

Entwicklung und Erweiterung der thermodynamischen Datenbanken für die Systeme V-Si-B und V-Ti-B

MUSTAFA CARRION SALDAÑA



SIEGENER WERKSTOFFKUNDLICHE BERICHTE | BAND 38/2025
HERAUSGEBER: PROF. DR.-ING. HABIL. H.-J. CHRIST
PROF. DR.-ING. AXEL VON HEHL



Mustafa Carrion Saldaña

Entwicklung und Erweiterung der thermodynamischen
Datenbanken für die Systeme V-Si-B und V-Ti-B

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen
Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über
<http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Dissertation, Universität Siegen 2025

Herausgeber:
Prof. Dr.-Ing. habil. H.-J. Christ
Prof. Dr.-Ing. Axel von Hehl
Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung
Institut für Werkstofftechnik
Paul-Bonatz-Straße 9-11
Universität Siegen
D-57068 Siegen

© Copyright Mustafa Carrion Saldaña 2025
© Copyright Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung,
Universität Siegen 2025
Alle Rechte vorbehalten, auch das des auszugsweisen Nachdruckes,
der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung
in Datenverarbeitungsanlagen und das der Übersetzung.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

urn:nbn:de:hbz:467-69531
<https://dspace.ub.uni-siegen.de/handle/ubsi/6953>
<https://doi.org/10.25819/ubsi/10712>
ISSN 2193-5106

Entwicklung und Erweiterung der thermodynamischen Datenbanken für die Systeme V-Si-B und V-Ti-B

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Mustafa Carrion Saldaña, M. Sc.

(geb.: Yazlak)

aus Lennestadt

eingereicht bei der

Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Siegen

Siegen 2024

Referent: Prof. Dr.-Ing. habil. H.-J. Christ

Korreferentin: Prof. Dr.-Ing. B. Gorr

Tag der mündlichen Prüfung: 23.05.2025

Juli 2024

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung der Universität Siegen.

Zunächst möchte ich einen besonderen Dank an meinen Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Hans-Jürgen Christ für die Möglichkeit der Promotion an seinem Lehrstuhl aussprechen. Ich möchte ihm ebenfalls für das stets hervorragende Arbeitsklima, die exzellenten Forschungsbedingungen, die einzigartigen Erfahrungen während meiner Promotionszeit, sein stets offenes Ohr und seine großartige Unterstützung danken.

Meiner Doktormutter Frau Prof. Dr.-Ing. habil. Bronislava Gorr danke ich besonders für die Bereitstellung des hoch interessanten Forschungsthemas und ihr Vertrauen in meine Fähigkeiten. Ihre fachliche Kompetenz und Unterstützung haben maßgeblich zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen.

Den Projektpartnern Frau Prof. Dr.-Ing. habil. Manja Krüger, Dr.-Ing. Georg Hasemann und Weiguang Yang (M. Sc.) danke ich für die fortwährende konstruktive Zusammenarbeit und für die Unterstützung durch die Fertigung der Proben. Besonders die interessanten und lehrreichen Diskussionen waren immer ein Vergnügen. Ich möchte ebenfalls unserem studentischen Mitarbeiter Arthur Müller danken, der zu jeder Zeit eine hervorragende Leistung an den Tag gelegt hat und einiges an Zeit in die Präparation der Proben investiert hat.

Ich möchte mich bei meiner Bürokollegin und langjährigen Freundin Lisa Wiederstein für die moralische Unterstützung, für das stets offene Ohr und für den technischen Beistand bedanken. Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Doktorandengeschwistern Anna Wildeis, Carolin Leidigkeit, Christopher David Schmidt, Steven Schellert und Matthias Weber, die mir während der Zeit am Lehrstuhl unheimlich ans Herz gewachsen sind. Das sehr familiäre Arbeitsklima, die gemeinsamen Reisen und die gegenseitige Motivation in den Frustrationsphasen hat uns alle zusammengeschweißt. Ich möchte mich selbstverständlich bei allen weiteren Mitarbeitern des Lehrstuhls für die tolle Zeit und die Unterstützung bedanken.

Ich bedanke mich herzlichst bei Dr.-Ing. Katharina Esleben und bei Dr.-Ing. Franz Müller, die mich bereits bei meiner Masterarbeit und später in der Einarbeitungszeit unterstützt haben und bei denen ich immer Gehör gefunden habe. Bei Dr.-Ing. Carolin Zinn möchte ich mich insbesondere für die Unterstützung in der Schreibphase der Dissertation und den wöchentlichen Ablenkungen während der ein oder anderen Klettersession bedanken.

Ich danke meinem Vater und meinen Schwestern, dass sie immer für mich da waren bzw. sind und mir Rückhalt geben. Ebenfalls möchte ich meinen Schwiegereltern dafür danken, dass sie mich auch in den frustrierenden Phasen unterstützt und motiviert haben.

Meiner Schwägerin Grissel und meinem Schwager Kamran danke ich für die stetige moralische Unterstützung und den manchmal notwendigen Ablenkungen.

Ich bin meiner Mutter zutiefst dankbar, dass sie bis zuletzt immer an mich geglaubt hat und mir stets unter die Arme gegriffen hat.

Zuletzt möchte ich meinen größten Dank meiner Frau Nayeli aussprechen, die mich während der gesamten Promotionsdauer moralisch und seelisch unterstützt hat, mir meine Zweifel genommen hat und mich, wann immer es nötig war, aus den Frustrationsphasen geholt hat. Sie hat mir, zusammen mit unserer kleinen Hündin Emi, den Mut, die Kraft und die Liebe gespendet, um diese Dissertation trotz aller Hürden zu Ende zu bringen.

Juli 2024

Mustafa Carrion Saldaña

Diese Arbeit ist
meiner geliebten Mutter Nazife und meinem Vater Ismail,
meinen Schwestern Aylin und Selinay,
meinen Schwiegereltern Graciela und Manuel und
meiner geliebten Frau Nayeli gewidmet.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort und Danksagung	I
Inhaltsverzeichnis.....	IV
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	VI
Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis.....	XIV
Kurzfassung.....	XVI
1. Einleitung und Motivation	1
2. Grundlagen der Thermodynamik und numerische Methoden.....	7
2.1. Thermodynamische Zustandsfunktionen	7
2.2. Thermodynamik idealer und regulärer fester Lösungen	10
2.3. CALPHAD-Modellierung	14
2.3.1. Thermodynamische Modellierung von Lösungsphasen und Verbindungen.....	17
2.3.2. Thermodynamische Modellierung einer regulären Lösungsphase.....	17
2.3.3. Thermodynamische Modellierung mithilfe des Untergittermodells	18
2.4. Darstellungsmöglichkeiten von ternären Phasendiagrammen	22
2.5. Numerische Minimierung der Gibbsenthalpie mittels ChemApp.....	23
3. Literaturkenntnisstand	27
3.1. Konzeption der Legierung.....	27
3.2. Kenntnisstand zur Modellierung der Systeme	32
3.2.1. Thermodynamische Daten der binären Systeme B-Si, V-Si, V-B und des V-Si-B-Systems.....	32
3.2.2. Thermodynamische Daten zu Ti-Systemen zur Ergänzung des V-basierten Datensatzes.....	41
3.2.3. Thermodynamische Daten zu Cr-Systemen zur Ergänzung des V-basierten Datensatzes.....	48
4. Werkstoffe und experimentelle Methoden zur Validierung des Datensatzes	60
4.1. Herstellungsverfahren der Legierungen	60

4.2. Experimentelle Untersuchungsmethoden.....	61
4.2.1. Probenpräparation	61
4.2.2. Röntgendiffraktometrie	61
4.2.3. Elektronenmikroskopie	63
4.2.4. Dynamische Differenzkalorimetrie	65
5. Ergebnisse und Diskussion.....	68
5.1. Entwicklung der V-basierten thermodynamischen Datenbank	68
5.1.1. Generierung des V-Si-B-Datensatzes.....	68
5.1.2. Untersuchungen in der V-reichen Ecke des ternären Phasendiagramms	73
5.1.3. Anpassung des Datensatzes an die neue T2-Phase bei 1400 °C	75
5.2. Erweiterung der Datenbank um die Elemente Ti und Cr	81
5.2.1. Implementierung der binären Cr und Ti Teilsysteme	82
5.2.2. Implementierung der ternären Cr- und Ti-Teilsysteme.....	88
5.2.3. Entwicklung und Modellierung des ternären V-Ti-B-Systems.....	96
5.3. Validierung der V-Ti-B-Datenbank mittels experimenteller Methoden	102
5.3.1. Vergleich der berechneten Ergebnisse mit der Literatur.....	102
5.3.2. Phasenanalyse der Legierungen mittels REM und XRD	105
5.3.3. Kalorimetrische Untersuchungen der Legierungen als Vorarbeit zur Simulation der Liquidusprojektion	125
6. Zusammenfassende Diskussion relevanter Ergebnisse	130
6.1. Das V-Si-B System und dessen Teilsysteme	130
6.2. Ansätze zur Erweiterung der Datenbank um Ti und Cr	131
6.3. Generierung des Datensatzes zum V-Ti-B Systems	135
7. Zusammenfassung	138
Literaturverzeichnis.....	142
Anhang	156

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

ACARE	Advisory Council for Aeronautics Research in Europe
BSE	Rückstreuelektronen (engl. Back-Scattered Electrons)
CALPHAD	Calculation of Phase Diagram
CEF	Compound Energy Formalismus
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry)
EBS	Elektronenrückstreubeugung (engl. Electron Backscatter Diffraction)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (engl. Focused Ion Beam)
GTT	Gesellschaft für Thermochemie und -physik
hcp	Hexagonal dichteste Packung (engl. hcp – hexagonal close packing)
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
kfc	Kubisch Flächenzentriert (engl. fcc – face cubic centered)
krz	Kubisch Raumzentriert (engl. bcc – body cubic centered)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronen
SER	Stabiler Element Referenzzustand (engl. Stable element reference state)
SGTE	Scientific Group Thermodata Europe
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. Scanning transmission electron microscopy)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrie-Anlage
VAR	Vakuum Lichtbogenschmelzen (engl. Vacuum Arc Melting)
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction)

Lateinische Symbole

a_i	[-]	Aktivität einer Komponente i
c	[At.-%]	Konzentration
$c_{i,j}$	[-]	Konzentration am Punkt $x=i$ und $t=j$
C_p	[J/molK]	Wärmekapazität
d	[nm]	Netzebenenabstand
f_i	[bar]	Fugazität
f_i^*	[bar]	Standardfugazität
G	[J/mol]	Gibbssche freie Enthalpie
${}^0G_i$	[J/mol]	Freie Enthalpie des reinen Elementes i
${}^{Ref}G^\varphi$	[J/mol]	Freie Enthalpie einer Mischung von reinen Elementen i im SER einer Phase φ
${}^{Cfg}G^\varphi$	[J/mol]	Beitrag der Konfigurationsentropie S_c zur freien Enthalpie in einer Phase φ
${}^{Ex}G^\varphi$	[J/mol]	Überschussenthalpie in einer Phase φ
${}^{Phy}G^\varphi$	[J/mol]	Anteil physikalischer Effekte zur Gibbsschen freien Enthalpie in einer Phase φ
${}^{mag}G^\varphi$	[J/mol]	Magnetischer Anteil der Gibbsschen freien Enthalpie in einer Phase φ
H	[J/mol]	Enthalpie
H_M	[J/mol]	Gesamtbindungsenthalpie
H_{Mix}	[J/mol]	Mischungsenthalpie
H^{SER}	[J/mol]	Enthalpie im Referenzzustand
$H_{i,j}$	[J/mol]	Enthalpiebeiträge benachbarter Atome i, j
i	[-]	Komponente
k_B	[J/K]	Boltzmann-Konstante
M_i	[kg/mol]	Molare Masse der Komponente i
m	[kg]	Masse
N_i	[-]	Anzahl der Atome einer Komponente i
N_i^s	[-]	Anzahl einer Komponente i in einem Untergitter s
N_L	[-]	Loschmidt-Zahl
n	[mol]	Stoffmenge
n'	[-]	Natürliche Zahl
p_0^i	[bar]	Standarddruck
p	[bar]	Druck
R	[J/(molK)]	Universelle Gaskonstante
S	[J/(molK)]	Entropie
t	[s]	Zeit
T	[°C]	Temperatur

U	[J]	Innere Energie
V	[m ³]	Volumen
x	[mm]	Weg
x_i	[-]	Molenbruch einer Komponente i
y_i^s	[-]	Besetzungszahl von i im Untergittermodell
y_i'/y_i''	[-]	Besetzungszahl von i auf 1. bzw. 2. Untergitter
z	[-]	Koordinationszahl

Griechische Symbole

α_{th}	[1/K]	Wärmeausdehnungskoeffizient
γ_i	[-]	Aktivitätskoeffizient einer Komponente i
ε_{AA}	[J]	Bindungsenergie zwischen Atompaaaren der Komponente A
ε_{BB}	[J]	Bindungsenergie zwischen Atompaaaren der Komponente B
ε_{AB}	[J]	Bindungsenergie zwischen Atompaaaren der Komponente A und B
μ_i	[J/mol]	Chemisches Potenzial einer Komponente i
μ_i^α	[J/mol]	Chemisches Potenzial einer Komponente i in der α -Phase
μ_i^β	[J/mol]	Chemisches Potenzial einer Komponente i in der β -Phase
μ_i^0	[J/mol]	Chemisches Potenzial einer Komponente i unter Standardbedingungen
μ_i^*	[J/mol]	Chemisches Potenzial einer Komponente i unter realen Bedingungen mit einer Fugazität von 1
θ	[°]	Beugungswinkel in der Röntgendiffraktometrie
ΔG	[J/mol]	Änderung der freien Enthalpie
ΔG^0	[J/mol]	Änderung der Standardbildungsenthalpie
ΔG_{mix}	[J/mol]	Änderung der freien Mischungsenthalpie
ΔH	[J/mol]	Änderung der Enthalpie
ΔH_{mix}	[J/mol]	Änderung der Mischungsenthalpie
ΔS	[J/(molK)]	Änderung der Entropie
ΔS_{mix}	[J/(molK)]	Änderung der Mischungsentropie
${}^vL$	[J/mol]	Wechselwirkungsparameter nach Redlich-Kister-Muggianu
λ	[m]	Wellenlänge
ω	[J/mol]	Wechselwirkungsparameter
Ω	[-]	Kombinationsmöglichkeit einer Verteilung

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematische Darstellung zur Entwicklung einer thermodynamischen Datenbank zur Berechnung und Simulation eines Systems am Beispiel des quaternären Systems V-Si-B-Ti.....	5
Abbildung 2:	Referenzebene der Gibbsschen freien Enthalpie nach dem Untergittermodell (eigene Darstellung nach [20]).....	20
Abbildung 3:	Verschiedene Darstellungsmöglichkeiten der Achsenbeschriftung eines Phasendiagramms mit der Konzentration auf a) zwei beschrifteten Achsen der Komponenten A und B und b) drei beschrifteten Achsen für alle Komponenten A, B und C.....	23
Abbildung 4:	Aufbau eines ChemApp-Datensatzes am Beispiel der V-Si-B-Datenbank und der Schmelzphase von Vanadium mit Erläuterungen.....	25
Abbildung 5:	Phasendiagramm der Mo-reichen Ecke des Mo-Si-B-Systems [37] für 1600 °C	28
Abbildung 6:	Stand der Literatur bezüglich der betrachteten Teilsysteme im Rahmen der Datengenerierung für die V-Si-B-Ti-Cr-Datenbank (grün: generierter Datensatz vorhanden, orange: Literatur vorhanden ohne thermodynamische Parameter, rot: keine Literatur vorhanden).....	31
Abbildung 7:	Phasendiagramm des Si-B-Systems nach Chen [48]	33
Abbildung 8:	Phasendiagramm des V-Si-Systems nach Zhang [54]	35
Abbildung 9:	Phasendiagramm des V-B-Systems nach Pinto da Silva et al. [29] (durchgezogene Linie) im Vergleich zu Spear et al. [70] (gepunktete Linie)	37
Abbildung 10:	Berechneter isothermer Schnitt (a) des V-Si-B Systems bei 1600 °C und die Liquidusprojektion (b) des V-Si-B-Systems nach Pinto da Silva et al. [29].....	40
Abbildung 11:	Phasendiagramm des V-Ti-Systems nach Ghosh [83] verglichen mit experimentellen Daten aus der Literatur.....	42
Abbildung 12:	Phasendiagramm des Ti-B-Systems nach Witusiewicz [92].....	43
Abbildung 13:	Phasendiagramm des Ti-Si-Systems nach Seifert et al. [100].....	44
Abbildung 14:	Berechneter isothermer Schnitt (a) des V-Si-Ti-Systems bei 800 °C und Liquidusprojektion (b) des V-Si-Ti-Systems nach Hu et al. [106].....	45
Abbildung 15:	Berechneter isothermer Schnitt (a) des Si-Ti-B-Systems bei 1250 °C und Liquidusprojektion (b) des Si-Ti-B-Systems nach Yang et al. [111]	47

Abbildung 16:	Experimentell ermitteltes Phasendiagramm des V-Ti-B-Systems bei 1400 °C nach Enomoto [112] (gestrichelte Linien: vorgeschlagene Phasengrenzen)	48
Abbildung 17:	Phasendiagramm des Cr-V-Systems nach Ghosh [83]	49
Abbildung 18:	Phasendiagramm des Cr-Si-Systems nach Villela [124]	50
Abbildung 19:	Phasendiagramm des Cr-B-Systems nach Yamada et al. [132]	51
Abbildung 20:	Phasendiagramm des Ti-Cr-Systems nach Ghosh [83]	52
Abbildung 21:	Berechneter isothermer Schnitt (a) des V-Cr-Si-Systems bei 1500 °C und Liquidusprojektion (b) des V-Cr-Si-Systems nach Chaia et al. [144]	54
Abbildung 22:	Berechneter isothermer Schnitt des V-Ti-Cr-Systems bei 1200 °C nach Ghosh [83]	55
Abbildung 23:	Berechneter isothermer Schnitt (a) des Ti-Cr-Si-Systems bei 1500 °C und Liquidusprojektion (b) des Ti-Cr-Si-Systems [153] nach Du und Schuster [153]	56
Abbildung 24:	Berechneter isothermer Schnitt (a) des Cr-S-Bi-Systems bei 1200 °C und Liquidusprojektion (b) des Cr-Si-B-Systems nach Villela [124]	58
Abbildung 25:	Schematische Darstellung der Bragg-Gleichung	63
Abbildung 26:	Schematische Darstellung zur Auswertung und Temperaturbestimmung eines DSC-Signals über das Differenzial	66
Abbildung 27:	Vergleich der Vanadium-reichen Ecke der Liquidusprojektionen des V-Si-B-Systems aus verschiedenen Publikationen [29, 73, 160] nach Yang [158]	73
Abbildung 28:	Liquidusprojektion des V-Si-B-Systems nahe des Dreiphasengebiets $V-V_3Si-V_5SiB_2$ (T2) optimiert von Yang et al. [158] basierend auf Hasemanns [160] Untersuchungen	74
Abbildung 29:	Detailansicht der Vanadium-reichen Ecke: Vergleich der experimentellen Ergebnisse nach Hasemann [160] zu der kalkulierten Liquidusprojektion	76
Abbildung 30:	Vanadium-reiche Ecke des V-Si-B-Phasendiagramms: (a) experimentell erstellt im Vergleich zum (b) berechneten Phasendiagramm im Ausgangszustand	78
Abbildung 31:	Vanadium-reiche Ecke des V-Si-B-Phasendiagramms: (a) experimentell erstellt im Vergleich zum (b) berechneten Phasendiagramm im angepassten Zustand	80

Abbildung 32:	Vergleich des berechneten isothermen Schnitts des V-Ti-Cr-Systems (rote Linie) mit dem von Ghosh [83] in der Literatur publizierten Phasendiagramms (schwarze Linien) für 600 °C.....	91
Abbildung 33:	Vergleich des berechneten isothermen Schnitts des Si-Ti-Cr-Systems (rote Linie) mit dem von Du und Schuster [153] in der Literatur publizierten Phasendiagramms (schwarze Linien) bei 800 °C	94
Abbildung 34:	Vergleich des berechneten isothermen Schnitts des Si-B-Cr-Systems (rote Linie) mit dem von Villela [124] in der Literatur publizierten Phasendiagramms (schwarze Linien) bei 1200 °C	96
Abbildung 35:	Vergleich des isothermen Schnitts bei 1400 °C des berechneten V-Ti-B-Phasendiagramms des entwickelten Datensatzes (a) mit dem von Enomoto [112] experimentell entwickelten Phasendiagramms (b)	104
Abbildung 36:	Aufnahme der Mikrostruktur der V-40Ti-40B-Legierung im BSE-Kontrast	105
Abbildung 37:	EDX-Analyse der Legierung V-40Ti-40B mit a) einer Übersichtaufnahme und b) einem Overlay sowie c) und d) den Elementverteilungen (türkis: Titan; rot: Vanadium)	106
Abbildung 38:	Röntgendiffraktometrie der Legierung V-40Ti-40B mit den Phasen TiB und $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}}$	107
Abbildung 39:	Aufnahme der Mikrostruktur der V-42Ti-10B-Legierung im BSE-Kontrast	108
Abbildung 40:	EDX-Analyse der Legierung V-42Ti-10B mit a) einer Übersichtaufnahme und b) einem Overlay sowie c) und d) den Elementverteilungen (türkis: Titan; rot: Vanadium)	109
Abbildung 41:	Röntgendiffraktometrie der Legierung V-42Ti-10B mit den Phasen TiB, V_3B_2 und $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}}$	109
Abbildung 42:	Aufnahme der Mikrostruktur der V-38Ti-10B-Legierung im BSE-Kontrast	110
Abbildung 43:	EDX-Analyse der Legierung V-38Ti-10B mit a) einer Übersichtaufnahme und b) einem Overlay sowie c) und d) den Elementverteilungen (türkis: Titan; rot: Vanadium)	111
Abbildung 44:	Röntgendiffraktometrie der Legierung V-38Ti-10B mit den Phasen TiB, V_3B_2 und $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}}$	111

Abbildung 45:	Aufnahme der Mikrostruktur der V-32Ti-10B-Legierung im BSE-Kontrast	112
Abbildung 46:	EDX-Analyse der Legierung V-32Ti-10B mit a) einer Übersichtaufnahme und b) einem Overlay sowie c) und d) den Elementverteilungen (türkis: Titan; rot: Vanadium)	113
Abbildung 47:	Röntgendiffraktometrie der Legierung V-32Ti-10B mit den Phasen V_3B_2 und $\beta\text{-(V,Ti)krz}$	113
Abbildung 48:	Aufnahme der Mikrostruktur der V-10Ti-40B-Legierung im BSE-Kontrast	114
Abbildung 49:	EDX-Analyse der Legierung V-10Ti-40B mit a) einer Übersichtaufnahme und b) einem Overlay sowie c) und d) den Elementverteilungen (türkis: Titan; rot: Vanadium)	115
Abbildung 50:	Röntgendiffraktometrie der Legierung V-10Ti-40B mit den Phasen V_3B_2 und VB	115
Abbildung 51:	Aufnahme der Mikrostruktur der V-23Ti-30B-Legierung im BSE-Kontrast	116
Abbildung 52:	EDX-Analyse der Legierung V-23Ti-30B mit a) einer Übersichtaufnahme und b) einem Overlay sowie c) und d) den Elementverteilungen (türkis: Titan; rot: Vanadium)	117
Abbildung 53:	Röntgendiffraktometrie der Legierung V-23Ti-30B mit den Phasen TiB, V_3B_2 und VB	117
Abbildung 54:	Aufnahme der Mikrostruktur der V-34Ti-30B-Legierung im BSE-Kontrast	118
Abbildung 55:	EDX-Analyse der Legierung V-34Ti-30B mit a) einer Übersichtaufnahme und b) einem Overlay sowie c) und d) den Elementverteilungen (türkis: Titan; rot: Vanadium)	119
Abbildung 56:	Röntgendiffraktometrie der Legierung V-34Ti-30B mit den Phasen TiB, V_3B_2 und VB	119
Abbildung 57:	Aufnahme der Mikrostruktur der V-40Ti-30B Legierung im BSE-Kontrast	120
Abbildung 58:	EDX-Analyse der Legierung V-40Ti-30B mit a) einer Übersichtaufnahme und b) einem Overlay sowie c) und d) den Elementverteilungen (türkis: Titan; rot: Vanadium)	121

