Tab. 9-17: Chemische Analyse im System Al-C-N

Probe	Al in Atom-%	C in Atom-%	N in Atom-%
Al-C-N 1	55,88	31,25	12,47
Al-C-N 2	52,58	39,55	7,87
Al-C-N 3	16,24	16,24	40,30

**Röntgenbeugungsergebnisse der Systeme Me-C-O und Me-N-O
(Me=Übergangsmetall der 4.-8. Gruppe)**

Die folgenden Tabellen zeigen die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen sowie die Ergebnisse der Gefügeuntersuchungen in ternären Systemen der Zusammensetzung Me-C-O und Me-N-O (Me=Übergangsmetall der 4.-6. Gruppe). Zusätzlich wurden die Massenanteile der verschiedenen eingewogenen Phasen mit in die Tabellen aufgenommen, um eine Gegenüberstellung der Phasenzusammensetzungen *vor* dem Heißpressen und *nach* dem Heißpressen durchführen zu können. Die aus den folgenden Tabellen resultierenden Phasenbeziehungen sind in Kapitel 6 für jedes aufgeführte System graphisch als isothermer Schnitt dargestellt. Die Probenlagen wurden jeweils durch ein "x" im isothermen Schnitt markiert; die Markierung entspricht der Probenzusammensetzung bei der Einwaage.

Tab. 9-18: Röntgenergebnisse im System Ti-C-O

Probe	Einwaage in Mol-%				Röntgenographische Phasenanalyse (Gitterkonstanten in nm)	Gefüge (lichtoptisch)
	TiO ₂	TiC	Ti	C		
Ti-C-O 1	81,00	8,00	-	11,00	TiO ₂ (tetragon.) a=0,4567 c=0,2951 Ti ₃ O ₅ (mkl.) a=0,9962 b=0,5071 c=0,7178 β=91,31° C (hex.) a=0,2457 c=0,6710	dreiphasig
Ti-C-O 2	60,00	30,00	10,00	-	Ti ₂ O ₃ (trigon.) a=0,5128 c=1,3649 TiC _{0,42} O _{0,58} (kub.) a=0,4307	zweiphasig
Ti-C-O 3	48,00	30,00	22,00	-	TiC _{0,39} O _{0,61} (kub.) a=0,4306	zu porös
Ti-C-O 4	30,00	30,00	40,00	-	TiC _{0,56} O _{0,44} (kub.) a=0,4311 Ti ₂ C (tetragon.) a=0,4228 c=0,8962	zweiphasig
Ti-C-O 5	15,00	30,00	55,00	-	TiC _{0,51} O _{0,42} (kub.) a=0,4311 α-Ti (hex.) a=0,2946 c=4,6823	zweiphasig

Tab. 9-19: Röntgenergebnisse im System Zr-C-O

Probe	Einwaage in Mol-%				Röntgenographische Phasenanalyse (Gitterkonstanten in nm)	Gefüge (lichtoptisch)
	ZrO ₂	ZrC	Zr	C		
Zr-C-O 1	45,00	20,00	35,00	-	ZrC (kub.) a=0,4691 ZrO ₂ (mkl.) a=0,5165 b=0,5213 c=0,5309 β=99,43° Zr (hex.) a=0,3230 c=0,5142	dreiphasig
Zr-C-O 2	22,50	45,00	-	32,50	ZrC (kub.) a=0,4690 ZrO ₂ (mkl.) a=0,5149 b=0,5211 c=0,5310 β=99,42°	zu porös
Zr-C-O 3	15,00	84,00	1,00	-	ZrC (kub.) a=0,4689 ZrO ₂ (mkl.) a=0,5145 b=0,5213 c=0,5318	zu porös
Zr-C-O 4	30,00	60,00	10,00	-	ZrC (kub.) a=0,4689 ZrO ₂ (mkl.) a=0,5145 b=0,5213 c=0,5318 β=99,43°	zweiphasig
Zr-C-O 5	45,00	14,00	41,00	-	ZrC (kub.) a=0,4691 ZrO ₂ (mkl.) a=0,5145 b=0,5214 c=0,5309 β=99,41°	zweiphasig