Abbildung 59:	Röntgendiffraktometrie der Legierung V-40Ti-30B mit den Phasen TiB, V ₃ B ₂ und VB	121
Abbildung 60:	Titan-reiche Ecke des hier berechneten V-Ti-B-Systems bei 1400 °C und eingezeichneter Anpassungsvorschlag (rot gestrichelte Linie) der β -(V,Ti) _{krz} + TiB + V ₃ B ₂ und β -(V,Ti) _{krz} + TiB Phasengrenze	124
Abbildung 61:	Ergebnisse der DSC-Messung an V-40Ti-40B: a) Massenverlust und DSC-Signal der Probe und b) vergrößerter Bereich des Reaktionspeaks..	126
Abbildung 62:	Differenzial des DSC-Signals zur Bestimmung der Reaktionstemperatur und besseren Darstellung des Reaktionstyps	127
Abbildung 63:	Reaktionstemperatur- und Elementkonzentrationsabweichungen der binären und ternären Systeme aus der hier entwickelten Datenbank im Vergleich zur jeweiligen Literatur	134
Abbildung 64:	Vergleich zwischen dem isothermen Schnitt bei 1400 °C des berechneten V-Ti-B Phasendiagramms (rote Linien) mit dem isothermen Schnitt des Phasendiagramms nach Enomoto [112] (schwarze Linien).....	136

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Invariante Reaktionen und Borgehalt sowie Reaktionstemperaturen im B-Si-System [46]	32
Tabelle 2: Kristallstrukturen der stabilen Phasen im B-Si-System [46]	32
Tabelle 3: Invariante Reaktionen und Siliziumgehalt sowie Reaktionstemperaturen im V-Si-System nach Zhang et al. [54]	34
Tabelle 4: Kristallstrukturen der stabilen Phasen im V-Si-System nach Smith [53]	34
Tabelle 5: Invariante Reaktionen und Borgehalt sowie Reaktionstemperaturen im V-B-System [29]	36
Tabelle 6: Kristallstrukturen der stabilen Phasen im V-B-System [61]	36
Tabelle 7: Zusammensetzung der Schmelze und Temperaturen der invarianten Reaktionen des V-Si-B-Systems nach Pinto da Silva et al. [29]	39
Tabelle 8: Zusammensetzung der untersuchten Legierungen zur Erstellung und Validierung des V-Ti-B-Datensatzes	60
Tabelle 9: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des V-B-Systems im Vergleich zur Literatur [29] (Abweichungen wurden fett markiert)	69
Tabelle 10: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des V-Si-Systems im Vergleich zur Literatur [54] (Abweichungen wurden fett markiert)	70
Tabelle 11: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des Si-B-Systems im Vergleich zur Literatur [48] (Abweichungen wurden fett markiert)	71
Tabelle 12: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des V-Si-B-Systems im Vergleich zur Literatur [29] (Abweichungen wurden fett markiert)	72
Tabelle 13: Einfluss und Aufwand der Phasenmodifizierungen auf das Ergebnis der Berechnungen des ternären V-Si-B-Systems bei 1400 °C	75
Tabelle 14: invariante Reaktionen bzgl. der V_3Si , V_3B_2 , T2 Phasen und des V_{MK} nach Modifikation der Parameter	77
Tabelle 15: Auflistung der binären, ternären und quaternären Teilsysteme zur Erstellung einer quinären V-Si-B-Ti-Cr-Datenbank	81
Tabelle 16: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des Si-Cr-Systems mit den Werten der Literatur [123]	83

Tabelle 17: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des B-Cr-Systems mit der Literatur [126, 128, 129]	84
Tabelle 18: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des Si-Ti-Systems mit der Literatur [100]	85
Tabelle 19: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des B-Ti-Systems mit der Literatur [93].....	86
Tabelle 20: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des B-Ti-Systems mit der Literatur [133].....	87
Tabelle 21: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des V-Si-Ti-Systems mit der Literatur [106].....	88
Tabelle 22: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des V-Si-Cr-Systems mit $M = (Cr, V)$ mit der Literatur [144].....	90
Tabelle 23: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des Si-B-Ti-Systems mit der Literatur [111]	93
Tabelle 24: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des Ti-Cr-Si-Systems mit $M = (Cr, Ti)$ mit der Literatur [153]	94
Tabelle 25: Generierte Parameter des Datensatzes zum V-Ti-B-Systems	98
Tabelle 26: Vergleich der Parameter der Ti_3B_4 -Phase des Mo-Ti-B-Systems mit den Werten für das hier erstellte V-Ti-B-System.....	100
Tabelle 27: Nominelle und gemessene chemische Zusammensetzung der untersuchten V-Ti-B-Legierungen.....	103
Tabelle 28: Abweichung der berechneten Phasenanteile von den experimentell ermittelten Phasenanteilen ermittelt mit Bildanalyse an Querschliffen	123
Tabelle 29: Temperaturen der Reaktionspeaks der DSC-Messungen der acht gemessenen Legierungen.....	127

Kurzfassung

Refraktärmetalle stehen in der heutigen Zeit immer mehr im Fokus der Wissenschaft und der Entwicklung. Sie stellen eine sehr attraktive Alternative zum Stand der Technik durch Nickelbasis-Superlegierungen dar. Besonders ihre hohen Schmelztemperaturen und ihre gute Verformbarkeit bei hohen Temperaturen entsprechen einem Eigenschaftsportfolio, welches für Hochtemperaturanwendungen notwendig ist. Trotz der außergewöhnlichen Merkmale, sind refraktärmetallbasierte Systeme unzureichend erforscht, besonders hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften wie beispielsweise der Korrosionsbeständigkeit, der Bildung und Zusammensetzung von Oxidschichten, der thermochemischen Stabilität.

Das Ziel dieser Arbeit liegt in der Entwicklung und Erweiterung einer thermodynamischen Datenbank, welche als unterstützendes Werkzeug für die Erforschung neuer V-Basislegierungen dient. Mithilfe der Software FactSage™ wurden in der Literatur publizierte Datensätze zu den binären und ternären Systemen der Elemente V, Si, B, Ti und Cr in einer gemeinsamen Datenbank zusammengeführt. Der Datensatz zu dem ternären System V-Ti-B ist grundlegend neu generiert worden. Mikrostrukturelle Analysen wie Röntgendiffraktometrie (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Differenzkalorimetrie (DSC) an acht V-Ti-B-Legierungen dienten der experimentellen Ermittlung der Phasenzusammensetzung und -anteile. Die Validierung des generierten Datensatzes erfolgte über den Abgleich der experimentell ermittelten mit den softwareseitig berechneten Ergebnissen.

Die Vorhersagegenauigkeit des Datensatzes liegt bei einer Abweichung von 0 % bis 14 % zwischen den berechneten und experimentell ermittelten Phasenanteilen. Im Bereich von 34 At.-% bis 40 At.-% Titan und 30 At.-% Bor liegt die Abweichung zwischen experimentellen und berechneten Ergebnissen mit einer Spanne von ca. 20 % bis 60 % deutlich höher. Die experimentell bestimmten Phasenanteile deuten auf eine Ungenauigkeit im berechneten Phasenübergang des $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}} + \text{TiB}$ und dem $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}} + \text{TiB} + \text{V}_3\text{B}_2$ Gebiets hin. Die berechneten Phasenübergänge zwischen dem dreiphasigen $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}} + \text{TiB} + \text{V}_3\text{B}_2$ und dem $\text{V}_3\text{B}_2 + \text{VB}$ Gebiet bzw. dem $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}} + \text{V}_3\text{B}_2$ Gebiet zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Die entwickelte V-Si-B-Ti-Cr-Datenbank ermöglicht es, die Phasendiagramme, -anteile und -zusammensetzungen aller binären und ternären Teilsysteme (mit Ausnahme des V-B-Cr- und B-Ti-Cr-Systems) dieser fünf Elemente zu berechnen. Die weitere Integration der Datensätze zu den fehlenden ternären Systemen würde die Möglichkeit bieten, die quaternären Systeme und das quinäre System vollständig zu berechnen und zu untersuchen.

Abstract

Refractory metals are increasingly becoming the focus of scientific research and development. They present a highly attractive alternative to the current state-of-the-art nickel-based superalloys. Their high melting temperatures and good formability at elevated temperatures align with the required properties for high-temperature applications. Despite their exceptional characteristics, refractory metal-based systems are inadequately explored, particularly regarding their chemical properties, such as corrosion resistance, the formation and composition of oxide layers, thermochemical stability, and similar aspects.

The objective of this study is the development and expansion of a thermodynamic database, intended as a supportive tool for the research of new vanadium-based alloys. Using the FactSage™ software, literature-published datasets for the binary and ternary systems of the elements V, Si, B, Ti, and Cr were consolidated into a unified database. The dataset for the ternary system V-Ti-B was fundamentally newly generated. Microstructural analyses, including X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and differential scanning calorimetry (DSC), were conducted on eight V-Ti-B alloys to experimentally determine the phase compositions and fractions. The validation of the generated dataset was carried out by comparing the experimentally determined results with those calculated by the software.

The prediction accuracy of the dataset exhibited a deviation range of 0% to 14% for the phase fractions. However, in the range of 34 at.% to 40 at.% titanium and 30 at.% boron, the deviation between experimental and calculated results was significantly higher, ranging from approximately 20% to 60%. The experimentally determined phase fractions indicate an inaccuracy in the calculated phase transition of the $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{bcc}} + \text{TiB}$ and the $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{bcc}} + \text{TiB} + \text{V}_3\text{B}_2$ regions. The calculated phase transitions between the three-phase $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{bcc}} + \text{TiB} + \text{V}_3\text{B}_2$ and the $\text{V}_3\text{B}_2 + \text{VB}$ region, as well as the $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{bcc}} + \text{V}_3\text{B}_2$ region, show good agreement with the experimental results.

The developed V-Si-B-Ti-Cr database enables the calculation of phase diagrams, compositions, and fractions for all binary and ternary subsystems (excluding the V-B-Cr and B-Ti-Cr systems) of these five elements. Further integration of the datasets for the missing ternary systems would allow for the comprehensive calculation and investigation of the quaternary and quinary systems.

1. Einleitung und Motivation

Seit den frühesten Zeiten der Menschheit hat die Werkstofftechnologie eine zentrale Rolle als Motor für Innovationen in allen Wirtschaftszweigen gespielt und sich als eine entscheidende Querschnittstechnologie erwiesen [1]. In der Luftfahrtindustrie sind neue Werkstoffe von entscheidender Bedeutung, um den wachsenden Herausforderungen des 21. Jahrhunderts wie dem steigenden Mobilitätsbedarf, dem begrenzten Zugang zu Rohstoffen und den verschärften Emissionsvorschriften gerecht zu werden [2, 3]. Der Luftverkehr trägt weltweit wesentlich zur Erhöhung von Treibhausgasemissionen sowie Lärm- und Luftqualitätsproblemen bei. Sowohl auf europäischer als auch auf internationaler Ebene werden ehrgeizige Klimaschutzziele verfolgt. Der Europäische Rat für Luft- und Raumfahrtforschung ACARE (Advisory Council for Aeronautics Research in Europe) hat in seiner Strategie "Flightpath 2050" das Ziel festgelegt, die Lärmemissionen von Verkehrsflugzeugen bis 2050 um 65 % und die Emissionen von Stickoxiden (NO_x) und Kohlendioxid (CO_2) um 90 % bzw. 75 % (im Vergleich zum Basisjahr 2000) zu reduzieren [4]. Die in der zusammenfassenden Strategie- und Innovationsagenda SRIA veröffentlichten Ziele sind äußerst anspruchsvoll und erfordern eine erhebliche Verbesserung der Kraftstoffeffizienz von Flugzeugen und Triebwerken, um sie zu erreichen [5].

Neben der Optimierung von Strukturen für geringeres Gewicht und höherer Tragfähigkeit sowie der Verbesserung des Strömungsdesigns der Tragflächen zur Reduzierung des Luftwiderstands (sogenannter "Drag") werden künftig vor allem effizientere Flugtriebwerke als entscheidend für die Erreichung der Klimaschutzziele angesehen [3]. Die Effizienz einer Gasturbine, gemessen am thermischen Wirkungsgrad, kann durch Erhöhung der Turbineneintrittstemperaturen gesteigert werden. Dies führt zu einem größeren Turbinendruckgefälle und somit zu einer erhöhten Leistung oder Schub der Turbine [2]. Derzeit werden in den Hochdruckbereichen von Turbinen hauptsächlich Nickelbasis-Superlegierungen eingesetzt, die aufgrund der hohen Temperaturen von bis zu 1400 °C eine aktive Kühlung erfordern. Diese Legierungen haben jedoch einen relativ niedrigen Schmelzpunkt, weshalb sie oberhalb von 1100 °C nur unter Verwendung von Kompressor-Luftströmen zur Kühlung sowie von Oxidations- und Wärmedämmschichten eingesetzt werden können [3]. Typischerweise bestehen solche Wärmedämmschichten aus einer metallischen Haftsicht wie MCrAlY ($\text{M} = \text{Ni}$ oder Co) und einer keramischen Außenschicht, häufig basierend auf Yttriumstabilisiertem Zirkoniumoxid (YSZ) [6]. Um das Metall aktiv zu kühlen, wird ein Teil des Luftstroms aus dem Kompressor durch Kühlkanäle geleitet, was die Oberflächentemperatur der

Turbinenschaufel auf 1100 °C senkt, aber den Wirkungsgrad der Turbine beeinträchtigt, da ein Teil des komprimierten Luftstroms nicht für den Vortrieb genutzt wird.

Eine weitere Steigerung der Verbrennungstemperatur bei Turbinen über 1150 °C erfordert unweigerlich die Entwicklung neuer Werkstoffkonzepte, die ein spezielles Eigenschaftsprofil aufweisen müssen. Dieses beinhaltet eine hohe Kriech- und Ermüdungsfestigkeit, Duktilität bei Raumtemperatur und Korrosionsbeständigkeit bei hohen Temperaturen. Für den Ersatz von Nickelbasis-Superlegierungen im Hochtemperaturbereich der Turbinen kommen potenziell nur einige wenige Werkstoffsysteme in Betracht. Bisher wurde jedoch noch kein Werkstoffsystem entwickelt, das allen erforderlichen Anforderungen gerecht wird. Die betrachteten Werkstoffsysteme umfassen Refraktärmetalle, intermetallische Phasen wie Nb- oder Mo-Silizide, Keramiken wie α -Al₂O₃ und Si₃N₄ sowie Kompositwerkstoffe wie faserverstärkte Keramiken (Ceramic Matrix Composites, CMC).

Keramiken sind durch ihre hohe chemische Beständigkeit bzw. Oxidations- und Kriechbeständigkeit, bei vergleichsweise geringer Dichte potenziell gut anwendbare Materialien. Ihre sehr geringe Duktilität und Kerbempfindlichkeit widerspricht allerdings den Anforderungskriterien, weshalb die Anwendung nur eingeschränkt möglich ist. In den Triebwerken der Airbus A320neo oder der Boeing 737max, werden beispielsweise faserverstärkte Keramiken wie C/SiC oder SiC/SiC verwendet. Diese weisen neben einer hohen Hochtemperaturkorrosionsresistenz auch eine erhöhte Bruchzähigkeit auf [7, 8]. Ein großer Nachteil der faserverstärkten Keramiken im Vergleich zu metallischen Werkstoffen ist die problematische Prozessfähigkeit bzgl. des Fügens und Verbindens von Bauteilen [9].

Das Ziel der Entwicklung von Hochtemperaturlegierungen auf Basis eines Refraktärmetalls besteht darin, ein Portfolio an Werkstoffeigenschaften abzudecken, das den allgemeinen Anforderungen für den Einsatz in Hochtemperaturanwendungen gerecht wird. Demnach sollen ein hoher Schmelzpunkt, eine hohe Festigkeit und eine hohe Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit bei einer geringen Dichte vorhanden sein. Es wird angestrebt eine Mikrostruktur und Zusammensetzung hinsichtlich der Phasen einer Legierung zu entwickeln, welche ausreichend Duktilität – idealerweise im Rahmen einer duktilen (krz) Matrix – gewährleistet und spröde intermetallische Phasen unterdrückt. Refraktärmetalle weisen bei einer vergleichbar hohen Festigkeit einen deutlich höheren Schmelzpunkt als konventionelle Metalle auf. Dies wurde bereits in Untersuchungen Molybdän-basierter Systeme nachgewiesen und gezeigt. Da erwartet wird, dass sich das Refraktär Vanadium ähnlich wie Molybdän verhält,

jedoch hierbei nur ca. zwei Drittel der Dichte besitzt ($10,22 \text{ g/cm}^3$ zu $6,9 \text{ g/cm}^3$), ist es eine äußerst attraktive Alternative für Hochtemperaturanwendungen.

In den bisher erforschten Systemen basierend auf Refraktärmetallen wurde bereits eine sehr geringe Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit dieser Systeme bestätigt. Zur Verbesserung der Korrosionseigenschaften, werden diesen Systemen meist Aluminium und Chrom zulegiert. Beide Elemente sind in der Lage durch die Reaktion mit Sauerstoff eine schützende Cr_2O_3 - bzw. eine Al_2O_3 -Schicht zu bilden [10, 11]. Des Weiteren kann der Oxidationswiderstand durch das Legieren mit Silizium weiter gesteigert werden. Es ist erwiesen, dass Silizium in geringen Mengen den Oxidationswiderstand durch SiO_2 -Schichten steigert sowie die Cr_2O_3 -Schicht durch SiO_2 -Keimzellen verbessert [12, 13]. Um die mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen zu unterstützen und gleichzeitig die Dichte der Legierungen positiv zu beeinflussen, wird diesen Systemen häufig Titan zulegiert.

Intermetallische Phasen, die auf Refraktärmetallen basieren, wie beispielsweise deren Silizide, weisen neben deren hohen Schmelzpunkten einen spröde-duktil-Übergang auf. Trotz dieser positiven Eigenschaften fehlt es ihnen jedoch an einem wirksamen Oxidationswiderstand [14-17]. So neigen einige Refraktärmetalle wie Nb dazu, voluminöse Oxide zu bilden, die zu Rissen in den Oberflächenschichten führen können. Andere Refraktärmetalle wie V reagieren mit Sauerstoff, um Oxide mit niedrigen Schmelzpunkten zu bilden, wie beispielsweise V_2O_5 , das bereits bei $690 \text{ }^\circ\text{C}$ schmilzt und keine schützenden Oxidschichten bilden kann [18]. Dennoch bieten Refraktärmetalle eine gute Alternative zum aktuellen Stand der Technik. Besonders Vanadium besitzt durch die geringe Dichte von $6,11 \text{ g/cm}^3$ im Vergleich zu einer Dichte von $8,19 \text{ g/cm}^3$ der Nickel-Legierungen ein interessantes Substitutionspotenzial. Es weist im Vergleich mit den Refraktären Molybdän oder Wolfram bei Raumtemperatur bessere mechanische Eigenschaften, wie bspw. die Bruchzähigkeit oder Umformbarkeit auf. Außerdem besitzt Vanadium mit $1910 \text{ }^\circ\text{C}$ eine höhere Schmelztemperatur als Nickel. Die Entwicklung von refraktärmetallbasierten Legierungen hat zum Ziel, das Eigenschaftsprofil dieser auf die Anwendung bei hohen Temperaturen anzupassen. Hierzu zählt besonders die Verbesserung der Oxidationseigenschaften, aber auch der mechanischen Eigenschaften.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, eine V-basierte Datenbank zu entwickeln, welche die Legierungsentwicklung unterstützt und eine kosteneffizientere Legierungsentwicklung ermöglicht. Zu diesem Zweck wurde, beginnend mit den binären V-Si-, V-B- und Si-B-Systemen sowie dem ternären V-Si-B-System eine thermodynamische Datenbank generiert. Bereits bei ähnlichen Systemen, welche auf das Refraktärmetall Molybdän basieren,

hat sich das Zulegieren von Titan als vorteilhaft gezeigt. Insbesondere werden durch Titan die Festigkeitseigenschaften, die Korrosionsbeständigkeit und die Hochtemperaturbeständigkeit bei gleichzeitig geringer Dichte positiv beeinflusst [19]. Ebenfalls ist von Chrom bekannt, dass es als Legierungselement die Verschleißfähigkeit, Hochtemperaturbeständigkeit und die Korrosionsbeständigkeit verbessert. Um eine Berechnungsgrundlage für die Erweiterung des Legierungssystems V-Si-B um die beiden Elemente Titan und Chrom zu schaffen, sind beide Elemente in die thermodynamische Datenbank integriert worden. Abbildung 1 zeigt schematisch den Ablauf der Datenbankerweiterung um Titan. Zur Simulation des V-Si-B-Ti-Systems mithilfe der generierten Datenbank, sind die drei ternären Teilsysteme V-Si-B, V-Ti-B und V-Si-Ti notwendig. Die Berechnung der ternären Systeme basiert auf thermodynamische Daten und Parameter der binären Teilsystemen. Die schematische Darstellung in Abbildung 1 verdeutlicht die Interaktion der Systeme untereinander, da es im Rahmen der binären Teilsysteme stets Überschneidungen gibt. So ist beispielsweise der binäre Datensatz zum V-B-System ebenfalls notwendig um das ternäre V-Ti-B-System zu berechnen und zu simulieren. Die beiden Datensätze zu den Teilsystemen V-Ti und Ti-B sind bereits erforscht, sodass in der Literatur thermodynamische Parameter zu diesen Systemen bereits publiziert sind. Im Rahmen dieser Arbeit sind diese Parameter in die V-Si-B-Datenbank implementiert worden. Zusätzlich sind die ternären thermodynamischen Parameter zum V-Ti-B-System entwickelt worden, sodass die Datenbank neben dem Ausgangssystem das V-Ti-B-System simulieren kann. Die Vorhersagegenauigkeit der Berechnungen ist mittels experimenteller Untersuchungen anhand von REM-Aufnahmen, XRD-Messungen und DSC-Messungen ermittelt worden. Die Integration des Elements Chrom in die Datenbank ist analog umgesetzt.

Im Rahmen der Entwicklung der V-basierten Datenbank wurden die benötigten Legierungen an der Otto-von-Guericke Universität Magdeburg gefertigt und am Forschungszentrum Jülich hinsichtlich ihrer Chemie (nominelle vs. reale Zusammensetzung), mechanischer Eigenschaften und Phasengleichgewichte untersucht. Der Schwerpunkt an der Universität Siegen liegt in der Generierung der thermodynamischen Datenbank und in der Bereitstellung berechneter Ergebnisse zum Abgleich mit den experimentell ermittelten chemischen Analysen und Phasendiagrammen.