Tab. 9-20: Röntgenergebnisse im System Hf-C-O

Probe	Einwaage in Mol-%				Röntgenographische Phasenanalyse (Gitterkonstanten in nm)	Gefüge (lichtoptisch)
	HfO ₂	HfC	Hf	C		
Hf-C-O 1	45,00	26,00	29,00	-	HfO ₂ (mkl.) a=0,5291 b=0,5172 c=0,5114 β=99,13° HfC (kub.) a=0,4624 α-Hf (hex.) a=0,3188 c=0,5052	zu porös
Hf-C-O 2	15,00	56,00	-	29,00	HfO ₂ (mkl.) a=0,5283 b=0,5185 c=0,5114 β=99,14° HfC (kub.) a=0,4644	zu porös
Hf-C-O 3	45,00	50,00	5,00	-	HfO ₂ (mkl.) a=0,5283 b=0,5185 c=0,5114 β=99,13° HfC (kub.) a=0,4644	zu porös
Hf-C-O 4	30,00	60,00	10,00	-	HfO ₂ (mkl.) a=0,5271 b=0,5183 c=0,5112 β=99,14° HfC (kub.) a=0,4628 α-Hf (hex.) a=0,3196 c=0,5060	zu porös
Hf-C-O 5	15,00	74,00	11,00	-	HfO ₂ (mkl.) a=0,5281 b=0,5181 c=0,5114 β=99,14° HfC (kub.) a=0,4637	zu porös

Tab. 9-21: Röntgenergebnisse im System V-C-O

Probe	Einwaage in Mol-%				Röntgenographische Phasenanalyse (Gitterkonstanten in nm)	Gefüge (lichtoptisch)
	V ₂ O ₅	VC	V	C		
V-C-O 1	25,20	38,00	36,80	-	V ₂ C (orthorhomb.) a=0,4572 b=0,5741 c=0,5039 VC _{0,24} O _{0,74} (kub.) a=0,4178	zweiphasig
V-C-O 2	28,00	40,00	-	32,00	V ₂ O ₃ (hex.) a=0,4919 c=1,3880 VC _{0,46} O _{0,54} (kub.) a=0,4173 C (hex.) a=0,2441 c=0,6694	dreiphasig
V-C-O 3	42,00	50,00	8,00	-	V ₂ O ₃ (hex.) a=0,4918 c=1,3870 VC _{0,46} O _{0,54} (kub.) a=0,4173 C (hex.) a=0,2440 c=0,6692	dreiphasig
V-C-O 4	28,00	64,00	8,00	-	VC _{0,36} O _{0,64} (kub.) a=0,4175 C (hex.) a=0,2442 c=0,6692	zweiphasig
V-C-O 5	16,80	76,00	7,20	-	VC _{0,80} O _{0,20} (kub.) a=0,4165	einphasig

Tab. 9-22: Röntgenergebnisse im System Nb-C-O

Probe	Einwaage in Mol-%				Röntgenographische Phasenanalyse (Gitterkonstanten in nm)	Gefüge (lichtoptisch)
	Nb ₂ O ₅	NbC	Nb	C		
Nb-C-O 1	42,00	22,00	36,00	-	NbC _{0,39} O _{0,61} (kub.) a=0,4310 Nb (kub.) a=0,3031	zweiphasig
Nb-C-O 2	14,00	56,00	-	30,00	Nb ₂ O ₅ (mkl.) a=2,0342 b=0,3812 c=1,9246 β=119,68° NbC (kub.) a=1,9246 C (hex.) a=0,2421 c=0,6720	dreiphasig
Nb-C-O 3	42,00	56,00	-	2,00	Nb ₂ O ₅ (mkl.) a=2,0322 b=0,3814 c=1,9321 β=119,69° NbC (kub.) a=0,4461 NbO ₂ (mkl.) a=5,7620 b=0,3810 c=2,1240	dreiphasig
Nb-C-O 4	28,00	68,00	-	4,00	Nb ₂ O ₅ (mkl.) a=2,0370 b=0,3826 c=1,9340 β=96,15° NbO ₂ (mkl.) a=5,7720 b=0,3810 c=2,1170 NbC (kub.) a=0,4462	dreiphasig
Nb-C-O 5	14,00	84,00	2,00	-	Nb ₂ O ₅ (mkl.) a=2,0378 b=0,3834 c=1,9370 β=96,16° NbO ₂ (mkl.) a=5,7720 b=0,3810 c=2,1120 NbC (kub.) a=0,4466	dreiphasig