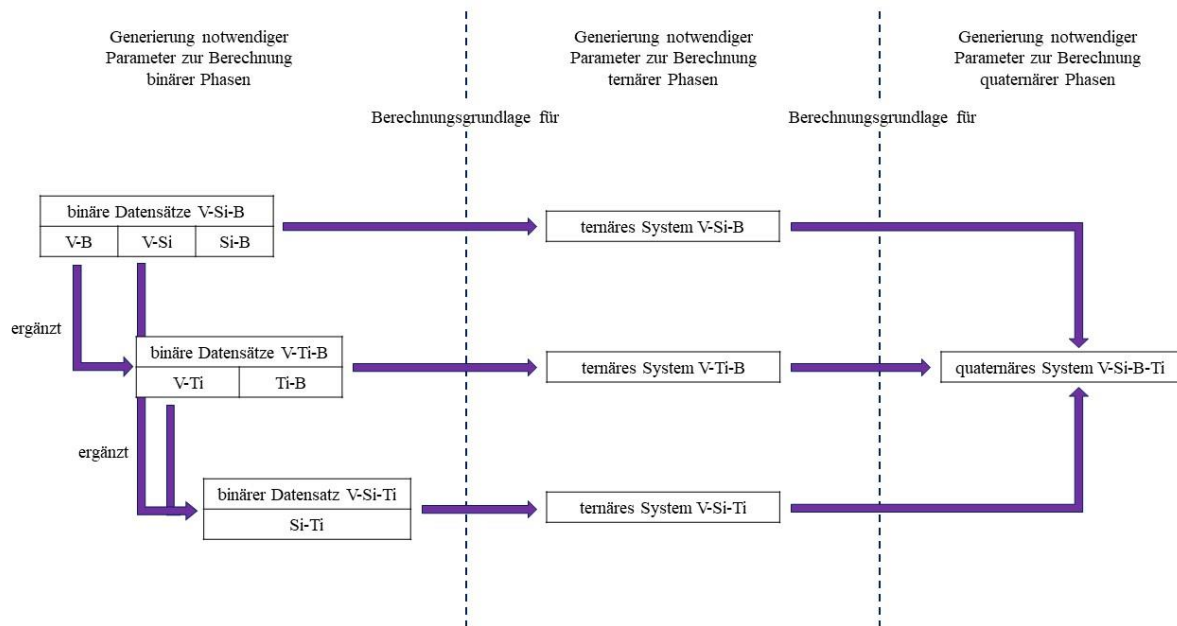


Abbildung 1: Schematische Darstellung zur Entwicklung einer thermodynamischen Datenbank zur Berechnung und Simulation eines Systems am Beispiel des quaternären Systems V-Si-B-Ti

Diese Arbeit ist folgendermaßen gegliedert:

Im Anschluss an die Einleitung und Motivation dieser Arbeit werden die Grundlagen der Thermodynamik und der verwendeten numerischen Methoden der thermodynamischen Modellierung erläutert. Dies dient dazu, dem Leser die notwendigen Grundlagen nahe zu bringen, sodass das Verständnis der präsentierten Ergebnisse erleichtert wird. Folgend auf die theoretischen Grundlagen, wird die Literatur präsentiert, welche den aktuellen Kenntnisstand der Forschung im Bereich der Entwicklung der notwendigen Datenbanken darstellt. Das Kapitel Werkstoffe und experimentelle Methoden dient der Erläuterung der verwendeten experimentellen Methoden zur Validierung und Charakterisierung des Vorhersagepotentials der erstellten V-Si-B-Ti-Cr-Datenbank und der untersuchten Legierungen. Des Weiteren werden die untersuchten Legierungen mit ihren nominellen und chemischen Zusammensetzungen präsentiert. Das Kapitel Ergebnisse und Diskussion ist so untergliedert, dass chronologisch zunächst die Generierung und Anpassung der thermodynamischen V-Si-B-Datenbank erläutert wird. Anschließend wird die Erweiterung der Datenbank um die Elemente Titan und Chrom vorgestellt. Hierzu werden alle bereits publizierten Datensätze der Teilsysteme, welche jede binäre und ternäre Kombination der enthaltenen Elemente V-Si-B-Ti-Cr repräsentieren, dargestellt. Da es zu dem Teilsystem V-Ti-B keine Publikation gibt, welche thermodynamische Parameter des Systems beinhaltet, wird auf die Generierung

des Datensatzes eingegangen. Abschließend wird die Validierung des Datensatzes dargestellt. Die Ergebnisse werden zusammenfassend bzgl. der gesamten Datenbank und all ihrer Systeme im Kapitel Zusammenfassende Diskussion kritisch betrachtet. Die Zusammenfassung und der Ausblick am Ende dieser Arbeit, dienen der abschließenden Erläuterung der hier vorgestellten Arbeit und bieten Raum für neue Überlegungen, die sich durch die Arbeit ergeben haben.

2. Grundlagen der Thermodynamik und numerische Methoden

In diesem Kapitel werden die thermodynamischen Grundlagen erläutert, welche zum Verständnis der Modellierung notwendig sind. Als Grundlage ist auf das Werk von Saunders und Miodownik [20] zu verweisen, welches einen tieferen Einblick in die Thematik der thermodynamischen Modellierung und dessen Grundlagen mithilfe der CALPHAD (CALculation of PHAse Diagrams) Methode ermöglicht. Des Weiteren sei auf die Literatur von Döring [21] verwiesen, welche die thermodynamischen Grundlagen näher erläutert und zum Verständnis der hier angewendeten Methodik beiträgt. Die Erläuterungen in diesem Kapitel sind angelehnt an die Publikation von Müller [22] und dienen der Vollständigkeit dieser Schrift.

2.1. Thermodynamische Zustandsfunktionen

Die Thermodynamik von heterogenen Systemen wird durch ihr Phasengleichgewicht beschrieben. Ein spezifischer Zustand in einem System mit mehreren Komponenten wird eindeutig durch die Konzentration der Bestandteile, die Temperatur und den Druck festgelegt. Diese Faktoren werden als Zustandsvariablen bezeichnet. Das Verhalten der Stabilität einer kondensierten Phase in thermodynamischem Kontext wird am besten durch die Gibbssche freie Enthalpie G als Funktion des Druckes p und der Temperatur T beschrieben:

$$G = f(p, T) \quad (2.1.1)$$

In einem System mit mehreren Komponenten wird außerdem die Stoffmenge n_i der jeweiligen Komponente i benötigt, um den thermodynamischen Zustand zu beschreiben. Demnach gilt:

$$G = f(p, T, n_i) \quad (2.1.2)$$

Die Stoffmenge n_i der jeweiligen Komponente errechnet sich mithilfe des Quotienten der Masse m_i und des Molgewichts M_i :

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad (2.1.3)$$

Folglich ist der Molenbruch x_i der verschiedenen Komponenten k über die Gesamtheit der Stoffmengen definiert als:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad (2.1.4)$$

Im Allgemeinen besteht die Möglichkeit, die Gibbssche freie Enthalpie in einem solchen System in Zusammenhang mit der inneren Energie U , der Entropie S sowie den Größen

Druck p , Volumen V und Temperatur T zu setzen (s. Gleichung (2.1.5)). Dabei können die ersten beiden Terme mithilfe des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik als Enthalpie H ausgedrückt werden und als Gibbs-Helmholtz-Gleichung wie folgt aufgestellt werden:

$$G = U + pV - TS = H - TS \quad (2.1.5)$$

Durch die Anwendung des vollständigen Differentials der Gibbsschen freien Enthalpie unter konstanten Temperaturen und Drücken ergibt sich das chemische Potenzial μ_i für die Komponente i :

$$dG_{p,T} = \sum_i \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right) = \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.1.6)$$

Des Weiteren gilt im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts, dass die partielle molare Gibbssche freie Enthalpie G mit dem chemischen Potenzial μ_i der Komponente i übereinstimmt:

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{p,T,j \neq i} \quad (2.1.7)$$

Die chemischen Potenziale μ_i stellen demnach intensive thermodynamische Eigenschaften ähnlich dem Druck oder der Temperatur dar. Das impliziert, dass die freie Enthalpie bei einer unveränderten Stoffmenge abnimmt, wenn das chemische Potenzial verringert wird. Das chemische Potenzial ist in den sogenannten Fundamentalgleichungen repräsentiert, welche den vollständigen Differentialen der inneren Energie, der Enthalpie bzw. der freien Energie F in Mischphasen entsprechen.

Im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts wird die Veränderung der Gibbsschen freien Enthalpie durch das Minimum der Zustandsfunktion repräsentiert ($dG = 0$). Somit ergibt sich gemäß Formel (2.1.6):

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (2.1.8)$$

Für ein binäres System bestehend aus den Elementen A und B sowie den Phasen α und β ergibt sich unter Verwendung der Gleichung (2.1.6) in Verbindung mit der Annahme einer generellen Erhaltung der Stoffmenge:

$$dn_A^\alpha = -dn_A^\beta \text{ bzw. } dn_B^\alpha = -dn_B^\beta \quad (2.1.9)$$

der Zusammenhang:

$$dG_{p,T} = (\mu_A^\alpha - \mu_A^\beta)dn_A + (\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta)dn_B = 0 \quad (2.1.10)$$

Aus Gleichung (2.1.10) ergibt sich die Gleichgewichtsbeziehung für die chemischen Potenziale wie folgt:

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \text{ bzw. } \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta \quad (2.1.11)$$

Um die Gibbssche freie Enthalpie von Mischphasen zu beschreiben, wird zunächst das chemische Potenzial in einem vereinfachten Szenario eines idealen Gasgemisches der Komponenten i betrachtet. Aus dieser Vereinfachung lässt sich die Zustandfunktion für kondensierte Mischphasen ableiten.

Bei idealen Gasgemischen wird die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potenzials μ_i durch die Partialdrücke p_i der Gaskomponenten i ausgedrückt. Hierbei wird vereinfacht ein Standarddruck von $p^0 = 0,1 \text{ MPa}$ bzw. 1 bar definiert. Das chemische Potenzial μ_i^0 der Komponente i bezieht sich ebenfalls auf diesen Standardzustand.

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p^0) + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right) \quad (2.1.12)$$

In realen Gasen werden die Interaktionen zwischen den Gasmolekülen nicht vernachlässigt. Hierbei wird anstelle des Partialdrucks die Fugazität f_i , welche einen korrigierten Druck darstellt, verwendet. Das chemische Potenzial μ_i^* entspricht dabei dem chemischen Potenzial bei der Standardfugazität f^* der Komponente i , die auf 1 bar festgelegt ist.

$$\mu_i(T, f) = \mu_i^*(T, f^* = 1) + RT \ln(f_i) \quad (2.1.13)$$

Für niedrige Drücke sind die Interaktionen zwischen den Gasmolekülen untereinander vernachlässigbar und die chemischen Potenziale stimmen sowohl im idealen als auch im realen Verhalten überein.

$$\mu_i^*(T, f^* = 1) \sim \mu_i^0(T, p^0) \quad (2.1.14)$$

Diese Annahme lässt sich ebenfalls auf Mischphasen übertragen. Folglich werden im Modell der idealen Lösung, ähnlich der Annahme bei idealen Gasgemischen, keine atomaren Interaktionen berücksichtigt. Die Partialdrücke in Gleichung (2.1.12) werden durch den Molenbruch reiner Stoffe $x_i = 1$ der Komponente i ersetzt. Somit kann eine entsprechende Gleichung folgendermaßen formuliert werden:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T, p^0 \text{ für } x_i = 1) + RT \ln(x_i) \quad (2.1.15)$$

In einer realitätsnahen Annahme nichtidealer Lösungen ersetzt die Aktivität a_i der Komponente i den Molenbruch. Der Zusammenhang zwischen beiden Größen ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (2.1.16)$$

Somit gilt für nichtideale Lösungen gemäß (2.1.15):

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i) + RT \ln(x_i) \quad (2.1.17)$$

Zusammengefasst ergibt sich für den idealen Anteil in Gleichung (2.1.17) folgende Darstellung:

$$\mu_i(T, p) = \mu_{i,ideal} + RT \ln(\gamma_i) \quad (2.1.18)$$

2.2. Thermodynamik idealer und regulärer fester Lösungen

In diesem Unterkapitel wird das statistische Modellsystem der Thermodynamik idealer und regulärer fester Lösungen beschrieben. Zur Erläuterung wird zunächst von einem binären System bestehend aus den Elementen A und B ausgegangen. Diese seien zufällig als Substitutionsatome in einem Kristallgitter verteilt. Die Verteilung der N_A - und N_B -Atome auf den jeweiligen Gitterplätzen kann statistisch verschiedenen Szenarien, deren Anzahl als Ω bezeichnet wird, zugeordnet werden:

$$\Omega = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (2.2.1)$$

Mithilfe der statistischen Verteilung und der Boltzmann-Verteilung kann die Eintrittswahrscheinlichkeit eines Zustands folgendermaßen berechnet werden:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (2.2.2)$$

In diesem Zusammenhang steht k_B für die sogenannte Boltzmann-Konstante, welche als $k_B = 1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ definiert ist. Unter Berücksichtigung der Stirlingschen Formel kann somit die Mischungsentropie und die quantitative Verteilung der Elemente A und B folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$S_{Mix} = -k_B \left[N_A \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right] \quad (2.2.3)$$

Wird die Teilchenzahl der Elemente A und B in Relation zur Loschmidt-Zahl N_L betrachtet, ergeben sich folgende Zusammenhänge:

$$\frac{N_A}{N_L} = x_A; \frac{N_B}{N_L} = x_B; k_B = \frac{R}{N_L} \quad (2.2.4)$$

Durch Einsetzen der Gleichung (2.2.4) in Gleichung (2.2.3) lässt sich die Mischungsentropie auf die Molenbrüche beziehen und vereinfacht sich wie folgt:

$$S_{Mix} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (2.2.5)$$

Unter Anwendung des *quasi-chemischen Modells* lässt sich die Mischungsenthalpie H_{Mix} aus den Bindungsenergien zwischen benachbarten Atomen im Kristallgitter herleiten. Anhand dieses Modells ergeben sich insgesamt drei Energiebeiträge:

- Einerseits Beiträge aneinandergrenzender, gleicher Atome AA und BB
- Andererseits die Beiträge aneinandergrenzender, verschiedener Atome AB

Repräsentiert werden diese Beiträge durch die jeweilige Enthalpie H_{AA} , H_{BB} und H_{AB} . Somit resultiert die Gesamtbindungsenthalpie H_M als Zusammensetzung der individuellen Beiträge und der Gesamtanzahl der Bindungen, mit N_{ij} bezeichnet, wobei $i = A, B$ und $j = A, B$ gilt.

$$H_M = N_{AA}H_{AA} + N_{BB}H_{BB} + N_{AB}H_{AB} \quad (2.2.6)$$

Unter der Annahme einer Proportionalität der Konzentration c und der Anzahl N_A an A -Atomen und einer, im Mittel auf z begrenzten Anzahl an Nachbaratomen, kann die Gesamtanzahl an atomaren Bindungen zwischen A -Atomen wie folgt vereinfacht dargestellt werden:

$$N_{AA} = \frac{1}{2} N_L z c^2 \quad (2.2.7)$$

Hierbei stellt z die Koordinationszahl dar und es gilt der Zusammenhang $N_A = N_L * c$. Die Gesamtanzahl der Bindungen für BB -Bindungen und AB -Bindungen können analog vereinfacht werden. Aus diesen Überlegungen ergibt sich für die Mischungsenthalpie eines binären Systems bestehend aus den Komponenten A und B folgende Gleichung:

$$H_{Mix} = \frac{1}{2} N_L z c^2 H_{AA} + \frac{1}{2} N_L z (1 - c)^2 H_{BB} + c(1 - c) N_L z H_0 \quad (2.2.8)$$

Die Austauschwechselwirkungsenthalpie $H_0 = H_{AB} - 1/2 (H_{AA} + H_{BB})$ beschreibt die Energie, welche gewonnen wird ($H_0 < 0$) oder aufgewendet werden muss ($H_0 > 0$) um zwei

AB -Bindungen aus je einer AA -Bindung und BB -Bindung herzustellen. Mithilfe der Austauschwechselwirkungsenthalpie kann die Gleichung (2.2.8) weiter vereinfacht werden. Zusätzlich kann die Konzentration c über den Zusammenhang $N_i/N_L = x_i$ als Molenbrüche x_A und x_B dargestellt werden:

$$H_{Mix} = \frac{1}{2} N_L Z (x_A^2 H_{AA} + x_B^2 H_{BB} + 2x_A x_B H_{AB} - x_A H_{AA} - x_B H_{BB}) \quad (2.2.9)$$

Eine weitere Vereinfachung wird durch den Zusammenhang $[x_A(x_A - 1) = -x_A x_B]$ gegeben:

$$H_{Mix} = \frac{1}{2} N_L Z (-x_A x_B H_{AA} - x_A x_B H_{BB} + 2x_A x_B H_{AB}) \quad (2.2.10)$$

Durch Einführung des Wechselwirkungsparameters $\omega = N_L H_0$ kann (2.2.10) zuletzt in folgender Form zusammengefasst werden:

$$H_{Mix} = x_A x_B Z N_L \left(H_{AB} - \frac{1}{2} (H_{AA} + H_{BB}) \right) = x_A x_B Z \omega \quad (2.2.11)$$

Die thermodynamische Relevanz des Wechselwirkungsparameters kann analog zur Austauschwechselwirkungsenthalpie erläutert werden. Ein negativer Wechselwirkungsparameter bedeutet, dass die Bindungsenthalpien verschiedenartiger Komponenten größer sind als die Bindungsenthalpien gleichartiger Komponenten. Dies begünstigt eine Durchmischung im System. Im umgekehrten Fall eines positiven Wechselwirkungsparameters wird demnach eine Entmischung begünstigt, da die Bindungsenthalpien gleicher Komponenten überwiegen. In einer idealen Lösung ist der Wechselwirkungsparameter $\omega = 0$. Folglich ist die Mischungsenthalpie $H_{Mix} = 0$ und leistet keinen Beitrag zur gesamten freien Mischungsenthalpie. Somit beeinflusst lediglich die Mischungsentropie die gesamte freie Mischungsenthalpie.

Ideale Lösung:

Bei einer idealen Lösung finden keine Wechselwirkungen zwischen den Atomen der verschiedenen Komponenten statt, weshalb für den Wechselwirkungsparameter $\omega = 0$ gilt. Somit errechnet sich die freie Mischungsenthalpie G_{Mix} mithilfe der Gleichungen (2.1.5) und (2.2.5) wie folgt:

$$G_{Mix} = H - TS = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (2.2.12)$$

Gemäß der Formulierung für die Potentiale der idealen Lösung (2.1.15) ergibt sich für die Komponente A folgender Ausdruck für die partielle molare freie Mischungsenthalpie:

$$\overline{\Delta G_A} = \Delta \mu_A = \mu_A - \mu_A^0 = RT(\ln x_A) \quad (2.2.13)$$

Zuletzt lässt sich diese Gleichung nach dem chemischen Potenzial der Komponente A und dem Modell der idealen Lösung umstellen und ergibt:

$$\mu_{A,ideal} = \mu_A^0 + RT(\ln x_A) \quad (2.2.14)$$

Reguläre Lösung:

In der realitätsnäheren Betrachtung einer Lösung, werden die Wechselwirkungsparameter nicht vernachlässigt, weshalb für den Term der Mischungsenthalpie $H_{Mix} \neq 0$ gilt. Somit kann der Term (2.2.11) in Gleichung (2.2.12) ebenfalls nicht vernachlässigt werden und es ergibt sich nach dem Modell der regulären Lösung folgender Ausdruck:

$$G_{Mix} = H - TS = x_A x_B z \omega + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (2.2.15)$$

Analog zur idealen Lösung kann die partielle molare freie Mischungsenthalpie ähnlich der Gleichung (2.2.13) ausgedrückt werden:

$$\overline{\Delta G_A} = \Delta \mu_A = \mu_A - \mu_A^0 = RT(\ln x_A) + x_A x_B z \omega + (1 - x_A) \frac{d(z(x_A - x_A^0)\omega)}{dx_A} \quad (2.2.16)$$

Unter Berücksichtigung des Zusammenhangs der Konzentration $x_A = (1 - x_B)$ ergibt sich:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT(\ln x_A) + z x_B^2 \omega \quad (2.2.17)$$

Der im Vergleich zur Gleichung (2.2.13) zusätzlich vorhandene Term wird als Überschussenthalpie ${}^{ex}H = z x_B^2 \omega$ definiert. Somit lässt sich die Gleichung vereinfacht darstellen als:

$$\mu_A = \mu_{A,ideal} + z x_B^2 \omega \quad (2.2.18)$$

Durch den in (2.1.18) hergeleiteten Ausdruck ergibt sich für die Komponente A mit ihrem Aktivitätskoeffizienten γ_A folgende Vereinfachung:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT(\ln x_A) + z x_B^2 \omega = \mu_{A,ideal} + RT(\ln \gamma_A) \quad (2.2.19)$$

Es gilt demnach ebenfalls:

$$z x_B^2 \omega = RT(\ln \gamma_A) \quad (2.2.20)$$

Durch Umstellen der Gleichung (2.2.20) gelten für die Aktivitätskoeffizienten γ_i der Komponenten A und B folgende Gleichungen:

$$\gamma_A = e^{\frac{zx_B^2\omega}{RT}}; \gamma_B = e^{\frac{zx_A^2\omega}{RT}} \quad (2.2.21)$$

Demnach ergibt sich das chemische Potenzial als mathematische Summe des idealen Anteils und eines zusätzlichen Enthalpieterms (2.2.19), welcher die nicht-idealen Wechselwirkungen zwischen den Atomen der Komponenten A und B als Überschussenthalpie einbezieht. Diese Wechselwirkung der Komponenten, untereinander oder miteinander, ist wiederum abhängig von der Aktivität a_i der Komponenten.

2.3. CALPHAD-Modellierung

Ein Phasendiagramm visualisiert den Zustand eines Systems im Gleichgewicht in Abhängigkeit von relevanten Zustandsvariablen (p, T) oder der Zusammensetzung. Experimentelle Studien spielen eine unverzichtbare Rolle bei der Erstellung dieser Diagramme, sind aber mit beträchtlichem Zeitaufwand und hohen Kosten verbunden, insbesondere bei komplexen, mehrkomponentigen Systemen. Darüber hinaus gestaltet sich die Erstellung von Phasendiagrammen unter extremen Bedingungen wie beispielsweise sehr hohe oder sehr niedrige Temperaturen entweder experimentell unmöglich oder erfordert erheblichen zusätzlichen Aufwand.

Theoretische Modelle, wie zum Beispiel die CALPHAD-Methode, bieten eine effiziente Lösung zur drastischen Reduzierung dieser Herausforderungen und Kosten. Sie ermöglichen die Berechnung und Erstellung von Phasendiagrammen sowie thermodynamischen Parametern aus nur wenigen experimentellen Daten.

Bei der CALPHAD-Methode wird die Gibbsche freie Enthalpie jeder auftretenden Phase durch ein temperaturabhängiges Polynom bezogen auf einen Referenzzustand (Standard Element Reference, kurz SER) beschrieben. Die Notwendigkeit zur Definition eines Referenzzustands ergibt sich aus der Tatsache, dass im Gegensatz zur Entropie, die Enthalpie bei 0 K keinen absoluten Wert hat. Der festgelegte Referenzzustand bezieht sich dabei auf 298,15 K und 10^5 Pa. Die Berechnung der freien Enthalpie eines reinen Elements i bezogen auf diesen Referenzzustand geschieht wie folgt:

$${}^0G_i(T) - {}^0H_i^{SER}(298,15K) = a + bT + cT \ln T + \sum d_n T^n \quad (2.3.1)$$

Analog ergibt sich für die Berechnung der freien Enthalpie einer stöchiometrischen Phase φ folgendes Polynom:

$$G^\varphi(T) - \sum_{i=1}^n x_i * H_i^{SER}(298,15K) = a + bT + cT \ln T + \sum d_n T^n \quad (2.3.2)$$

Die in Gleichung (2.3.2) dargestellten thermodynamischen Parameter a, b, c und d_n sind von der Scientific Group of Thermodynamics Europe (SGTE) bereitgestellt [23]. Die in diesem Datensatz vorhandenen Parameter gelten nur für die Modellierung reiner Elemente. Die Variable n ist der Menge der ganzen Zahlen $\mathbb{Z}$ zugeordnet und entspricht i. d. R. den Ziffern 2, 3, -1 und 7 oder -9 [24]. Darüber hinaus beschreiben die Koeffizienten für die Werte $n \geq 3$ die Wärmekapazität C_p über die Gleichung (2.3.3):

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right) \quad (2.3.3)$$

Die thermodynamischen Parameter werden aus experimentellen Messungen, wie beispielsweise der Kalorimetrie, abgeleitet, oder müssen insbesondere bei metastabilen Phasen mithilfe quantenmechanischer Methoden (ab initio) berechnet werden [25]. Die Berechnung des vorherrschenden thermodynamischen Gleichgewichts erfolgt durch die Minimierung der Gibbs-Polynome jeder Phase mittels eines iterativen Minimierungsalgorithmus, üblicherweise nach dem Newton-Raphson-Verfahren [26].

Alle thermodynamischen Parameter werden gemäß eines einheitlichen Formalismus in einer Datenbank erfasst. CALPHAD zeichnet sich unter anderem durch seine allgemeine Anwendbarkeit auf verschiedene Phasen und die Vereinheitlichung der mathematischen Beschreibung aus. Somit wird die Möglichkeit der systematischen Erschließung von Phasendiagrammen gegeben, beginnend bei reinen Elementen bis hin zu komplexeren Mehrkomponentensystemen, in einer Datenbank mit einheitlicher Struktur und Algorithmik. Die mathematische Darstellung der Gibbsschen freien Enthalpie G_φ jeder auftretenden Phase des Systems, unabhängig von ihrem Aggregatzustand oder ihrer chemischen Natur, erfolgt gemäß:

$$G^\varphi - H^{SER} = {}^{Ref}G^\varphi + {}^{Cf}G^\varphi + {}^{Ex}G^\varphi + {}^{Phy}G^\varphi \quad (2.3.4)$$

Der erste Term ${}^{Ref}G^\varphi$ der Gleichung entspricht der freien Enthalpie bei der Mischung reiner Elemente i im Referenzzustand SER:

$${}^{Ref}G^\varphi = \sum_i^n x_i * [{}^0G_i(T) - H_i^{SER}(298,15K)] \quad (2.3.5)$$

Weiter entspricht der zweite Term ${}^{Cfg}G^\varphi$ dem Beitrag der Konfigurationsentropie S_c zur freien Enthalpie in Abhängigkeit von den Komponentenkonzentrationen in der jeweiligen Phase φ . Dieser Zusammenhang ist in Gleichung (2.3.6) dargestellt.

$${}^{Cfg}G^\varphi = -TS_c = RT \sum_i^n x_i \ln x_i \quad (2.3.6)$$

Der dritte Term ${}^{Ex}G^\varphi$ dient der mathematischen Beschreibung nicht-idealer Wechselwirkungen zwischen den Komponenten und entspricht dementsprechend der Überschussenthalpie eines mehrkomponentigen Systems. Auf die Überschussenthalpie soll im späteren Verlauf dieser Arbeit in der Beschreibung von „*Ungeordneten festen Lösungen*“ näher eingegangen werden.

Der Anteil der physikalischen Phänomene eines Werkstoffs zur Gibbsschen freien Enthalpie, wie beispielsweise der Einfluss der magnetischen Eigenschaften ${}^{mag}G^\varphi$, wird in dem Term ${}^{Phy}G^\varphi$ beschrieben. Die Druckabhängigkeit der Gibbsschen freien Enthalpie spielt für metallurgische Fragestellungen für Temperaturbereiche des Gleichgewichtes zwischen festen und flüssigen Phasen eine untergeordnete Rolle. Magnetische Eigenschaften haben hingegen abhängig vom Element einen großen Einfluss auf die Gibbssche freie Enthalpie. Die mathematische Berechnung des magnetischen Beitrags ${}^{mag}G^\varphi$ wurde zunächst von Inden [27] entwickelt, von Hillert und Jarl [28] verfeinert und ist folgendermaßen formuliert:

$${}^{mag}G^\varphi = RTf(\tau) \ln(\beta(x) + 1) \quad (2.3.7)$$

In Formel (2.3.7) entspricht das Formelzeichen β dem durchschnittlichen magnetischen Moment je Mol. Das Symbol τ beschreibt das Verhältnis zwischen der Temperatur T und der Curie-Temperatur T_c . Gemäß Inden [27] wird die Funktion zur Berechnung von τ als Polynom der Temperatur angegeben.

Zur Berechnung der Gibbsschen freien Enthalpie reiner Phasen werden die Konfigurationsentropie ${}^{Cfg}G^\varphi$ und die Überschussenthalpie ${}^{Ex}G^\varphi$ in Gleichung (2.3.4) vernachlässigt. Es ergibt sich folgende Vereinfachung:

$$G^\varphi - H^{SER} = {}^{Ref}G^\varphi + {}^{Phy}G^\varphi \quad (2.3.8)$$

Die bereits erwähnte Datenbank der SGTE [23] beinhaltet die magnetischen Parameter und Erläuterungen der reinen Elemente. Diese werden zur Entwicklung neuer, standardisierter thermodynamischer Datenbanken verwendet und sind dafür unabdingbar.

2.3.1. Thermodynamische Modellierung von Lösungsphasen und Verbindungen

Lukas und Fries [26] zeigen in ihrem Werk verschiedene Modellierungsansätze für Lösungsphasen verschiedenster Komplexität. Hierzu zählen:

- das Modell der idealen Lösung,
- das Modell der regulären Lösung,
- das Untergittermodell.

Im Kontext einer idealen Lösung, bei der die Wechselwirkungen respektiver chemischer Bindungen zwischen den diversen Komponenten vernachlässigt werden, d.h. die Überschussenthalpie $^{Ex}G^\varphi$ in Gleichung (2.3.4) unberücksichtigt bleibt, lässt sich die Gibbssche freie Enthalpie wie nachfolgend konzeptualisieren und ausdrücken.

$$G^\varphi - H^{SER} = {}^{Ref}G^\varphi + {}^{Cf}G^\varphi + {}^{Phy}G^\varphi \quad (2.3.9)$$

$$G^\varphi - H^{SER} = \sum_i^n x_i * [{}^0G_i^\varphi(T) - H_i^{SER}] + RT * \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i + {}^{Phy}G^\varphi \quad (2.3.10)$$

Dieses Modell ist im Kontext der reinen Elemente anwendbar und findet ebenfalls bei der Modellierung eines idealen Gases Anwendung. Bei Legierungen hingegen sind mehrere Komponenten präsent, die sowohl in festen als auch in flüssigen Lösungen vorliegen können. In solch einem Szenario wird die Gibbs-Energie nicht nur durch die Temperatur T und den Druck p , sondern auch durch die Zusammensetzung der jeweiligen Phase beeinflusst, was auf die Art und Intensität der zugrundeliegenden Bindungsverhältnisse innerhalb jener Phase zurückzuführen ist. Die Vielzahl unterschiedlicher Bindungstypen (wie ionische, kovalente oder metallische Bindungen) unterstreicht, dass es keinesfalls nur ein einziges Modell zur Beschreibung der Gibbsschen freien Enthalpie geben kann. Vielmehr muss das ausgewählte Modell flexibel genug sein, um an das jeweilige System angepasst werden zu können.

2.3.2. Thermodynamische Modellierung einer regulären Lösungsphase

Die Überschussenthalpie $^{Ex}G^\varphi$ einer Lösungsphase bestehend aus mehreren Komponenten, welche die existenten nicht-idealen Interaktionen zwischen den einzelnen Elementen

repräsentiert, wird mathematisch mittels sogenannter Redlich-Kister-Muggianu-Polynome ausgedrückt. Diese repräsentieren das Produkt der Summation aller binären Interaktionen:

$${}^{Ex}G^\varphi = \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \sum_v {}^vL(T) * (x_i - x_j)^v \quad (2.3.11)$$

Hierbei fungiert ${}^vL$ als Parameter zur Beschreibung der Wechselwirkungen. Da Wechselwirkungen höherer Ordnung im Vergleich zu binären und ternären Wechselwirkungen vernachlässigbar gering sind, gilt für den Parameter v üblicherweise $v < 3$. Durch die Integration der Gibbsschen freien Enthalpie (2.3.10) mit einer Überschussenthalpie gemäß (2.3.11), ergibt sich eine Formulierung gemäß dem Modell der regulären Lösung:

$$\begin{aligned} G^\varphi - H^{SER} = & \sum_i x_i * [{}^0G_i(T) - H_i^{SER}] + RT \sum_i x_i \ln(x_i) \\ & + \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \sum_v {}^vL(T) * (x_i - x_j)^v \end{aligned} \quad (2.3.12)$$

Im Rahmen des Modells der regulären Lösung ist es möglich nicht nur die Schmelzphase, sondern auch ungeordnete feste Lösungen mit Gitterstrukturen wie kubisch-raumzentriert (krz), kubisch-flächenzentriert (kfz) oder hexagonal-dichtester Kugelpackung (hdp) zu charakterisieren. Im Gegensatz zu amorphen Phasen weisen kristalline Phasen eine Fernordnung auf, was bedeutet, dass sich die Atome im Gitter bevorzugt an bestimmten, definierten Positionen aufhalten. Ein prägnantes Beispiel hierfür sind intermetallische Phasen mit einer festgelegten Stöchiometrie, wie sie bei vielen TCP-Phasen (engl.: Topologically closed packed, TCP) vorzufinden sind. Im Falle fester Lösungen, die beispielsweise durch Fremdatome in ihrer Stöchiometrie variieren und Mischkristalle bilden, kann die Komplexität allerdings ansteigen. Auch hier können lokal Nahordnungen auftreten. Für geordnete feste Lösungen wie im Falle von intermetallischen Phasen oder interstitiellen Lösungen reicht das Modell der regulären Lösung jedoch nicht mehr aus. Das sogenannte Untergittermodell bietet in diesem Kontext eine physikalisch kohärente Beschreibung dieser Phasen.

2.3.3. Thermodynamische Modellierung mithilfe des Untergittermodells

Im Rahmen des Untergittermodells erfolgt die Modellierung der geordneten Kristallstruktur, also der existenten Gitterpositionen der jeweiligen Phase, mittels Untergittern, was einen deutlichen Unterschied zum Modell der regulären Lösung darstellt. Eine Lösungsphase φ , zusammengesetzt aus den beiden Komponenten A und B , die zwei distinkte Gitterplätze

innehaben, lässt sich gemäß des Untergittermodells in der nachstehenden Art und Weise darstellen:

$$(A, B)_u(A, B)_v \quad (2.3.13)$$

Die Indizes u und v entsprechen im Idealfall der Stöchiometrie einer Phase und geben somit die Anzahl der Gitterplätze wieder, welche von dem jeweiligen Element A bzw. B eingenommen werden. Die partielle Belegung einer Komponente i auf einem der spezifizierten Untergitter wird durch die Einführung der Belegungszahl y_i^s (engl.: site fraction) formalisiert, wobei folgende Bedingung gegeben ist:

$$y_i^s = \frac{N_i^s}{\sum_i N_i^s} \quad (2.3.14)$$

Hierbei repräsentiert N_i^s die Anzahl der Atome der Komponente i auf dem Untergitter s . Zusätzlich können für die gesamte Anzahl an Atomplätzen in den beiden Untergittern auch Leerstellen (va) in Betracht gezogen werden, was dazu führt, dass sich Gleichung (2.3.14) dementsprechend erweitert:

$$y_i^s = \frac{N_i^s}{N_{va}^s + \sum_i N_i^s} \quad (2.3.15)$$

Die Leerstellen auf dem Untergitter s werden mit N_{va}^s bezeichnet. Um die Besetzungszahl in einem direkten Verhältnis zum Molenbruch der Komponente i zu betrachten, wird die Besetzungszahl in ihrer Gesamtheit auf den Wert 1 normiert. Hierdurch ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\sum_i y_i^s = 1 \quad (2.3.16)$$

$$x_i = \frac{\sum_s N^s y_i^s}{\sum_s N^s (1 - y_{va}^s)} \quad (2.3.17)$$

Im Hinblick auf das oben erörterte binäre Untergittermodell in (2.3.13), welches die beiden Komponenten A und B umfasst, wird die Gibbssche freie Enthalpie einer Phase φ im Referenzzustand über die Definition von Endgliedern (engl.: End-Members) $A_u A_v$, $A_u B_v$, $B_u A_v$, $B_u B_v$ festgelegt. Diese resultieren aus den möglichen Kombinationen der Komponenten untereinander. Einige dieser Verbindungen können fiktiver Natur sein und besitzen individuelle Beiträge zur freien Enthalpie ${}^0G_{A:A}$, ${}^0G_{B:B}$, ${}^0G_{B:A}$, ${}^0G_{A:B}$, die zusammengekommen eine Referenzebene, wie sie in Abbildung 2 dargestellt ist, für die freie Enthalpie einer Phase konstituieren. Die Komponenten auf den diversen Untergittern werden im Index durch einen

Doppelpunkt kenntlich gemacht, wobei Komponenten, die sich im selben Untergitter befinden, durch ein Komma voneinander getrennt sind. Der gesamte Beitrag der reinen Komponenten der Phase φ lässt sich mathematisch anhand der betreffenden Endglieder wie folgt ausdrücken:

$${}^{Ref}G^\varphi = y'_A y''_A {}^0G_{A:A} + y'_A y''_B {}^0G_{A:B} + y'_B y''_A {}^0G_{B:A} + y'_B y''_B {}^0G_{B:B} \quad (2.3.18)$$

Hier wird der Exponent s mithilfe der Exponenten ' und '' ausgedrückt und bezeichnet jeweils das, von den Komponenten i besetzte, erste und zweite Untergitter.

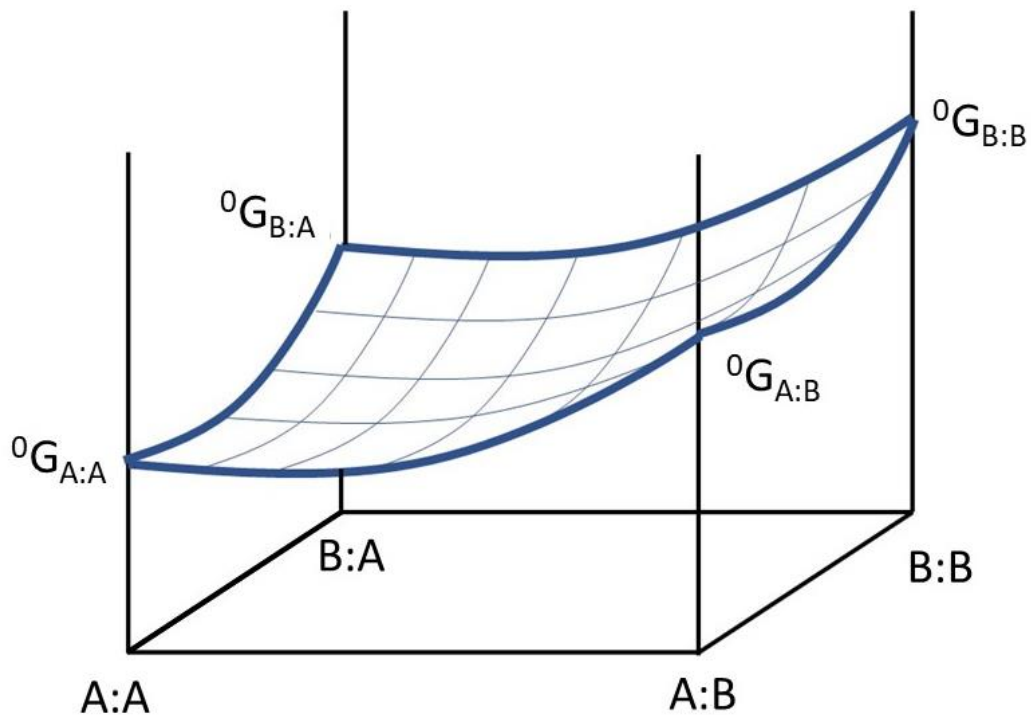


Abbildung 2: Referenzebene der Gibbsschen freien Enthalpie nach dem Untergittermodell (eigene Darstellung nach [20])

Die Konfigurationsentropie ${}^{cf}G^\varphi$ konzipiert sich unter der Prämisse einer statistischen Verteilung folgendermaßen:

$${}^{cf}G^\varphi = RT * [u(y'_A \ln y'_A + y'_B \ln y'_B) + v(y''_A \ln y''_A + y''_B \ln y''_B)] \quad (2.3.19)$$

Wie im vorherigen Teilkapitel erläutert, wird zur Beschreibung der Überschussenthalpie ein Redlich-Kister-Muggianu-Polynom verwendet. Dieses baut sich folgendermaßen auf:

$$\begin{aligned}
 {}^{Ex}G^\varphi = & y'_A y'_B y''_A \sum_{i=0}^{n_1} L_i^1 (y'_A - y'_B)^i + y'_A y'_B y''_B \sum_{i=0}^{n_2} L_i^2 (y'_A - y'_B)^i \\
 & + y'_A y''_A y''_B \sum_{i=0}^{n_3} L_i^3 (y''_A - y''_B)^i + y'_B y''_A y''_B \sum_{i=0}^{n_4} L_i^4 (y''_A - y''_B)^i \\
 & + y'_A y'_B y''_A y''_B L^5
 \end{aligned} \tag{2.3.20}$$

In diesem Zusammenhang wird der Wechselwirkungsparameter durch ein Polynom der Form $L_{i,j}^\varphi$ oder $L_{i,j,k}^\varphi = a + bT$ dargestellt, wobei a und b die thermodynamischen Parameter repräsentieren.

Durch Einsetzen der partiellen Anteile der Gibbsschen freien Enthalpie (2.3.18) – (2.3.20) in die Ausgangsbeschreibung (2.3.9) ergibt sich für die freie Gibbssche Enthalpie einer Phase φ bezogen auf dessen Referenzzustand folgender Term:

$$\begin{aligned}
 G^\varphi - H^{SER} = & {}^{Ref}G^\varphi + {}^{Cfg}G^\varphi + {}^{Ex}G^\varphi \\
 = & y'_A y''_A {}^0G_{A:A} + y'_A y''_B {}^0G_{A:B} + y'_B y''_A {}^0G_{B:A} + y'_B y''_B {}^0G_{B:B} \\
 & + RT[u(y'_A \ln y'_A + y'_B \ln y'_B) + v(y''_A \ln y''_A + y''_B \ln y''_B)] \\
 & + y'_A y'_B y''_A \sum_{i=0}^{n_1} L_i^1 (y'_A - y'_B)^i + y'_A y'_B y''_B \sum_{i=0}^{n_2} L_i^2 (y'_A - y'_B)^i \\
 & + y'_A y''_A y''_B \sum_{i=0}^{n_3} L_i^3 (y''_A - y''_B)^i + y'_B y''_A y''_B \sum_{i=0}^{n_4} L_i^4 (y''_A - y''_B)^i \\
 & + y'_A y'_B y''_A y''_B L^5
 \end{aligned} \tag{2.3.21}$$

Die Anzahl der verwendeten Untergitter ist bei dieser Art der Modellierung nicht auf zwei beschränkt. Somit können bei komplexeren Phasen bzw. Kristallstrukturen mehrere Untergitter zur Beschreibung verwendet werden. Ebenfalls können Wechselwirkungsparameter höherer Ordnung notwendig sein, um diese Phasen besser beschreiben zu können [26].

Da die CALPHAD Methode die thermodynamischen Berechnungen von binären Systemen auf höhere Systeme extrapoliert, ist es notwendig, alle binären und ternären Teilsysteme zu implementieren. Anhand der Gleichung (2.3.22) lässt sich die Menge an möglichen binären und ternären Teilsysteme berechnen.

$$\text{Anzahl an Teilsystemen} = \frac{N!}{r!(N-r)!} \tag{2.3.22}$$

Hierbei beschreibt N die Anzahl an Elementen im System und r die Art der Subsysteme, beispielsweise im Falle eines binären Systems als Zahlenwert $r = 2$.

2.4. Darstellungsmöglichkeiten von ternären Phasendiagrammen

Phasendiagramme sind wichtige Werkzeuge in der Materialwissenschaft, um die Phasenverhältnisse in Systemen mit verschiedenen Komponenten zu visualisieren. Es gibt verschiedene Darstellungsmöglichkeiten für ternäre Phasendiagramme, die unterschiedliche thermodynamische Aspekte der dargestellten Systeme betonen. In dieser Arbeit werden die Systeme in gleichseitigen Dreiecken dargestellt. Jede Ecke des Dreiecks entspricht der reinen Form (100 %) einer der drei Komponenten. Die Kanten des Dreiecks repräsentieren binäre und die Innenpunkte ternäre Legierungen. Die Möglichkeiten der Achsenbeschriftung ist in Abbildung 3 dargestellt. Abbildung 3 a) zeigt ein Phasendiagramm mit zwei beschrifteten Achsen auf denen die Konzentration der Elemente A und B aufgetragen sind. Die Konzentrationen werden anhand des Schnittpunktes paralleler Linien zur, dem Element gegenüberliegenden, Seite des Phasendiagramms und dem entsprechenden Zahlenwert auf der Achse dargestellt. In dieser Darstellung ergibt sich die Konzentration der Komponente C als restlicher Anteil der Legierung bis zu den vollen 100 %. Abbildung 3 b) zeigt eine Darstellungsmöglichkeit mit drei beschrifteten Achsen. Die Konzentration des jeweiligen Elements wird durch eine parallele Linie zwischen dem Legierungspunkt und der jeweiligen Achse des Elements dargestellt. Im Rahmen dieser Arbeit werden beide Darstellungsmöglichkeiten verwendet.

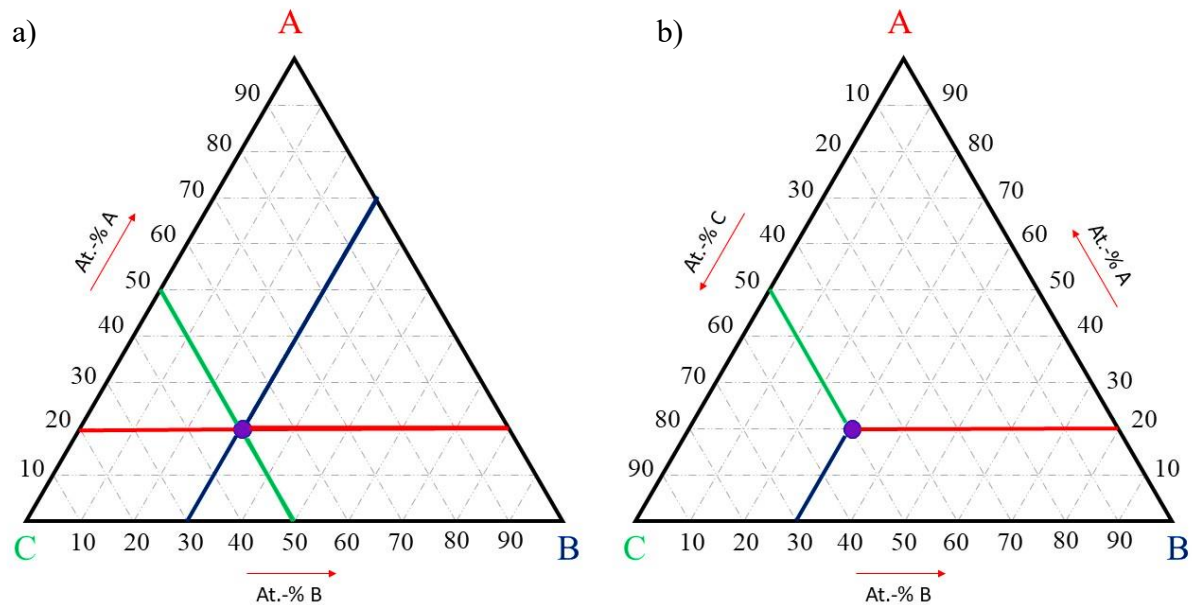


Abbildung 3: Verschiedene Darstellungsmöglichkeiten der Achsenbeschriftung eines Phasendiagramms mit der Konzentration auf a) zwei beschrifteten Achsen der Komponenten A und B und b) drei beschrifteten Achsen für alle Komponenten A, B und C

Bei diesen Darstellungen handelt es sich um isotherme Schnitte eines Legierungssystems. Diese eignen sich besonders gut um die Phasengleichgewichte bei spezifischen Temperaturen darzustellen. Des Weiteren werden zur Visualisierung von Schmelz- und Erstarrungsvorgängen der ternären Systeme Liquidusprojektionen verwendet. Diese stellen innerhalb eines ternären Diagramms die Temperaturen dar, bei denen die erste feste Phase aus der Schmelze erstarrt. Ähnlich wie bei den Phasendiagrammen, werden Liquidusprojektionen in einem gleichseitigen Dreieck dargestellt. Anstelle der Konzentrationen werden in das Dreieck zusätzliche Isothermen eingezeichnet, welche die Temperaturverteilung des Systems darstellen.