Tab. 9-23: Röntgenergebnisse im System Ta-C-O

Probe	Einwaage in Mol-%				Röntgenographische Phasenanalyse (Gitterkonstanten in nm)	Gefüge (lichtoptisch)
	Ta ₂ O ₅	TaC	Ta	C		
Ta-C-O 1	42,00	28,00	30,00	-	Ta ₂ O ₅ (trigon.) a=0,3800 c=3,5570 Ta ₂ C (hex.) a=0,3105 c=0,4930 Ta (kub.) a=0,3307	dreiphasig
Ta-C-O 2	14,00	42,00	-	44,00	Ta ₂ O ₅ (trigon.) a=0,3820 c=3,572 TaC (kub.) a=0,4452 C (hex.) a=0,2458 c=0,6712	zweiphasig
Ta-C-O 3	42,00	56,00	2,00	-	Ta ₂ O ₅ (trigon.) a=0,3812 c=3,5780 TaC (kub.) a=0,4454	zweiphasig
Ta-C-O 4	28,00	70,00	2,00	-	Ta ₂ O ₅ (trigon.) a=0,3807 c=3,5740 TaC (kub.) a=0,4452	zweiphasig
Ta-C-O 5	14,00	80,00	6,00	-	Ta ₂ O ₅ (trigon.) a=0,3807 c=3,5740 TaC (kub.) a=0,4450	zweiphasig

Tab. 9-24: Röntgenergebnisse im System Cr-C-O

Probe	Einwaage in Mol-%				Röntgenographische Phasenanalyse (Gitterkonstanten in nm)	Gefüge (lichtoptisch)
	Cr ₂ O ₃	Cr ₃ O ₂	Cr	C		
Cr-C-O 1	33,33	17,50	49,17	-	Cr ₂ O ₃ (rhomb.) a=0,4956 c=1,3587 Cr ₂₃ C ₆ (kub.) a=1,0582 Cr (kub.) a=0,2883	dreiphasig
Cr-C-O 2	33,33	42,50	24,17	-	Cr ₂ O ₃ (rhomb.) a=0,4955 c=1,3582 Cr ₂₃ C ₆ (hex.) a=1,0721 Cr ₇ C ₃ (hex.) a=1,3820 c=0,4530	dreiphasig
Cr-C-O 3	33,33	57,50	9,17	-	Cr ₇ C ₃ (hex.) a=1,397 c=0,452 Cr ₃ C ₂ (orthorh.) b=1,1483 c=0,2870 Cr ₂ O ₃ (rhomb.) a=0,4957 c=1,3582	dreiphasig
Cr-C-O 4	33,33	41,12	-	25,55	Cr ₃ C ₂ (orthorh.) a=0,5520 b=1,1483 c=0,2830 Cr ₂ O ₃ (rhomb.) a=0,4952 c=1,3593 C (hex.) a=0,2458 c=0,6719	dreiphasig
Cr-C-O 5	15,00	75,00	10,00	-	Cr ₇ C ₃ (hex.) a=1,3920 c=0,4518 Cr ₃ C ₂ (orthorh.) a=0,5519 b=1,1420 c=0,2829 Cr ₂ O ₃ (rhomb.) a=0,4952 c=1,3591	dreiphasig

Tab. 9-25: Röntgenergebnisse im System Ti-N-O

Probe	Einwaage in Mol-%			Röntgenographische Phasenanalyse (Gitterkonstanten in nm)	Gefüge (lichtoptisch)
	TiO ₂	TiN	Ti		
Ti-N-O 1	63,00	36,00	1,00	TiO ₂ (tetragon.) a=0,3782 c=0,9520 Ti ₃ O ₅ (mkl.) a=0,9965 b=0,5062 c=0,7184 β=91,53° TiN (kub.) a=0,4240	zu porös
Ti-N-O 2	58,50	35,00	6,50	Ti ₂ O ₃ (trigon.) a=0,5127 c=1,3660 TiN (kub.) a=0,4192	zu porös
Ti-N-O 3	51,75	30,00	18,25	TiO _{0,67} N _{0,33} (kub.) a=0,4276	zu porös
Ti-N-O 4	44,25	26,00	29,75	TiO _{0,65} N _{0,35} (kub.) a=0,4274	zu porös
Ti-N-O 5	38,25	23,00	38,75	TiO _{0,55} N _{0,45} (kub.) a=0,4270 Ti (hex.) a=0,2985 c=0,4682	zu porös
Ti-N-O 6	33,75	20,00	46,25	TiO _{0,52} N _{0,48} (kub.) a=0,4268 Ti (hex.) a=0,2982 c=0,4670	zu porös
Ti-N-O 7	28,50	18,00	53,50	TiO _{0,52} N _{0,48} (kub.) a=0,4268 Ti (hex.) a=0,2948 c=0,4682	zu porös

Tab. 9-26: Röntgenergebnisse im System Zr-N-O

Probe	Einwaage in Mol-%			Röntgenographische Phasenanalyse (Gitterkonstanten in nm)	Gefüge (lichtoptisch)
	ZrO ₂	ZrN	Zr		
Zr-N-O 1	15,00	80,00	5,00	ZrO ₂ (mkl.) a=0,5142 b=0,5212 c=0,5309 β=99,45° ZrN (kub.) a=0,4575	zweiphasig
Zr-N-O 2	22,50	70,00	7,50	ZrO ₂ (mkl.) a=0,5149 b=0,5214 c=0,5311 β=99,45° ZrN (kub.) a=0,4576	zweiphasig
Zr-N-O 3	30,00	60,00	10,00	ZrO ₂ (mkl.) a=0,5146 b=0,5213 c=0,5309 β=99,45° ZrN (kub.) a=0,4576	zweiphasig
Zr-N-O 4	45,00	30,00	25,00	ZrO ₂ (mkl.) a=0,5149 b=0,5214 c=0,5307 β=99,47° ZrN (kub.) a=0,4577 Zr (hex.) a=0,3231 c=0,5145	dreiphasig
Zr-N-O 5	30,00	30,00	40,00	ZrO ₂ (mkl.) a=0,5150 b=0,5210 c=0,5310 β=99,47° ZrN (kub.) a=0,4577 Zr (hex.) a=0,3233 c=0,5140	dreiphasig
Zr-N-O 6	15,00	20,00	65,00	ZrO ₂ (mkl.) a=0,5162 b=0,5214 c=0,5312 ZrN (kub.) a=0,4577 Zr (hex.) a=0,3230 c=0,5145	dreiphasig

Tab. 9-27: Röntgenergebnisse im System Hf-N-O

Probe	Einwaage in Mol-%			Röntgenographische Phasenanalyse (Gitterkonstanten in nm)	Gefüge (lichtoptisch)
	HfO ₂	HfN	Hf		
Hf-N-O 1	79,50	16,00	4,50	HfO ₂ (mkl.) a=0,5283 b=0,5181 c=0,5114 β=99,14° HfN (hex.) a=0,3220 c=0,5130	zweiphasig
Hf-N-O 2	55,50	40,00	4,50	HfO ₂ (mkl.) a=0,5280 b=0,5182 c=0,5123 β=99,14° HfN (hex.) a=0,3220 c=0,5132	zweiphasig
Hf-N-O 3	36,00	60,00	4,00	HfO ₂ (mkl.) a=0,5279 b=0,5182 c=0,5116 β=99,14° HfN (hex.) a=0,3219 c=0,5155	zweiphasig
Hf-N-O 4	52,50	38,00	9,50	HfO ₂ (mkl.) a=0,5284 b=0,5181 c=0,5118 β=99,15° Hf ₄ N ₃ (hex.) a=0,3210 c=3,1340 Hf (hex.) a=0,3194 c=0,5052	dreiphasig
Hf-N-O 5	45,00	30,00	25,00	HfO ₂ (mkl.) a=0,5283 b=0,5182 c=0,5112 β=99,15° Hf ₄ N ₃ (hex.) a=0,3220 c=3,1150 Hf (hex.) a=0,3170 c=0,5061	dreiphasig