2.5. Numerische Minimierung der Gibbseenthalpie mittels ChemApp

ChemApp ist eine leistungsfähige Softwarebibliothek zur Berechnung chemischer Gleichgewichte mittels freier Enthalpie-Minimierung. Es ermöglicht die präzise Bestimmung der Zusammensetzung und Phasenverteilung in chemischen Systemen unter definierten Temperatur- und Druckbedingungen. ChemApp nutzt umfangreiche thermodynamische Datenbanken, um die thermodynamischen Eigenschaften der beteiligten Komponenten und Phasen zu modellieren. In der Materialwissenschaft wird ChemApp zur Entwicklung neuer Materialien und zur Vorhersage bzw. Simulation von Phasendiagrammen verwendet. Somit ermöglicht ChemApp die Validierung experimenteller Daten und unterstützt bei der

Verfeinerung bestehender thermodynamischer Daten. Die Integrationsmöglichkeiten in verschiedene Programmiersprachen und Softwareumgebungen ermöglicht eine flexible Anwendung und Anpassung an Forschungsanforderungen. Nachfolgend soll in kurzen Stichpunkten die Funktionsweise der ChemApp dargestellt werden und beschrieben werden:

- Systemdefinition: Der Benutzer definiert das chemische System, einschließlich aller beteiligten Spezies und Phasen sowie deren thermodynamischen Daten.
- Eingabeparameter: Bedingungen wie Temperatur, Druck und die Anfangszusammensetzung des Systems werden festgelegt.
- Datenbankzugriff: ChemApp greift auf thermodynamische Datenbanken zu, die die notwendigen Daten für die Berechnung enthalten.
- Berechnung der Gibbs-Energie: Die Software berechnet die freie Enthalpie für alle möglichen Phasen und Spezies im System.
- Minimierung der freien Enthalpie: ChemApp minimiert die gesamte freie Enthalpie des Systems durch iterative numerische Methoden.
- Gleichgewichtszusammensetzung: Die Software gibt die Gleichgewichtszusammensetzung des Systems aus, einschließlich der Konzentrationen der Spezies und Phasen.
- Ergebnisse und Analyse: Die Ergebnisse werden zur weiteren Analyse und Interpretation verwendet, wobei zusätzliche Berechnungen wie Aktivitätskoeffizienten und Reaktionsenthalpien möglich sind.

Durch die Bereitstellung präziser thermodynamischer Berechnungen und die Fähigkeit zur Integration in verschiedene Softwareumgebungen ist ChemApp ein effektives Werkzeug für die Analyse und Entwicklung verschiedenster Legierungssysteme. Es bildet das Kernmodul für thermodynamische Berechnungen innerhalb der Software FactSage™. Es wird verwendet, um das thermodynamische Gleichgewicht in komplexen chemischen Systemen zu berechnen, indem es die Gibbs-Energie minimiert. FactSage™ stellt dabei die Benutzeroberfläche, um die Nutzung von ChemApp Anwenderfreundlicher zu gestalten.

Eine Datenbank, welche für komplexe thermodynamische Berechnungen mittels ChemApp verwendet wird, hat folgenden Aufbau:

- Header: Der Header enthält allgemeine Informationen, welche den Datensatz definieren. Hierzu zählen Name, Version und gegebenenfalls Kommentare.
- Elementblöcke: Dieser Block definiert die Elemente im System. Jedes Element wird eindeutig gekennzeichnet und durch Informationen wie Atomgewicht ergänzt.

- Speziesblöcke: In diesem Teil des Datensatzes werden chemische Komponenten definiert. Jeder Block enthält den Namen der Komponente, das Molekulargewicht, dessen Phasen (Gas, flüssig, fest) und thermodynamische Daten (wie beispielsweise die Gibbs-Energie, Enthalpie, Entropie).
- Reaktionsdaten: Dieser Block enthält Daten zu chemischen Reaktionen, die die Beziehung zwischen verschiedenen Komponenten und ihre Gleichgewichtsbedingungen beschreiben.
- Phasendefinitionen: Diese Blöcke beschreiben die verschiedenen Phasen im System und deren Zusammensetzungen. Hierzu zählen der Name der Phase, das verwendete Phasenmodell (z.B. Mischphasen, ideale Lösung) und die Zusammensetzung der Phase im Bezug auf die Komponenten.
- Thermodynamische Daten: Der letzte Block enthält die thermodynamischen Daten für jede Komponente und Phase. Diese werden häufig in Form der Polynomkoeffizienten (s. Gleichung 2.3.2), welche zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften bei verschiedenen Temperaturen verwendet werden.

Ein Beispiel für den Aufbau einer Phase in einem ChemApp Datensatz ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Eingabe der Parameter erfolgt über das Interface der FactSage™ Software.

```

1  #Header
2  V-Si-B                                     #Name der Datenbank
3  3  6  0  3  3  2  3  3  16               #Definition Anzahl Elemente, Phasen, etc.
4
5  #Elementblock
6  V      Si      B                          #Elemente im System
7  50.9145  28.0855  10.8110                #Atomgewicht der elemente
8  6  1  2  3  4  5  6                      #Definition der Gleichungsparameter für Berechnung der Gibbs-Energie
9  6  1  2  3  4  5  6                      #Definition der Gleichungsparameter für L-Parameter
10
11 #Speziesblöcke                             #nicht enthalten
12 #Reaktionsdaten
13 #Phasenblock
14 LIQUID                                     #Name der Phase
15 RKMP                                     #Verwendetes Modell zur Berechnung
16 V                                         #Zusammensetzung der Phase
17 4  3  1.0  0.0  0.0                     #Definition der Phase (4: Modelldefinition, 3: Anzahl Elemente, 1V 0Si 0B)
18
19 #Thermodynamische Daten
20
21 #Definition der 1. Temperaturspanne für Gültigkeitsbereich der Parameter (273,15°C - 790°C)
22 790.0  12833.687  123.890501  -24.134  -3.098E-03  1.2175E-07  69460  #Parameter a-f
23 1  -5.19136E-22  7.0  #Zusatzparameter g mit Exponenten 7
24
25 #Definition der 1. Temperaturspanne für Gültigkeitsbereich der Parameter (790°C - 2183°C)
26 2183.0  12796.275  133.835541  -25.900  6.25E-5  -6.8E-07  0  #Parameter a-f
27 1  -5.19136E-22  7.0  #Zusatzparameter g mit Exponenten 7
28
29 #Definition der 1. Temperaturspanne für Gültigkeitsbereich der Parameter (2183°C - 4000°C)
30 4000.0  -19617.51  311.055983  -47.430  0.0  0.0  0.0  #Parameter a-f
31 1  0.0  0.0  #Zusatzparameter nicht vorhanden

```

Abbildung 4: Aufbau eines ChemApp-Datensatzes am Beispiel der V-Si-B-Datenbank und der Schmelzphase von Vanadium mit Erläuterungen

Das Kapitel "Grundlagen der Thermodynamik und numerische Methoden" behandelt die wesentlichen thermodynamischen Konzepte und die numerischen Methoden, die für die Simulation von Phasendiagrammen und thermodynamischen Prozessen notwendig sind. Es beginnt mit den thermodynamischen Zustandsfunktionen, die die Phasengleichgewichte in Systemen mit mehreren Komponenten durch die Gibbssche freie Enthalpie beschreiben. Dabei werden wichtige thermodynamische Begriffe und Gleichungen eingeführt, wie die chemischen Potenziale und die Bedingungen für das thermodynamische Gleichgewicht.

Das Kapitel behandelt weiter die Thermodynamik idealer und regulärer fester Lösungen und beschreibt deren statistische Simulation. Es wird gezeigt, wie die Mischungsentropie und Mischungsenthalpie in binären Systemen berechnet werden können. Die Bedeutung von Wechselwirkungsparametern und deren Auswirkungen auf die Stabilität von Mischungen wird erläutert.

Ein wesentlicher Teil des Kapitels widmet sich der CALPHAD-Modellierung (CALculation of PHase Diagrams), einer Methode zur Berechnung und Erstellung von Phasendiagrammen anhand weniger experimenteller Daten. Diese Methode nutzt temperaturabhängige Polynome, um die Gibbssche freie Enthalpie der Phasen zu beschreiben. Die CALPHAD-Methode ermöglicht die effiziente Berechnung von Phasendiagrammen auch für komplexe Mehrkomponentensysteme.

Abschließend werden numerische Methoden zur Minimierung der Gibbsenthalpie mittels Software wie ChemApp vorgestellt. ChemApp wird zur präzisen Bestimmung der Zusammensetzung und Phasenverteilung in chemischen Systemen verwendet und unterstützt die Entwicklung neuer Materialien und die Vorhersage von Phasendiagrammen. Das Kapitel beschreibt die Funktionsweise von ChemApp, den Aufbau von thermodynamischen Datenbanken und die Integration in Softwareumgebungen wie FactSage™.

3. Literaturkenntnisstand

Dieser Abschnitt verfolgt das Ziel, einen umfassenden Einblick in den aktuellen Stand der Forschung bezüglich Vanadiumlegierungen, deren konstitutionelle Simulation und ihrer inhärenten Charakteristika zu gewähren. Darüber hinaus wird eine Übersicht über beobachtete Mikrostrukturen, Phasenstabilitäten sowie allgemeine Herstellungsmethoden gegeben.

3.1. Konzeption der Legierung

Wie in der Einleitung bereits erläutert, verfolgt die Konzeption des Legierungssystems, basierend auf dem Refraktärmetall Vanadium, eine Effizienzsteigerung bei Hochtemperaturanwendungen wie beispielsweise in Gasturbinen. Angelehnt an das in der Forschung bekannte Refraktärmetall Molybdän wurde in einem ersten Schritt Molybdän durch Vanadium substituiert. Aufgrund der im Vergleich zu Molybdän deutlich geringeren Dichte des Vanadiums (ca. 6 g/cm^3 zu $10,22 \text{ g/cm}^3$) ist somit ebenfalls eine deutliche Verringerung der Masse eines identischen Bauteils zu erwarten [29, 30].

Molybdän-Basis Legierungen werden bereits seit den 90er Jahren aufgrund ihres hohen Schmelzpunktes und exzellenten Hochtemperaturkriechwiderstands erforscht [31-36]. Das häufig untersuchte Mo-Si-B-System bildet in der Mo-reichen Ecke Legierungen (s. Abbildung 5) bestehend aus der kubischraumzentrierten Phase - idealerweise als duktile Matrix - und den beiden intermetallischen Phasen Mo_3Si (A15) und Mo_5SiB_2 (T2), welche die Festigkeitseigenschaften verbessern sollen [37]. Diese Legierungen zeigen, basierend auf der eingestellten Mikrostruktur, ein ausgewogenes Verhältnis mechanischer Eigenschaften [38]. Obwohl die krz Phase maßgeblich für die Duktilität der Legierungen verantwortlich ist, führt ihr flüchtiges Oxidationsprodukt MoO_3 bei hohen Temperaturen zu einem schnellen Massenverlust und weist somit auf ein nachteiliges Oxidationsverhalten hin [39, 40]. Des Weiteren tritt bei mittleren Temperaturen ebenfalls eine katastrophale Oxidation ein, welche durch einen sehr starken Massenverlust gekennzeichnet ist [40]. Um die Oxidationsbeständigkeit der Mo-Si-B-Legierungen zu verbessern ohne die Duktilität dieser zu beeinträchtigen, sind gleichzeitig hohe Si- und B-Gehalte sowie ein erheblicher Anteil der krz Phase notwendig. Basierend auf den Kenntnissen der Phasenkonstellationen gegeben durch das ternäre Phasendiagramm des Mo-Si-B-Systems, kann abgeleitet werden, dass es unmöglich ist, dieser Anforderung gerecht zu werden. Abbildung 5 zeigt den isothermen Schnitt bei 1600°C der Mo-reichen Ecke des Mo-Si-B Phasendiagramms [37].

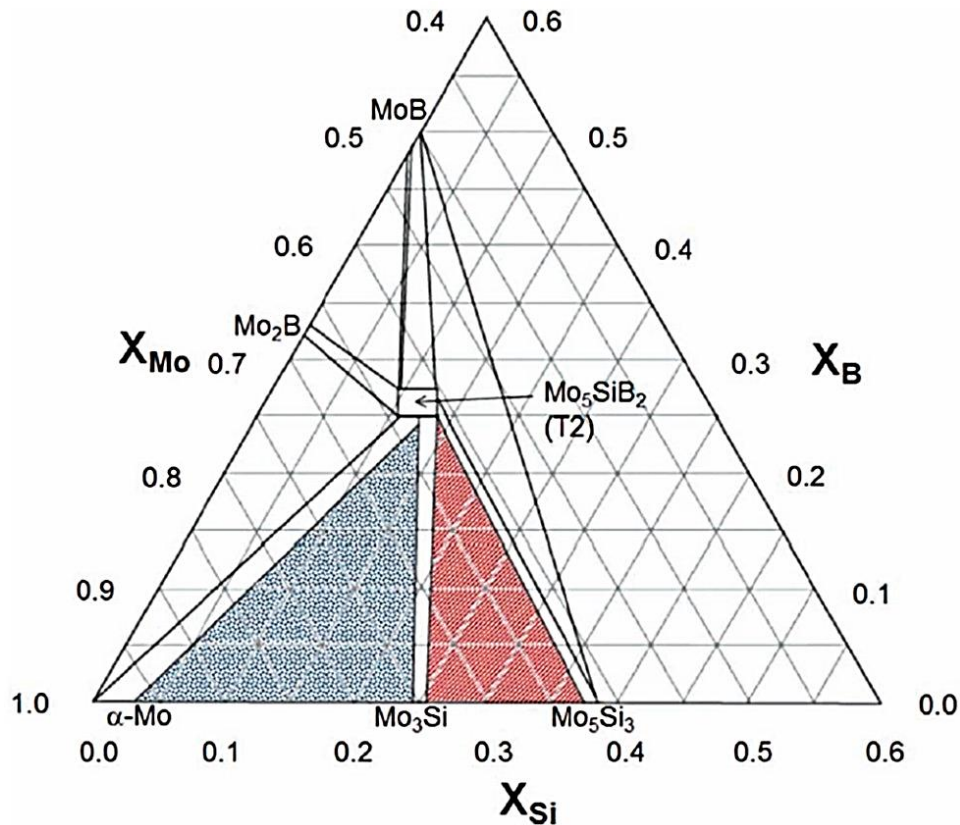


Abbildung 5: Phasendiagramm der Mo-reichen Ecke des Mo-Si-B-Systems [37] für 1600 °C

Bei erhöhtem Si-Gehalt der Legierungen besteht die Möglichkeit, dass ebenfalls eine erhöhte Menge der intermetallischen Phasen (Mo_3Si und T2) gebildet wird. Dies würde die Bruchzähigkeit negativ beeinträchtigen. Aus diesem Grund wurde bei den Mo-Si-B-Legierungen eine Erweiterung um ein weiteres Element in Erwägung gezogen, welches die chemische Zusammensetzung, die Phasenkonstellation und die Mikrostruktur positiv beeinflussen soll. Umfassende Bemühungen zur mikrostrukturellen Optimierung des Mo-Si-B-Systems und zahlreiche Experimente, bei denen verschiedene Legierungselemente ergänzt wurden, haben gezeigt, dass die Erweiterung des Systems durch das Element Titan einen erheblichen positiven Einfluss auf die bisher beobachteten Einschränkungen haben kann. Die Einbindung von Titan in die Legierung kann dazu beitragen, die Bildung der duktilen kubisch-raumzentrierten (krz) Phase zu fördern, selbst bei einem erhöhten Gehalt an Silizium. Die mikrostrukturelle Anpassung hat das Ziel, die mechanischen und physikalischen Eigenschaften der Legierung so zu verbessern, dass sie sowohl bei Raumtemperatur als auch bei hohen Temperaturen optimale Leistungen erbringt. Titan spielt hierbei eine entscheidende Rolle, da es die Entstehung und Stabilisierung der krc Phase unterstützt. Dies ist aufgrund der Duktilität dieser Phase besonders wichtig für Anwendungen, bei denen die Legierung mechanischen Belastungen bei Raumtemperatur standhalten muss.

Ein weiterer Vorteil der Zugabe von Titan ist die Verbesserung der Hochtemperaturstabilität und Oxidationsbeständigkeit der Legierung. Ein höherer Siliziumgehalt trägt zur Bildung von schützenden Oxidschichten bei, welche die Oberfläche der Legierung vor weiterem Oxidationsangriff schützen. Durch die Kombination von Titan und Silizium in der Legierung wird ein besseres Gleichgewicht zwischen mechanischen Eigenschaften und chemischer Stabilität erreicht. Dies führt zu einer Legierung, die sowohl eine hohe Bruchzähigkeit bei Raumtemperatur als auch eine ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen aufweist. Für eine vollständig eutektische Legierung mit einer Zusammensetzung von Mo_{27,2}-Si_{20,0}-Ti_{52,8} (At.-%), die aus dem Mischkristall Mo, Ti, Si und der (Ti,Mo)₅Si₃-Phase in einem fast 50:50 Volumenverhältnis besteht, wurde ein bemerkenswertes Oxidationsverhalten bei 800 °C festgestellt. Sie zeigt nicht das aus der Literatur bekannte katastrophale Oxidationsverhalten, welches bei untersuchten Mo-basierten Legierungen beobachtet wurde. Stattdessen wird die Bildung einer TiO₂/SiO₂-Oxidschicht beobachtet. Bei höheren Oxidationstemperaturen von 1100 °C und 1200 °C weisen beide Legierungen ein ähnliches Oxidationsverhalten auf, das durch die Bildung von TiO₂/SiO₂-Duplexschichten gekennzeichnet ist, die von einer äußeren TiO₂-Schicht bedeckt sind. Des Weiteren führt die Ergänzung von Titan zum Mo-Si-B-System zu einer signifikanten Verringerung der Dichte der Legierung. Titan besitzt eine Dichte von etwa 4,5 g/cm³, was im Vergleich zu Molybdän mit 10,2 g/cm³ deutlich geringer ist. Durch die Erweiterung um Titan im Mo-Si-B-System wird die Gesamtdichte des Systems reduziert. Diese Reduktion der Dichte kann insbesondere für Hochtemperaturanwendungen vorteilhaft sein, bei denen ein geringeres Gewicht bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung der mechanischen Festigkeit und Temperaturbeständigkeit von großer Bedeutung ist.

Die Ergänzung des Mo-Si-B-Systems um Titan ermöglicht somit eine signifikante mikrostrukturelle Optimierung. Diese Optimierung resultiert in Legierungen, die ein ausgewogenes Verhältnis von Bruchzähigkeit und Oxidationsbeständigkeit bieten und somit den Anforderungen anspruchsvoller Anwendungen gerecht werden. Die Forschungsergebnisse verdeutlichen, dass Titan ein unverzichtbarer Bestandteil für die Weiterentwicklung dieser Legierungssysteme ist, um ihre Leistungsfähigkeit unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen zu maximieren [41-45].

Ähnlich wie Titan, wirkt sich das Zulegieren von Chrom ebenfalls positiv auf die Oxidationseigenschaften von Legierungssystemen aus. Chrom ist bekannt für seine hohe Affinität zu Sauerstoff, was zur Bildung einer dichten und stabilen Cr₂O₃-Oxidschicht an der

Oberfläche führt. Diese Chromoxidschicht wirkt als Barriere gegen weitere Sauerstoffdiffusion und schützt somit die darunter liegenden Schichten vor weitergehender Oxidation. Zusätzlich kann das Chrom die Bildung von schützenden Siliziumdioxid (SiO_2)-Schichten fördern, die weiter zur Oxidationsbeständigkeit beitragen. Durch die Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit wird die Lebensdauer der Legierung unter hohen Temperaturbedingungen verlängert, was sie besonders geeignet für Anwendungen in aggressiven, oxidierenden Umgebungen macht.

Bei der Substitution des Basiselementes Molybdän durch Vanadium wird bei einer geringeren Dichte der gefertigten Legierungen ein ähnliches Verhalten erwartet. Dies hat eine deutlich geringere Masse bei identischen Bauteilen zufolge. Aus diesem Grund wurde sich bei der Konzeption verschiedener V-Legierungen sehr eng am bereits bekannten System Mo-Si-B orientiert. Des Weiteren bietet sich mit der Erweiterung des Systems um Chrom die Möglichkeit, die Korrosionseigenschaften des Legierungssystems ebenfalls positiv zu beeinflussen und somit eine Legierung zu konzipieren, die den komplexen Anforderungen in Hochtemperaturanwendungen stand halten kann.

Um die Konzeption der Legierungen mit thermodynamischen Berechnungen zu beschleunigen und nachhaltig positiv zu beeinflussen, wird eine thermodynamische Datenbank benötigt, welche die verwendeten Elemente beinhaltet. Die Zieldatenbank soll somit das System V-Si-B-Ti-Cr und alle Teilsysteme (binär, ternäre und quaternär) beinhalten. Da die CALPHAD-Methode, wie bereits in Kapitel „2. Grundlagen der Thermodynamik und numerische Methoden“ beschrieben, höherrangige Systeme aus den Teilsystemen extrapoliert, ist es notwendig, thermodynamische Parameter zu allen binären, ternären und quaternären Teilsystemen zu generieren. Zu diesem Zweck wurde im Rahmen dieser Arbeit der Literaturkenntnisstand zu den bereits untersuchten und den bereits erstellten thermodynamischen Datensätzen der benötigten Systeme umfassend ermittelt. Werkstoffsysteme, zu denen bereits generierte Datensätze existieren, müssen in einer Datenbank zusammengeführt und aneinander angepasst werden. In einem weiteren Schritt müssen fehlende Datensätze erstellt und validiert werden. In Abbildung 6 wird gezeigt, welche Systeme im Rahmen dieser Arbeit betrachtet werden müssen und wie der Kenntnisstand der dazu publizierten Literatur ist.