Hf-N-O 6	30,00	20,00	50,00	HfO ₂ (mkl.) a=0,5276 b=0,5183 c=0,5120 β=99,14° Hf ₄ N ₃ (hex.) a=0,3213 c=3,1310 Hf (hex.) a=0,3189 c=0,5060	dreiphasig
----------	-------	-------	-------	---	------------

Tab. 9-28: Röntgenergebnisse im System Nb-N-O

Probe	Einwaage in Mol-%			Röntgenographische Phasenanalyse (Gitterkonstanten in nm)	Gefüge (lichtoptisch)
	Nb ₂ O ₅	NbN	Nb		
Nb-N-O 1	28,00	30,00	42,00	Nb ₂ N (hex.) a=0,2456 c=0,6702 NbO (kub.) a=0,4190 Nb (kub.) a=0,3312	zu porös
Nb-N-O 2	14,00	50,00	36,00	Nb ₂ N (hex.) a=0,3020 c=0,4312 NbO (kub.) a=0,4190	zu porös
Nb-N-O 3	42,00	30,00	28,00	Nb ₄ N ₃ (tetragon.) a=0,4379 c=0,4312 Nb ₂ N (hex.) a=0,3051 c=0,4938 NbO (kub.) a=0,4251	zu porös
Nb-N-O 4	14,00	70,00	16,00	Nb ₄ N ₃ (tetragon.) a=0,4377 c=0,4320 NbO (kub.) a=0,4208	zu porös
Nb-N-O 5	56,00	30,00	14,00	NbO ₂ (mkl.) a=5,7730 b=0,3819 c=2,1200 β=96,15° NbO (kub.) a=0,4208 NbN (hex.) a=0,2965 c=0,5520	zu porös

Tab. 9-29: Röntgenergebnisse im System Ta-N-O

Probe	Einwaage in Mol-%			Röntgenographische Phasenanalyse (Gitterkonstanten in nm)	Gefüge (lichtoptisch)
	Ta ₂ O ₅	TaN	Ta		
Ta-N-O 1	7,00	90,00	3,00	Ta ₂ O ₅ (trigon.) a=0,3810 c=3,5720 TaN (kub.) a=0,4310	zweiphasig
Ta-N-O 2	21,00	70,00	9,00	Ta ₂ O ₅ (trigon.) a=0,3800 c=3,5720 Ta ₂ N (hex.) a=0,3045 c=0,4911 TaN (kub.) a=0,4330	dreiphasig
Ta-N-O 3	35,00	50,00	15,00	Ta ₂ O ₅ (trigon.) a=0,3812 c=3,5700 Ta ₂ N (hex.) a=0,3051 c=0,4920	dreiphasig
Ta-N-O 4	21,00	50,00	29,00	Ta ₂ O ₅ (trigon.) a=0,3809 c=3,5760 Ta ₂ N (hex.) a=0,3050 c=0,4922	zweiphasig
Ta-N-O 5	21,00	40,00	39,00	Ta ₂ O ₅ (trigon.) a=0,3811 c=3,5710 Ta ₂ N (hex.) a=0,3045 c=0,4916	zweiphasig
Ta-N-O 6	35,00	30,00	35,00	Ta ₂ O ₅ (trigon.) a=0,3811 c=3,5710 Ta ₂ N (hex.) a=0,3046 c=0,4922 Ta (kub.) a=0,4320	zweiphasig