	* Literatur vorhanden ** Datensatz vorhanden					
quinär	V-Si-B-Ti-Cr					
quaternär	V-Si-B-Ti	V-B-Ti-Cr	V-Si-Ti-Cr	Si-B-Ti-Cr	V-Si-B-Cr	
ternär	V-Ti-B*	V-Si-Cr**	V-Ti-Cr**	Cr-Ti-Si**	Si-B-Cr**	
	V-Si-B**	V-Si-Ti**	V-B-Cr	Si-B-Ti**	B-Ti-Cr	
binär	V-B**	V-Cr**	Si-Ti**	B-Ti**	Ti-Cr**	
	V-Si**	V-Ti**	Si-B**	Si-Cr**	B-Cr**	

Abbildung 6: Stand der Literatur bezüglich der betrachteten Teilsysteme im Rahmen der Datengenerierung für die V-Si-B-Ti-Cr-Datenbank (grün: generierter Datensatz vorhanden, orange: Literatur vorhanden ohne thermodynamische Parameter, rot: keine Literatur vorhanden)

3.2. Kenntnisstand zur Modellierung der Systeme

3.2.1. Thermodynamische Daten der binären Systeme B-Si, V-Si, V-B und des V-Si-B-Systems

Zur thermodynamischen Beschreibung bzw. Simulation eines ternären Systems ist es zwingend notwendig, dessen binäre Teilsysteme zu generieren. Auf die Teilsysteme des Vanadium-basierten Systems V-Si-B wird detaillierter eingegangen, da sie Bestandteil von weiteren Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit waren und mit den daraus resultierenden Ergebnissen Anpassungen am ternären Datensatz vorgenommen werden konnten. In den weiteren Teilkapiteln bzgl. der Ergänzung der Datenbank wird auf die entsprechende Literatur hingewiesen.

Das binäre System B-Si

Dieses Legierungssystem wurde 1984 von Olesinski und Abbaschian [46] untersucht, die invarianten Reaktionen wurden zusammengefasst und ein Phasendiagramm vorgeschlagen. In Tabelle 1 sind die erforschten Daten dargestellt und die zugehörigen Reaktionstemperaturen aufgezeigt.

Tabelle 1: Invariante Reaktionen und Borgehalt sowie Reaktionstemperaturen im B-Si-System [46]

Reaktionen	Borgehalt in At.-%			Temperatur in °C
$L + B \rightleftharpoons SiB$	90,7	$97,0 \pm 0,4$	$95,9 \pm 0,4$	$2020,0 \pm 15$
$L + SiB_n \rightleftharpoons SiB_6$	65,3	94,0	85,7	$1850,0 \pm 15$
$L \rightleftharpoons Si + SiB_6$	8,0	3,0	85,7	$1385,0 \pm 15$
$Si + SiB_6 \rightleftharpoons SiB_3$	1,0	85,7	75,0	1270,0
$L \rightleftharpoons Si$		0,0		1414,0
$L \rightleftharpoons B$		100,0		2092,0

Als stabile Phasen des Systems haben sich neben der Schmelze, der reinen B-Phase mit einer beta-rhomboedrischen Kristallstruktur und der reinen Si-Phase mit einer Diamantstruktur, die Phasen SiB_3 , SiB_6 und SiB_n ergeben [46]. Die kristallographischen Daten der Phasen sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Kristallstrukturen der stabilen Phasen im B-Si-System [46]

Phase	Pearson Symbol	Raumgruppe
Si	cF8	$Fd\bar{3}m$
SiB_3	hR15	$R\bar{3}m$
SiB_6	oP280	$Pnnm$
SiB_n	hR12	$R\bar{3}m$
B	hR12	$R\bar{3}m$

Die experimentellen Daten dieser Arbeit wurden von Fries und Lukas [47] als Grundlage zur ersten Simulation eines Phasendiagramms des binären Systems genutzt und von Chen et al. [48] im Rahmen der Generierung eines Datensatzes des B-C-Si Systems optimiert. Das simulierte Phasendiagramm nach Chen et al. [48] ist in Abbildung 7 dargestellt.

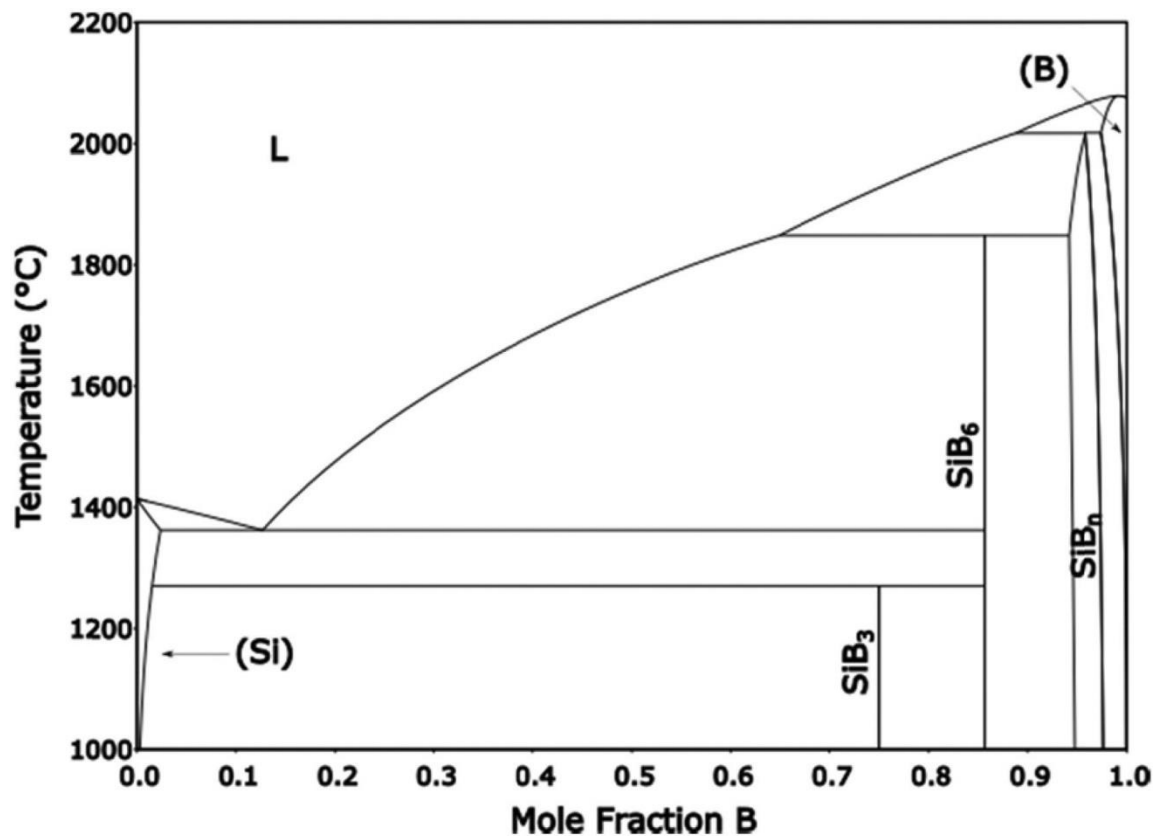


Abbildung 7: Phasendiagramm des Si-B-Systems nach Chen [48]

Das binäre System V-Si

Das V-Si-System wurde 1973/1974 von Kocherzhinskii et al. [49] untersucht. Im Rahmen dieser Studien entwickelte die Arbeitsgruppe Kocherzhinskii et al. erste Phasendiagramme des Systems. Zur Validierung der Daten und Phasengleichgewichte wurden die metallographischen Analysemethoden Differenz-Thermoanalysen (DTA) und Röntgendiffraktometrie (XRD) verwendet [49]. Die Löslichkeit von Silizium in Vanadium bei verschiedenen Temperaturen untersuchte Savitskii, und später passten Jorda und Müller [50] den Homogenitätsbereich der V₃Si-Phase an. Den stabilen Temperatur- und Konzentrationsbereich der V₆Si₅ Phase erforschten und protokollierten Storms und Myers [51]. Das V-Si-System wurde 1981 von Smith [52, 53] erneut kritisch untersucht und die vorhandene thermodynamische Datenbank an selbst durchgeführte Experimente angepasst. Die gesammelten thermodynamischen Daten dieses Systems wurden von Zhang et al. [54] basierend auf bereits publizierten Daten sowie

eigenständig generierten experimentellen Daten bewertet und zusammengefasst. Hierzu wurden die thermodynamische Stabilität der V_6Si_5 Phase und die Bildungsenthalpien der intermetallischen Phasen erneut untersucht und berechnet. Des Weiteren wurde die eutektische Temperatur auf der siliziumreichen Seite des Phasendiagramms mittels DTA bestimmt. Basierend auf den generierten Daten erstellten Zhang et al. [54] die thermodynamische Simulationsbasis des Systems. Die invarianten Reaktionen mit den zugehörigen Reaktionstemperaturen sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Invariante Reaktionen und Siliziumgehalt sowie Reaktionstemperaturen im V-Si-System nach Zhang et al. [54]

Reaktionen	Siliziumgehalt in At.-%			Temperatur in °C
$L + Si \rightleftharpoons VSi_2$	95,0	100,0	66,6	1393,0
$L \rightleftharpoons VSi_2$		66,6	66,6	1683,0
$L \rightleftharpoons VSi_2 + V_6Si_5$	57,6	66,6	45,4	1631,0
$L + V_5Si_3 \rightleftharpoons V_6Si_5$	56,2	37,5	45,4	1667,0
$L \rightleftharpoons V_5Si_3$		37,5	37,5	1987,0
$L \rightleftharpoons V_5Si_3 + V_3Si$	27,8	37,5	24,9	1914,0
$L \rightleftharpoons V_3Si$		25,0	25,0	1921,0
$L \rightleftharpoons V_3Si + V$	10,8	19,9	4,8	1837,0
$V_6Si_5 \rightleftharpoons V_5Si_3 + VSi_2$	45,4	37,5	66,6	459,0

Die kristallographischen Daten der stabilen, intermetallischen Phasen V_3Si , V_5Si_3 , V_6Si_5 , VSi_2 sowie der reinen Elemente wurden von Smith [53] protokolliert und sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4: Kristallstrukturen der stabilen Phasen im V-Si-System nach Smith [53]

Phase	Pearson Symbol	Raumgruppe
V	cI2	$Pm\bar{3}m$
V_3Si	cP8	$Pm\bar{3}n$
V_5Si_3	tI32	$I4/mcm$
V_6Si_5	oI44	$Imma$
VSi_2	hP9	$P6_222$
Si	cF8	$Fd\bar{3}m$

Abbildung 8 zeigt den im Rahmen der von Zhang et al. [54] etablierten Datensatz für die thermodynamische Simulation des V-Si-Systems und das daraus resultierende berechnete Phasendiagramm. Die Daten dieser Publikation bilden die Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit erstellten Datenbank.

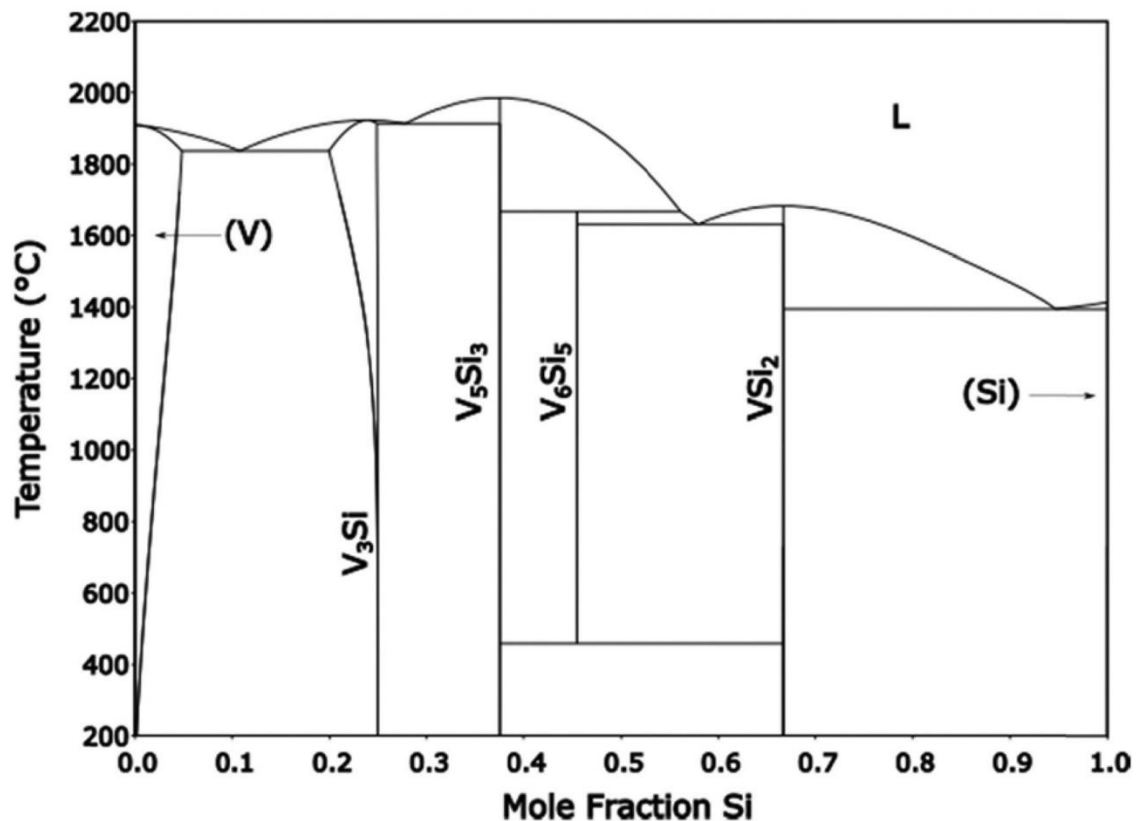


Abbildung 8: Phasendiagramm des V-Si-Systems nach Zhang [54]

Das binäre System V-B

Erste Untersuchungen zu den Phasengleichgewichten des dritten Teilsystems V-B wurden von Nowotny et al. [55] und Rudy und Windisch [56] durchgeführt. Beide Gruppen geben die intermetallischen Phasen V_3B_2 , VB, V_3B_4 und VB_2 als stabile Phasen des Systems im Gleichgewicht an. Allerdings schlugen Rudy und Windisch [56] basierend auf eigenen thermischen Analysen eine neue Soliduslinie für das System vor. Nach erneuter Untersuchung des Systems mittels XRD-Messungen bestätigten Spear und Gilles [57] die zuvor als stabil protokollierten Phasen und erweiterten diese um die beiden intermetallischen Phasen V_5B_6 und V_2B_3 . Bedingt durch eine Änderung der Gitterparameter ergab sich für die intermetallischen Phasen nur ein geringer Homogenitätsbereich [56, 57].

Die Löslichkeit von Bor in Vanadium sowie auch umgekehrt wurde als vernachlässigbar gering postuliert [55, 56, 58]. Spear et al. [59] fassten die invarianten Reaktionen des V-B-Systems zusammen und publizierten ein passendes Phasendiagramm des Systems. Das System wurde 2004 erneut von Nunes et al. [30] evaluiert und dabei postuliert, dass sich die V_5B_6 -Phase peritektisch bildet. Kurz darauf untersuchten Lima et al. [60] die invarianten

Reaktionen des Systems unter Berücksichtigung der Schmelze. Beiden Arbeiten [30, 60] sind folgende Modifikationen der bereits davor publizierten Untersuchungen zu entnehmen:

- $L \rightleftharpoons V + V_3B_2$ bei einem Borgehalt der Schmelze von 12 At.-%
- $L + VB \rightleftharpoons V_3B_2$ bei einem Borgehalt der Schmelze von 19 At.-%
- Die VB-Phase wird kongruent gebildet
- $L + V_3B_4 \rightleftharpoons V_5B_6$ V_6B_5 bildet sich peritektisch
- $L \rightleftharpoons VB + V_5B_6$ neue eutektische Reaktion vorgeschlagen
- $L \rightleftharpoons V_5B_6 + B$ bei einem Borgehalt der Schmelze von 95 At.-%

Die nach Pinto da Silva et al. [29] berechneten invarianten Reaktionen sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Invariante Reaktionen und Borgehalt sowie Reaktionstemperaturen im V-B-System [29]

Reaktionen	Borgehalt in der Schmelze in At.-%	Temperatur in °C
$L \rightleftharpoons V + V_3B_2$	11,3	1732,0
$L + VB \rightleftharpoons V_3B_2$	18,7	1905,0
$L \rightleftharpoons VB$	50,0	2585,0
$L \rightleftharpoons VB + V_5B_6$	54,5	2584,0
$L + V_3B_4 \rightleftharpoons V_5B_6$	51,5	2585,0
$L + V_2B_3 \rightleftharpoons V_3B_4$	53,1	2599,0
$L + VB_2 \rightleftharpoons V_2B_3$	53,6	2605,0
$L \rightleftharpoons VB_2$	66,7	2767,0
$L \rightleftharpoons VB_2 + B$	96,2	2037,0

Tabelle 6 zeigt die von Villars und Calvert [61] publizierten kristallographischen Daten der intermetallischen Phasen des V-B-Systems.

Tabelle 6: Kristallstrukturen der stabilen Phasen im V-B-System [61]

Phase	Pearson Symbol	Raumgruppe
V	cI2	$Pm\bar{3}m$
V_3B_2	tP10	$P4/mbm$
VB	oS8	$Cmcm$
V_5B_6	oS22	$Cmmm$
V_3B_4	oI14	$Immm$
V_2B_3	oS20	$Cmcm$
VB_2	hP3	$P6/mmm$
B	hR12	$R\bar{3}m$

Experimentelle Untersuchungen bezüglich der thermodynamischen Daten zur Bildungsenthalpie der Vanadiumboride wurden von Spear et al. [62] mittels

massenspektroskopischen Untersuchungen der Verdampfungsenthalpien im V-B-N-System durchgeführt. Topor und Kleppa [63] untersuchten die Bildungsenthalpien der Vanadiumboride zusätzlich mittels kalorimetrischen Messungen bei 1673,15 °C. Theoretische Studien zu der Bildungsenthalpie der Vanadiumboride wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt bzw. in der Open Quantum Materials Database (OQMD) zur Verfügung gestellt [64-69].

Basierend auf den bis 1981 durchgeführten und publizierten Untersuchungen erstellten Spear et al. [70] einen ersten thermodynamischen Datensatz zur Berechnung des V-B-Systems. Tojo et al. [67] passte die veröffentlichten thermodynamischen Parameter während der Generierung des Datensatzes des ternären Fe-V-B-Systems an, wobei die von Nunes et al. [30] und Lima et al. [60] gewonnenen Erkenntnisse nicht berücksichtigt wurden. Aus diesem Grund modifizierten Pinto da Silva et al. [29] den Datensatz bei der Simulation des V-Si-B-Systems erneut. Das im Rahmen der Modifikation berechnete Phasendiagramm ist in Abbildung 9 dargestellt.

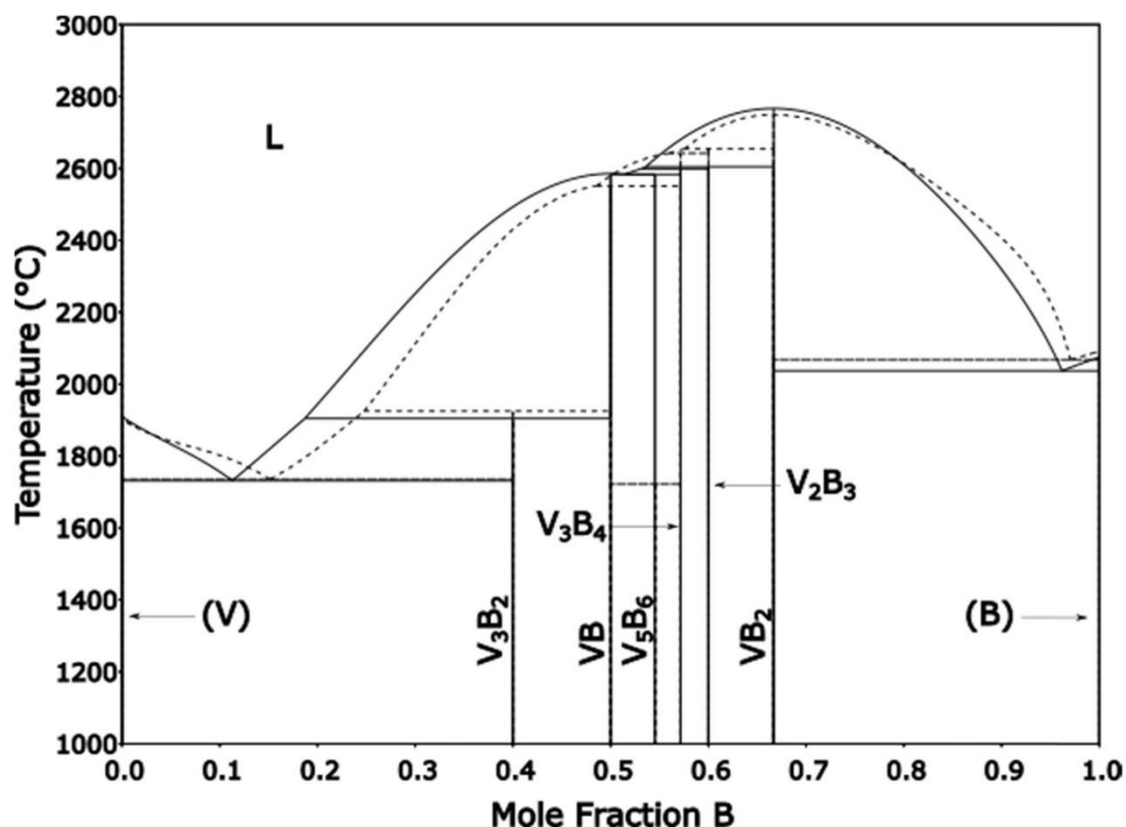


Abbildung 9: Phasendiagramm des V-B-Systems nach Pinto da Silva et al. [29] (durchgezogene Linie) im Vergleich zu Spear et al. [70] (gepunktete Linie)

Das ternäre System V-Si-B

Nowotny et al. [71] untersuchten bereits im Jahr 1956 die Stabilität der V_5Si_3 -Phase (T1 – W_5Si_3 -Typ) im ternären V-Si-B-System. Hierzu wurde die Phase mit Bor dotiert und zeigte bei weiteren Untersuchungen einen Wechsel in die $D8_8$ -Struktur (Mn_5Si_3 -Typ). Dabei wurden verschiedene Legierungen der Zusammensetzung $V_5Si_3 + 5 \text{ At.-% B}$ via Sinterverfahren und Lichtbogenschmelzen aus Pulvermitteln folgender Reinheitsgrade hergestellt:

- Vanadium (min. 99,86%)
- Silizium (min. 99,90%)
- Bor (versch. Reinheitsgrade von min. 83,00% und min. 96,35%).

In beiden Fällen bildete sich die $D8_8$ -Phase mit den Gitterparametern:

- $a = 7,19 \text{ \AA}$ und $c = 4,90 \text{ \AA}$.

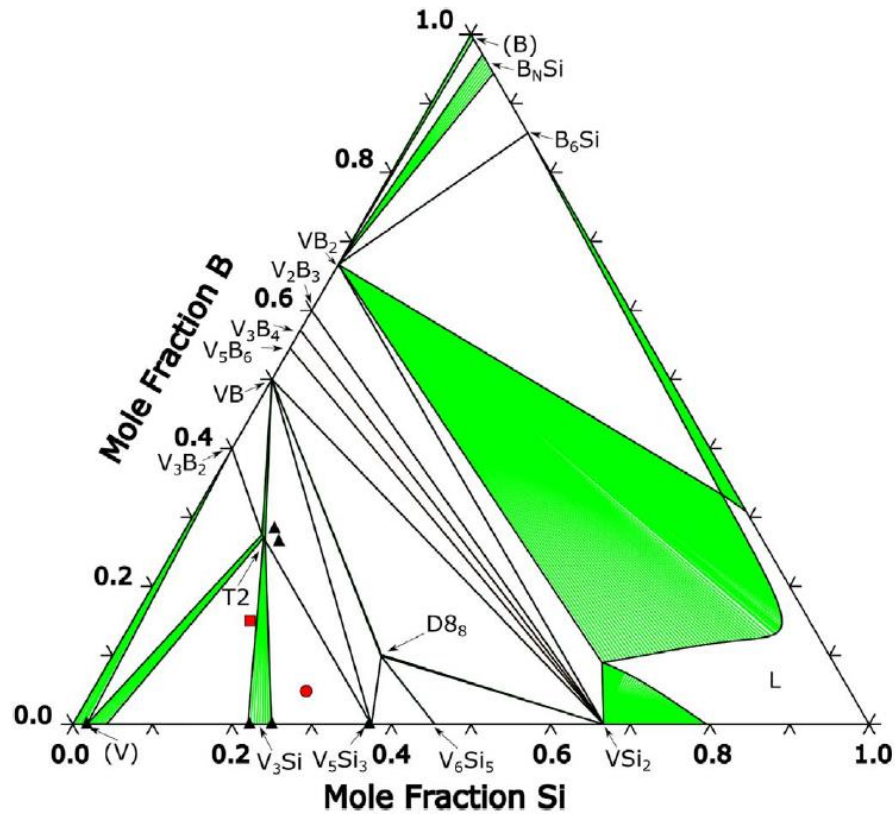
Kudielka et al. [72] untersuchten die Phasengleichgewichte im V-Si-B-System und publizierten einen isothermen Schnitt des Phasendiagramms bei 1450 °C . Nunes et al. [30] bestätigten die Phasenstabilität der ternären V_5SiB_2 -Phase (T2) und der $D8_8$ -Phase bei 1600 °C . Des Weiteren wurde eine vernachlässigbare Löslichkeit des Bors in den stabilen Siliziden des Systems (V_3Si , V_5Si_3 , V_6Si_5) und umgekehrt des Siliziums in den Boriden des Systems (V_3B_2 und VB) beobachtet. Die isothermen Untersuchungen bei 1600 °C und die von Lima [73] erstellte Liquidusprojektion bildeten die Grundlage der Modifikation durch Pinto da Silva et al. [29]. Ferner wurden zur Simulation der ternären Phasen T2 und $D8_8$ die Berechnungen von Colinet und Tedenac [74] bezüglich der Kristallstruktur verwendet. Die von Pinto da Silva et al. [29] berechneten invarianten Reaktionen sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Zusammensetzung der Schmelze und Temperaturen der invarianten Reaktionen des V-Si-B-Systems nach Pinto da Silva et al. [29]

Reaktionen	Zusammensetzung Schmelze in		Temperatur in °C
	At.-% B	At.-% Si	
$L + B \rightleftharpoons VB_2 + SiB_n$	87,4	8,8	1996,0
$L + VB \rightleftharpoons T2 + V_5B_3$	8,1	26,5	1882,0
$L \rightleftharpoons T2 + V_5Si_3 + V_3Si$	6,3	23,1	1848,0
$L + VB \rightleftharpoons V_3B_2 + T2$	14,0	5,9	1847,0
$L + SiB_n \rightleftharpoons VB_2 + SiB_6$	64,5	32,3	1834,0
$L + VB + V_5Si_3 \rightleftharpoons D8_8$	7,0	43,7	1796,0
$L \rightleftharpoons T2 + V_3Si + V_{Mk}$	7,3	6,6	1741,0
$L \rightleftharpoons T2 + V_{Mk} + V_3B_2$	10,4	2,6	1729,0
$L + V_5Si_3 \rightleftharpoons D8_8 + V_6Si_5$	2,5	54,2	1646,0
$L + V_2B_3 \rightleftharpoons VSi_2 + V_3B_4$	7,8	56,9	1613,0
$L \rightleftharpoons D8_8 + V_6Si_5 + VSi_2$	2,5	55,9	1611,5
$L + V_3B_4 \rightleftharpoons V_5B_6 + VSi_2$	7,4	56,1	1611,1
$L + V_2B_3 \rightleftharpoons VB_2 + VSi_2$	8,8	59,9	1608,0
$L \rightleftharpoons VB + D8_8 + VSi_2$	6,2	54,9	1604,0
$L \rightleftharpoons Si + VB_2 + VSi_2$	5,0	85,5	1374,0
$L \rightleftharpoons VB_2 + B$	13,1	86,5	1361,0

Zur Erstellung des thermodynamischen Datensatzes wurde die Schmelze als RKMP bestehend aus den einzelnen Elementen V, Si und B generiert. Die intermetallischen Phasen V_5Si_3 , V_6Si_5 , VSi_2 , V_5B_3 , V_3B_2 , VB , V_5B_6 , V_3B_4 , V_2B_3 , VB_2 , SiB_3 und SiB_6 wurden als stöchiometrische Phasen implementiert. Als Referenzzustände der Elemente galten hierbei die krz Struktur für Vanadium, die Diamantstruktur für Silizium und die beta-rhomboedrische Struktur für Bor. Zur thermodynamischen Berechnung des krz Vanadium-Mischkristalls, der V_3Si -Phase, der SiB_n -Phase, der $D8_8$ -Phase und der T2-Phase wurde das Untergittermodell mit 2 bis 3 Untergitterstrukturen verwendet. Als Grundlage zur Berechnung der T2-Phase nutzten Pinto da Silva et al. [29] den Datensatz aus dem Mo-Si-B-System nach Yang und Chang [75] und dem Nb-Si-B-System nach Sun et al. [76]. Für die $D8_8$ -Phase wurden ebenfalls die thermodynamischen Parameter nach Sun et al. [76] verwendet. Das Ergebnis des thermodynamisch berechneten Phasendiagramms und der Liquidusprojektion ist in Abbildung 10 dargestellt [29].

(a)



(b)

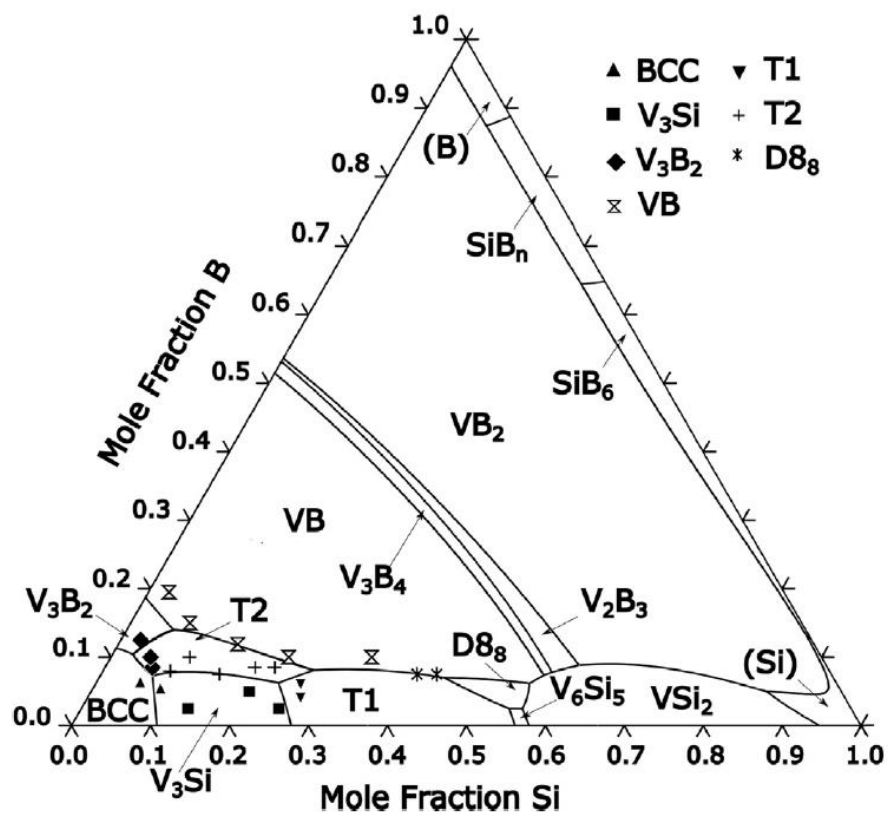


Abbildung 10: Berechneter isothermer Schnitt (a) des V-Si-B Systems bei 1600 °C und die Liquidusprojektion (b) des V-Si-B-Systems nach Pinto da Silva et al. [29]

3.2.2. Thermodynamische Daten zu Ti-Systemen zur Ergänzung des V-basierten Datensatzes

Zur Ergänzung des Datensatzes um das Element Ti ist es notwendig alle binären Teilsysteme des V-Si-B-Ti-Systems sowie die ternären Teilsysteme V-Ti-B, V-Si-Ti und Si-Ti-B zu generieren.

Das binäre System V-Ti

Dieses System wurde von Murray [77] hinsichtlich der Löslichkeiten der Elemente untersucht. Das vorgeschlagene Phasendiagramm zeigt neben der Schmelze, dass die hexagonal-dichtest gepackte (hdp) α -Phase bei Temperaturen unter 881 °C stabil ist und oberhalb die krz β -Phase stabil wird. Rubtsov et al. [78] untersuchten die Aktivität von V in der krz Phase mit einem Vanadiumgehalt von 10 bis 20 Gew.-% bei 750 °C, 800 °C und 850 °C. Da die Autoren selbst die Daten jedoch nur als Annäherungen beschrieben, wurden diese für die weiteren Untersuchungen und Modifikationen des Systems nicht berücksichtigt. Basierend auf den Erstarrungsdaten nach Rudy [79], der experimentellen Bestimmung der Phasengrenzen der hdp Phase nach Adenstedt et al. [80] und Molokanov et al. [81] sowie der experimentellen Daten zu Phasengrenzen der krz Phase nach Ermanis et al. [82], wurde von Ghosh [83] ein thermodynamischer Datensatz des binären Systems erstellt. Abbildung 11 zeigt das im Rahmen seiner Arbeit berechnete Phasendiagramm des binären V-Ti-Systems.

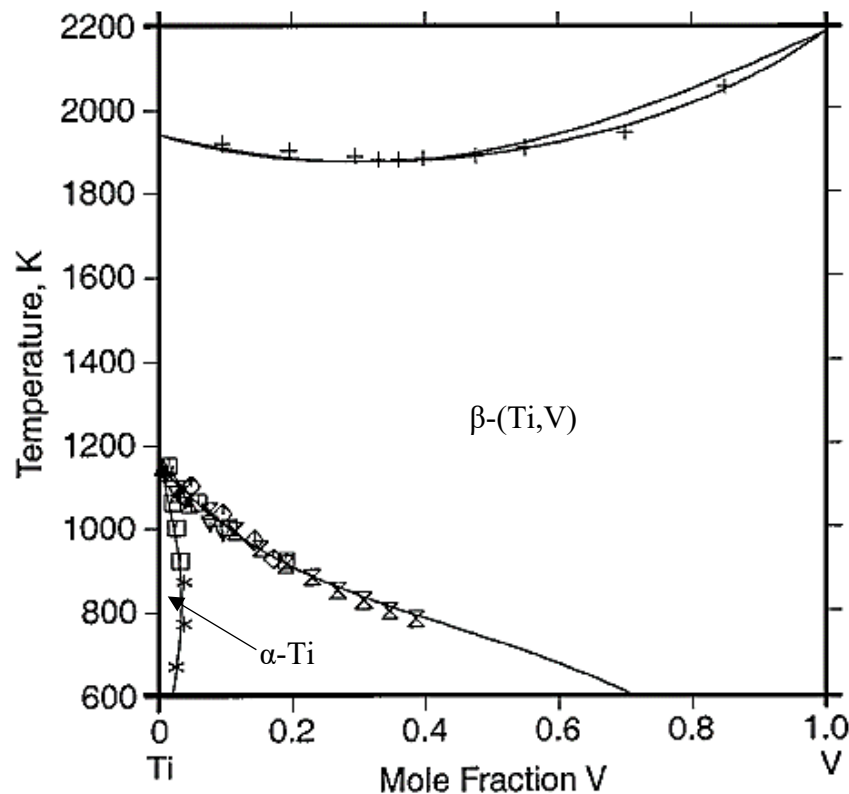


Abbildung 11: Phasendiagramm des V-Ti-Systems nach Ghosh [83] verglichen mit experimentellen Daten aus der Literatur

Das binäre System Ti-B

Das Teilsystem Ti-B wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen bereits sehr früh studiert. Die Arbeitsgruppen Kaufmann et al. [84] und Murray et al. [85] verwendeten jedoch veraltete Gibbssche freie Enthalpien der reinen Elemente, weshalb die generierten Ergebnisse für weitere Anpassungen und Modifikationen nicht verwendet wurden. Des Weiteren wurde das System von Bätzner et al. [86] und Ma et al. [87] untersucht und die thermodynamischen Daten optimiert. Basierend auf den experimentellen Ergebnissen aus [86, 87] und der SGTE-Datenbank (Scientific Group Thermodata Europe) nach Dinsdale [23] generierten Witusiewicz et al. [88] den binären Datensatz zum Ti-B-System. Bätzner [86] nimmt im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen die beiden intermetallischen Phasen TiB und TiB₂ als stöchiometrisch ideal verteilt an. Bezüglich der TiB-Phase zeigte Fenish [89] bereits, dass ein Homogenitätsbereich von 49-50 At.-% B gilt. Ebenso war bereits für die TiB₂-Phase ein Homogenitätsbereich von 65,2-67,6 At.-% bekannt [90, 91]. Aufgrund der Diskrepanzen im Rahmen der Simulation des binären Systems in [87] bezüglich der genannten Phasen, untersuchten Witusiewicz et al. [92] das System erneut und etablierten, basierend auf den

Datensatz von Ma et al. [93], einen neuen thermodynamischen Datensatz zum Ti-B-System. Das mit diesem Datensatz berechnete Phasendiagramm ist in Abbildung 12 dargestellt.

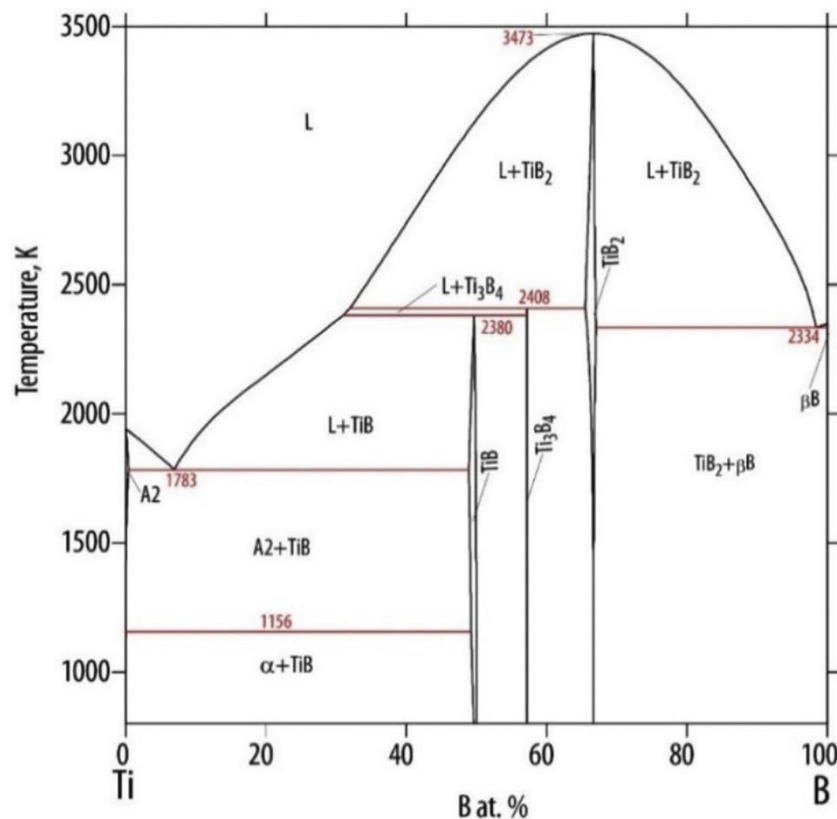


Abbildung 12: Phasendiagramm des Ti-B-Systems nach Witusiewicz [92]

Das binäre System Si-Ti

Das letzte binäre System Si-Ti wurde von Murray et al. [85] im Rahmen einer kritischen Literaturrecherche überarbeitet und zusammengefasst. Die ersten publizierten Arbeiten bezüglich des Si-Ti-Systems wurden von Hansen et al. [94] und Svenchikov et al. [95] durchgeführt. Anhand der Ergebnisse von XRD- und thermoanalytischen Messungen beobachteten beide Arbeitsgruppen neben den bereits bekannten Siliziden Ti_5Si_3 , TiSi und TiSi_2 zwei weitere Silizide mit der Stöchiometrie Ti_3Si und Ti_5Si_4 . Basierend auf den generierten Ergebnissen und von Roßteutscher und Schubert [96], Schob et al. [97], Nickl und Sprenger [98] und Wakelkamp [99] untersuchten Phasengrenzen und thermodynamischen Daten des Systems, wurde von Seifert et al. [100] ein modifizierter Datensatz publiziert. Das im Rahmen dieser Arbeit berechnete Phasendiagramm ist in Abbildung 13 dargestellt.

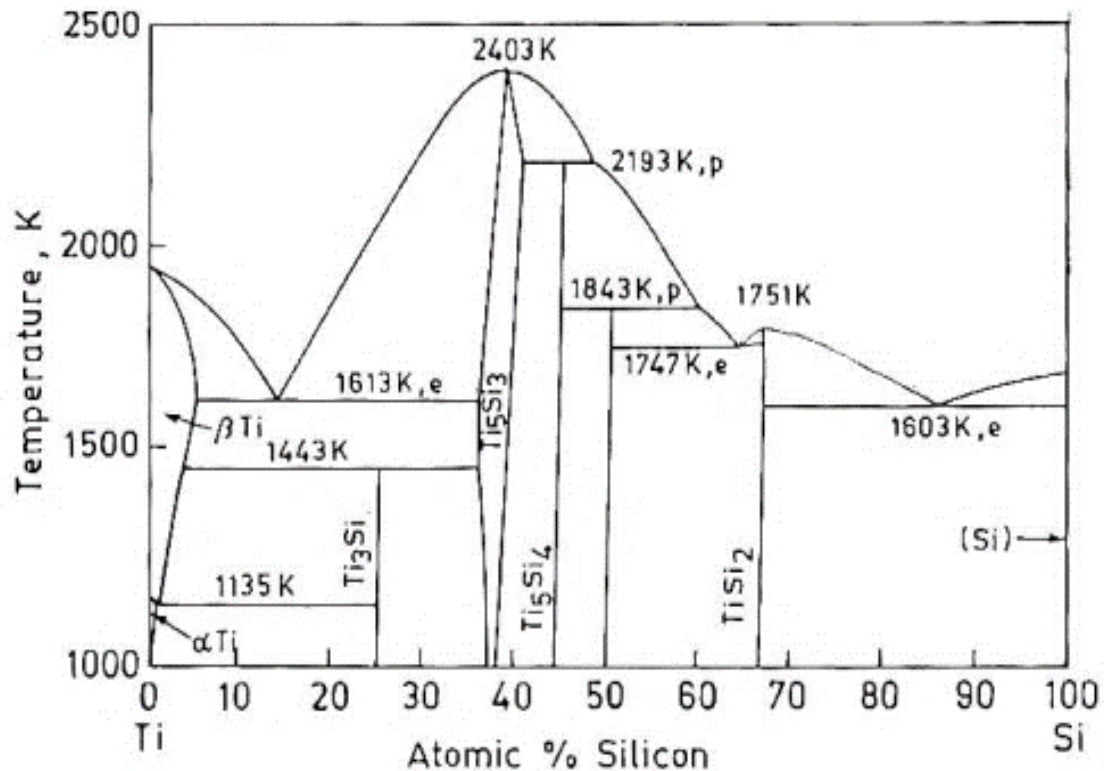


Abbildung 13: Phasendiagramm des Ti-Si-Systems nach Seifert et al. [100]

Das ternäre System V-Si-Ti

Erste experimentelle Untersuchungen zum ternären V-Si-Ti-System wurden von Nowotny et al. [101] durchgeführt. Im Rahmen der publizierten Daten beschrieb die Arbeitsgruppe den Homogenitätsbereich der VSi_2 und $TiSi_2$ Phasen bei 1300 °C. Komjathy [102] erforschte die Löslichkeit des Siliziums in der krz Phase $\beta-(Ti,V)$ bei 1000 °C und bei 1500 °C. Hierbei stellte sich heraus, dass bei zunehmender Titankonzentration einer Legierung die Siliziumlöslichkeit zunimmt. Im Rahmen der Untersuchungen entdeckte er das Dreiphasengebiet $V_5Si_3 + V_3Si + \beta-(Ti,V)$ bei 1000 °C. Um das System und dessen Gleichgewicht besser identifizieren zu können, untersuchten Gladyshevskii et al. [103] fünfzig Legierungen verschiedener Zusammensetzungen bei 800 °C. Die Legierungen wurden mittels XRD-Messungen analysiert und deren Mikrostrukturen mithilfe analytischer Methoden identifiziert. Anhand der publizierten experimentellen Daten dieser Arbeitsgruppen und den bekannten Daten zu den binären Teilsystemen erstellte Enomoto [104] ein erstes ternäres Phasendiagramm als isothermer Schnitt bei 800 °C. Bulnova und Fartushna [105] untersuchten das System erneut und modifizierten die Arbeit von Enomoto [104] hinsichtlich des Dreiphasengebiets $Ti_5Si_4 + TiSi + Ti_5Si_3$. Basierend auf den thermodynamischen Daten von Bulnova und Fartushna [105] wurde von Hu et al. [106] ein erster thermodynamischer

Datensatz zur Berechnung des ternären Systems V-Si-Ti erstellt. Das berechnete Phasendiagramm und die Liquidusprojektion sind in Abbildung 14 dargestellt.

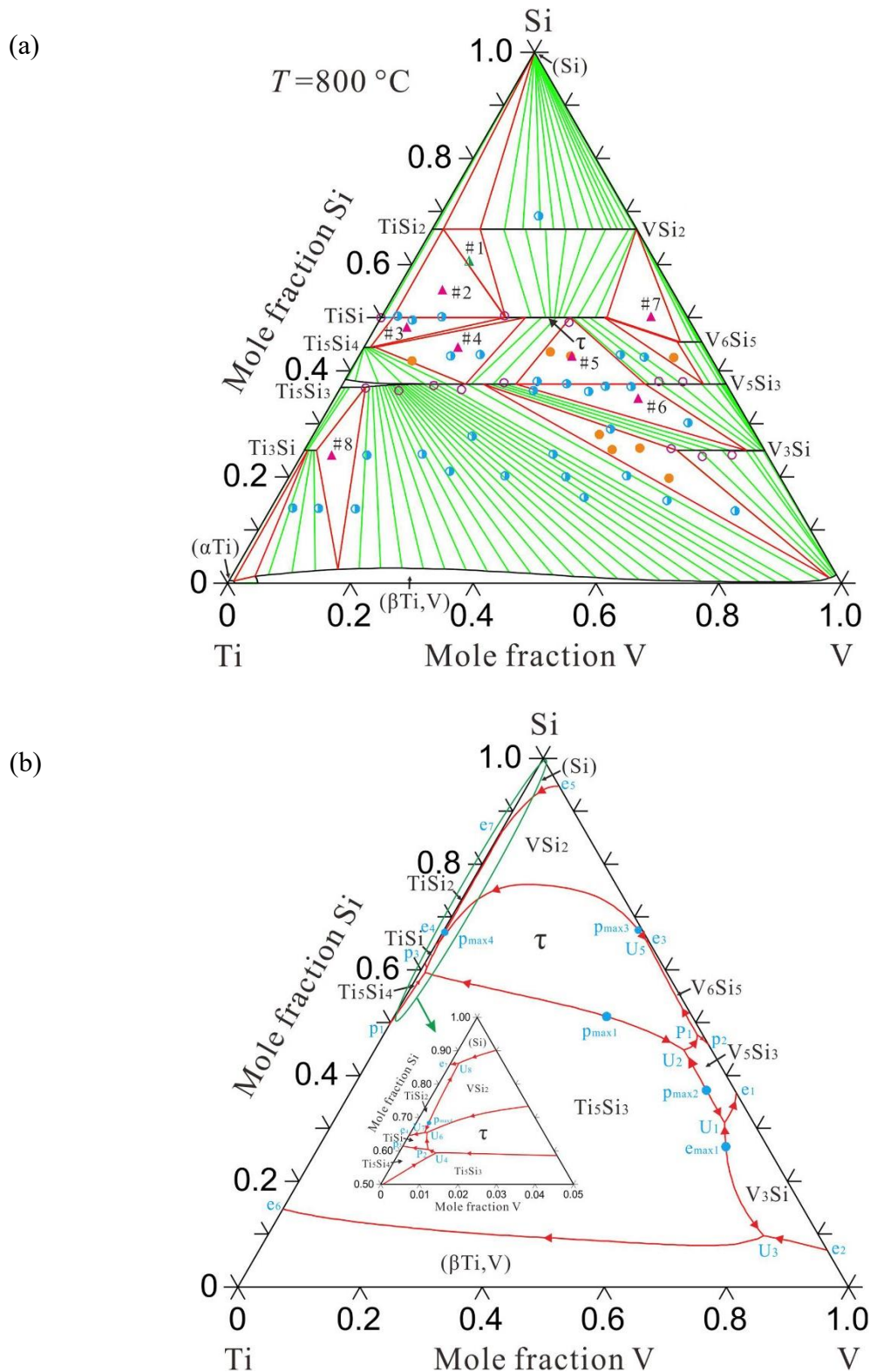


Abbildung 14: Berechneter isothermer Schnitt (a) des V-Si-Ti-Systems bei 800 °C und Liquidusprojektion (b) des V-Si-Ti-Systems nach Hu et al. [106]

Das ternäre System Si-Ti-B

Zum zweiten ternären System Si-Ti-B ist nur wenig Literatur publiziert. Meschter [107] untersuchte 1999 das Phasengleichgewicht zwischen der TiB_2 und der Ti_5Si_3 Phase. Hierbei wies er ein stabiles Gleichgewicht bei 700 – 1600 °C (in 300 °C-Schritten) nach. Rother und Holleck [108] wiederholten die Experimente von Meschter [107] und untersuchten den isothermen Schnitt des Systems bei 1000 °C. Im Widerspruch zu Meschter [107] wurde kein Gleichgewicht zwischen den Phasen TiB_2 und Ti_5Si_3 beobachtet. Da die Proben bei Rother und Holleck [108] lediglich für 30 Minuten wärmebehandelt wurden, wird vermutet, dass das Gleichgewicht nicht erreicht werden konnte. Ramos et al. [109] wiesen die Präsenz einer ternären $\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{B}$ -Phase im isothermen Schnitt bei 1250 °C nach. Diese liegt im Ti- TiSi_2 - TiB_2 -Gebiet des Phasendiagramms, hat eine hexagonale Kristallstruktur und ist im Phasengleichgewicht mit der krz Titan- und der TiB -Phase. Basierend auf diesen Ergebnissen publizierten Ramos et al. [110] die Liquidusprojektion für den titanreichen Bereich des Phasendiagramms. Eine erste Simulation des Systems wurde von Yang et al. [111] etabliert. Das ternäre Phasendiagramm bei 1250 °C und die Liquidusprojektion nach Yang et al. [111] sind in Abbildung 15 dargestellt.

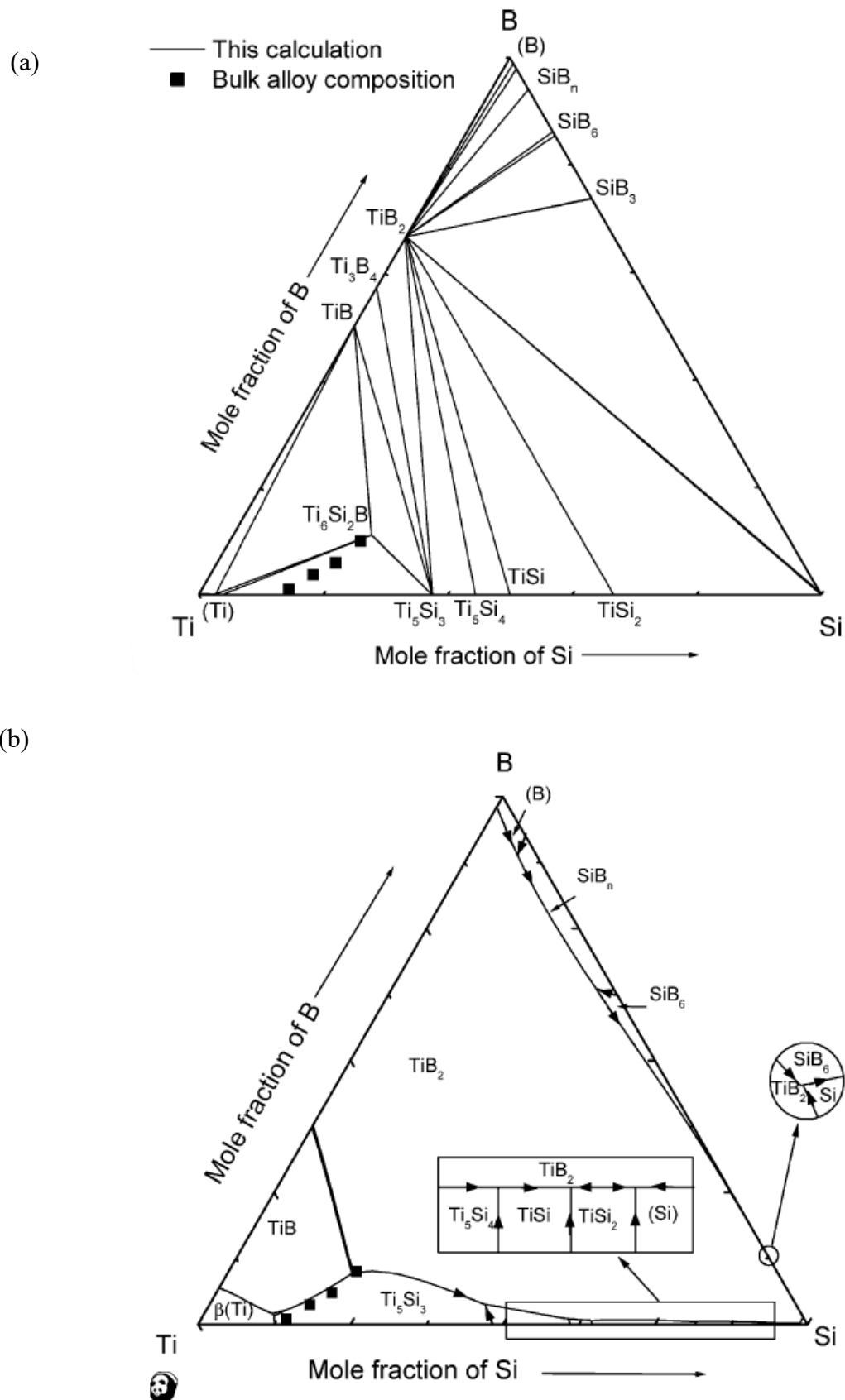


Abbildung 15: Berechneter isothermer Schnitt (a) des Si-Ti-B-Systems bei 1250 °C und Liquidusprojektion (b) des Si-Ti-B-Systems nach Yang et al. [111]

Das ternäre System V-Ti-B

Das V-Ti-B-System wurde von Enomoto [112] zusammengefasst und die bis dahin erforschten Ergebnisse in einem Phasendiagramm bei 1400 °C dargestellt. Dieses baut im wesentlichen, neben den Daten zu den binären Teilsystemen, auf den von Tyrell und Koster [113] ermittelten experimentellen Daten zur Löslichkeit der TiB_2 -Phase in der VB_2 -Phase und dem von Kuz'ma et al. [114] vorgeschlagenen Phasendiagramm auf. Aufgrund des Mangels an experimentellen Ergebnissen sind in dem isothermen Schnitt des Phasendiagramms bei 1400 °C nach Enomoto [112] viele Phasengrenzen vorgeschlagen, jedoch nicht experimentell eindeutig belegt. Das Phasendiagramm nach Enomoto [112] ist in Abbildung 16 dargestellt.

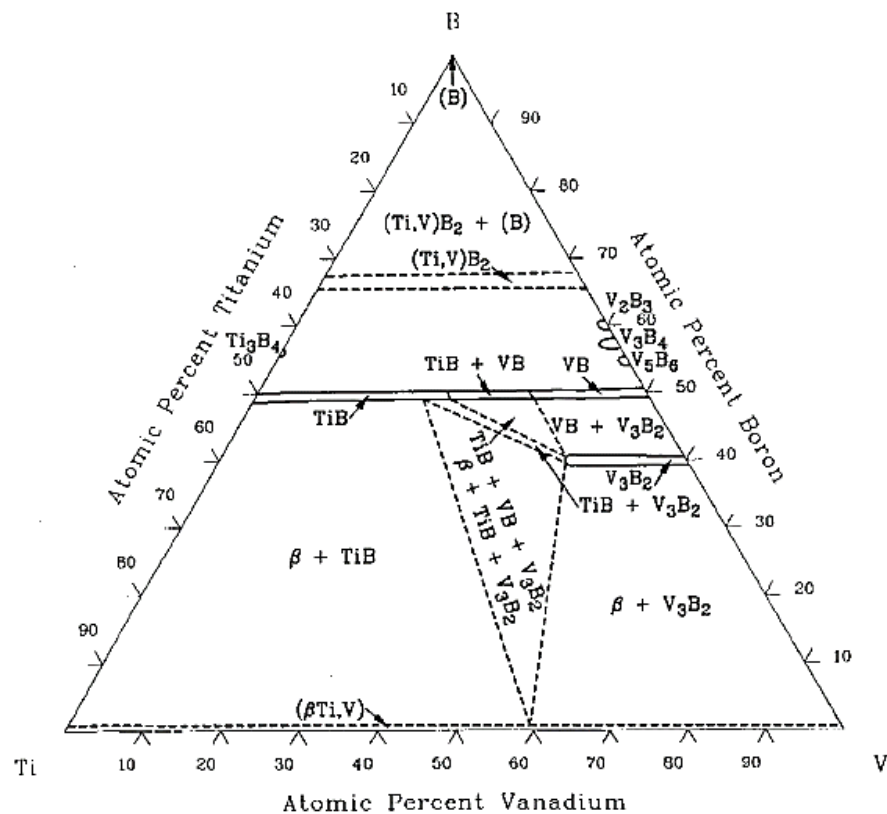


Abbildung 16: Experimentell ermitteltes Phasendiagramm des V-Ti-B-Systems bei 1400 °C nach Enomoto [112] (gestrichelte Linien: vorgeschlagene Phasengrenzen)

Der thermodynamische Datensatz dieses Systems ist im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und untersucht worden, sodass in den folgenden Kapiteln näher auf dieses System eingegangen wird.

3.2.3. Thermodynamische Daten zu Cr-Systemen zur Ergänzung des V-basierten Datensatzes

Analog zur Ergänzung der Datenbank um das Element Ti ist es notwendig, bei der Ergänzung um Chrom alle thermodynamischen Daten der binären Teilsysteme sowie die der

ternären Systeme zu generieren. Zu den binären Teilsystemen zählen V-Cr, Si-Cr, B-Cr und Ti-Cr. Die ternären Teilsysteme sind V-Si-Cr, V-Ti-Cr, Ti-Cr-Si, Si-B-Cr, V-B-Cr und B-Ti-Cr, wobei zu erwähnen ist, dass zu den letzten beiden Teilsystemen weder Literatur, noch ein generierter Datensatz für die Simulation der Systeme zur Verfügung stehen. Somit wurden im Rahmen dieser Arbeit nur die ersten vier ternären Teilsysteme behandelt.

Das binäre System V-Cr

Das binäre Teilsystem V-Cr untersuchten die Arbeitsgruppen Carlson et al. [115], Rudy [79] und Kocherzhinskii und Shishkin [116], wobei sich im Vergleich der Ergebnisse deutliche Abweichungen zeigten. Aufgrund dieser Unterschiede in den Ergebnissen wurde das System von Smith et al. [117] erneut untersucht. Diese Ergebnisse dienten später als Grundlage für weitere Simulationsansätze. Der jüngste thermodynamische Datensatz wurde von Ghosh [83] entwickelt und publiziert. Das mithilfe des Datensatzes von Ghosh [83] berechnete Phasendiagramm ist in Abbildung 17 dargestellt.

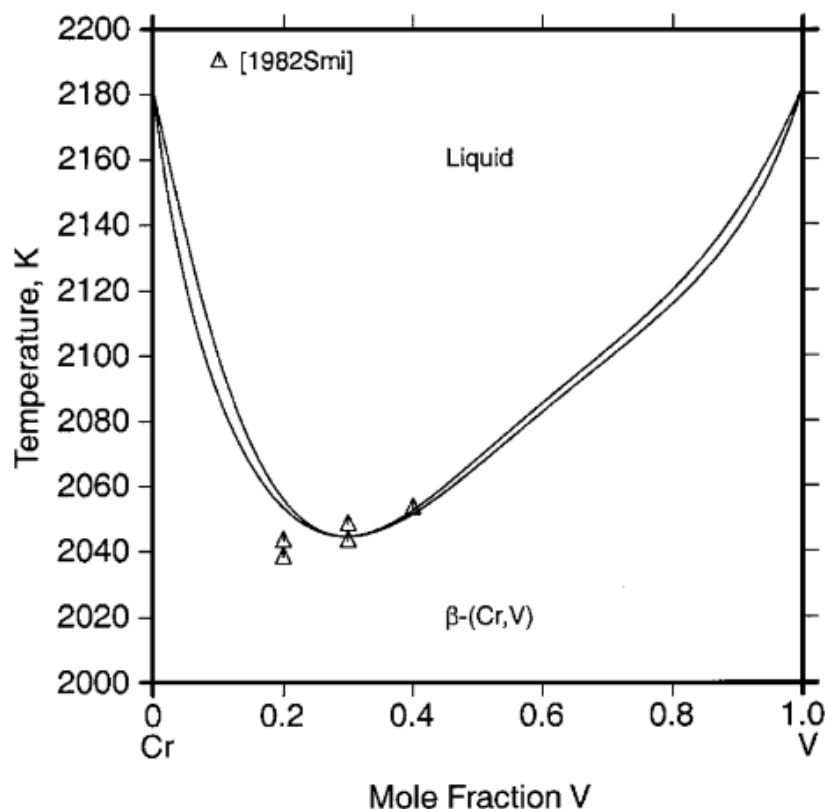


Abbildung 17: Phasendiagramm des Cr-V-Systems nach Ghosh [83]

Das binäre System Si-Cr

Dieses System wurde von Frilley [118] untersucht, und es wurden vier intermetallische Phasen Cr_3Si , Cr_2Si , Cr_3Si_2 und CrSi_2 entdeckt. Weitere Studien setzten sich mit den von Frilley untersuchten Phasen näher auseinander. Nach Nowotny et al. [119]; Goldschmidt und Brand [120], Kocherzhinsky [121] und Du et al. [122] ergaben sich folgende Veränderungen:

- Die Stöchiometrie der Cr_2Si und Cr_3Si_2 wurden als Cr_5Si_3 und CrSi spezifiziert
- Die beiden Cr-reichsten Phasen (Cr_3Si / Cr_5Si_3) zeigen einen sehr schmalen Homogenitätsbereich
- Die beiden Si-reichsten Phasen (CrSi / CrSi_2) werden als stöchiometrisch ideal angenommen

Des Weiteren hat sich in Untersuchungen der Löslichkeiten ergeben, dass Silizium eine hohe Löslichkeit in Chrom aufweist, wohingegen umgekehrt die Löslichkeit von Chrom in Silizium geringer ist. Das System wurde von Gokhale und Abbaschian [123] thermodynamisch weiter untersucht, um ein erstes Phasendiagramm zu erstellen. Villela [124] nutzte die bekannten thermodynamischen Daten, um einen thermodynamischen Datensatz zur Berechnung des Phasendiagramms zu erstellen. Dieses Phasendiagramm ist in Abbildung 18 dargestellt.

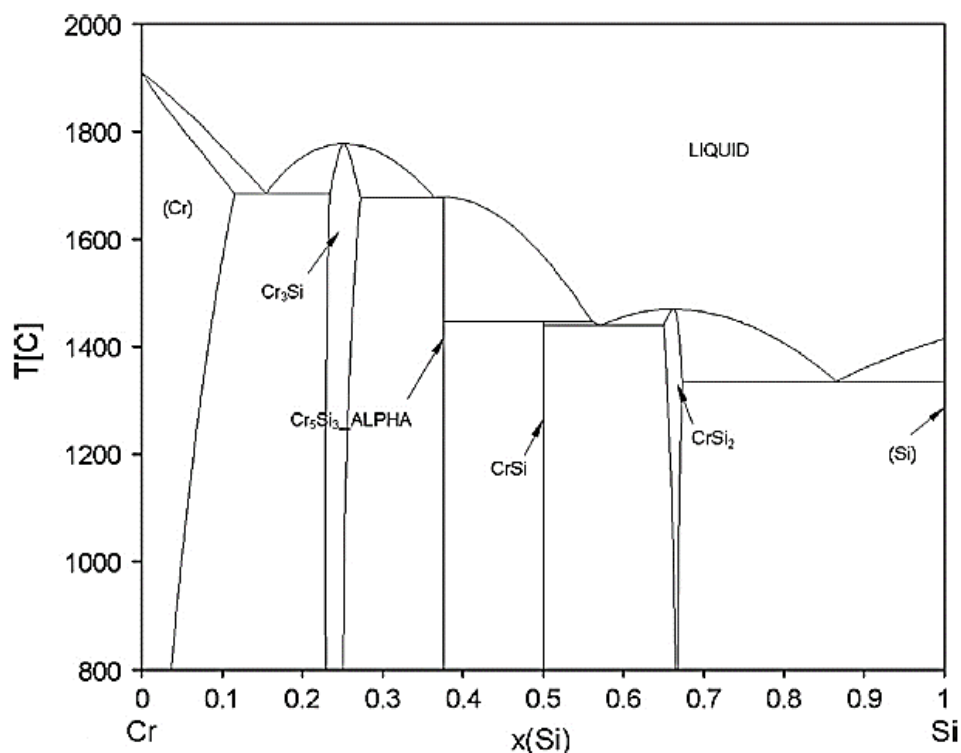


Abbildung 18: Phasendiagramm des Cr-Si-Systems nach Villela [124]

Das binäre System Cr-B

Das Phasendiagramm zum Cr-B-System wurde von Liao und Spear [125] erstellt und beinhaltet die krz Cr-Phase, die betarhomboedrische B-Phase und sechs intermetallische Phasen. Es basiert auf experimentellen Ergebnissen von Portnoi et al. [126, 127], Guy und Uraz [128] sowie Andersson et al. [129]. In den experimentellen Ergebnissen wurde gezeigt, dass die Löslichkeit von Bor im krz Mischkristall des Chroms geringer als 1 At.-% bei 1630 °C ist. Umgekehrt ist die Löslichkeit des Chroms im betarhomboedrischen Mischkristall des Bors bei 2 At.-%. Die Liquidus- und Soliduslinie wurden von Portnoi et al. [126] mittels thermischer Analyse und XRD-Messungen an verschiedenen Legierungen des Systems untersucht. Gestützt durch die experimentellen Ergebnisse berechneten Hack und Chart [130] das Phasendiagramm des Cr-B-Systems. Bei späteren Untersuchungen durch Campbell und Kattner [131] fielen allerdings Unstimmigkeiten in den Berechnungen auf, welche durch eine Modifikation der thermodynamischen Parameter des Datensatzes behoben werden konnten. Im Rahmen der Untersuchungen des Fe-Cr-B-Systems generierten Yamada et al. [132] einen neuen Datensatz basierend auf den vorherigen Ergebnissen. Das in seiner Arbeit berechnete Phasendiagramm ist in Abbildung 19 gezeigt.

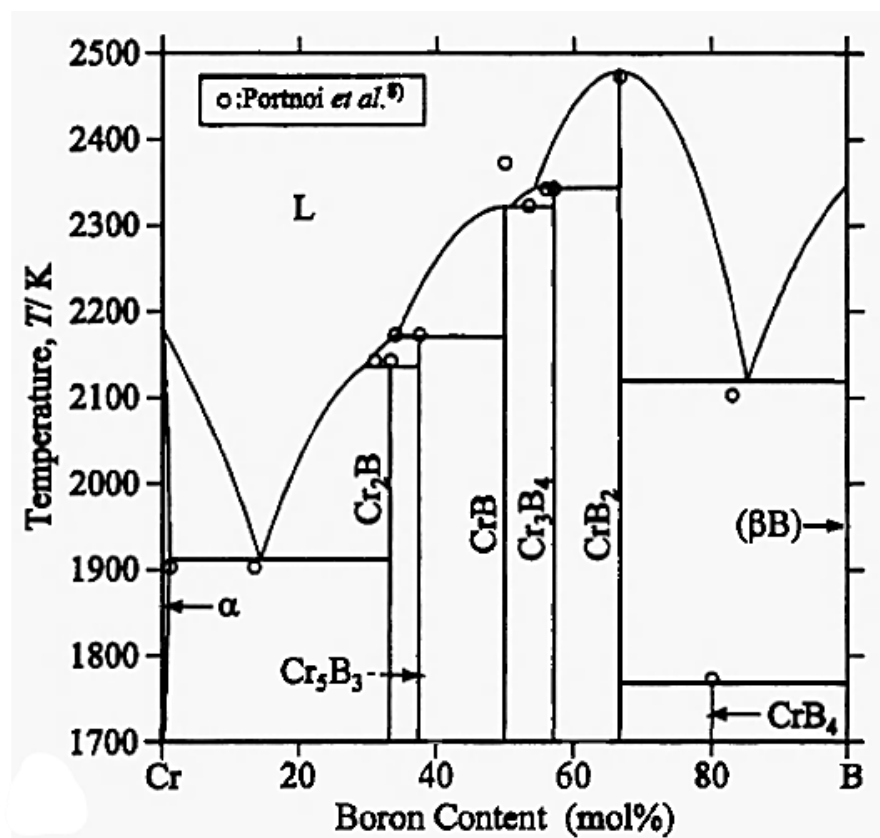


Abbildung 19: Phasendiagramm des Cr-B-Systems nach Yamada et al. [132]

Das binäre System Ti-Cr

Das thermodynamische Gleichgewicht des Ti-Cr-Systems wurde von Murray [133] untersucht. Die jüngsten experimentellen Daten zum Solidus-Liquidus-Übergang lieferten Minaeva et al. [134] mittels thermischer Analysen an verschiedenen Legierungen. Die Löslichkeit des Chroms in der hdp Kristallstruktur des Titans wurde von Mikheyev und Chernova [135] mit einem Maximum von 0,6 At.-% Cr bei 760 °C berichtet. Svenchikov et al. [136] referieren über die Laves-Phase Cr_2Ti mit einer stabilen α -Struktur unter 1220 °C und der β - und γ -Struktur bei höheren Temperaturen. Des Weiteren wird der Homogenitätsbereich der α - Cr_2Ti -Phase und der β - Cr_2Ti -Phase bei 63 - 66 At.-% Cr dargestellt [137]. Der Homogenitätsbereich der γ - Cr_2Ti -Phase wurde von Svenchikov et al. [136] bei 64 At.-% Cr beschrieben. Auf den experimentellen Erkenntnissen beruhend generierte Ghosh [83] einen Datensatz für das binäre Ti-Cr-System. Das berechnete Phasendiagramm ist in Abbildung 20 dargestellt.

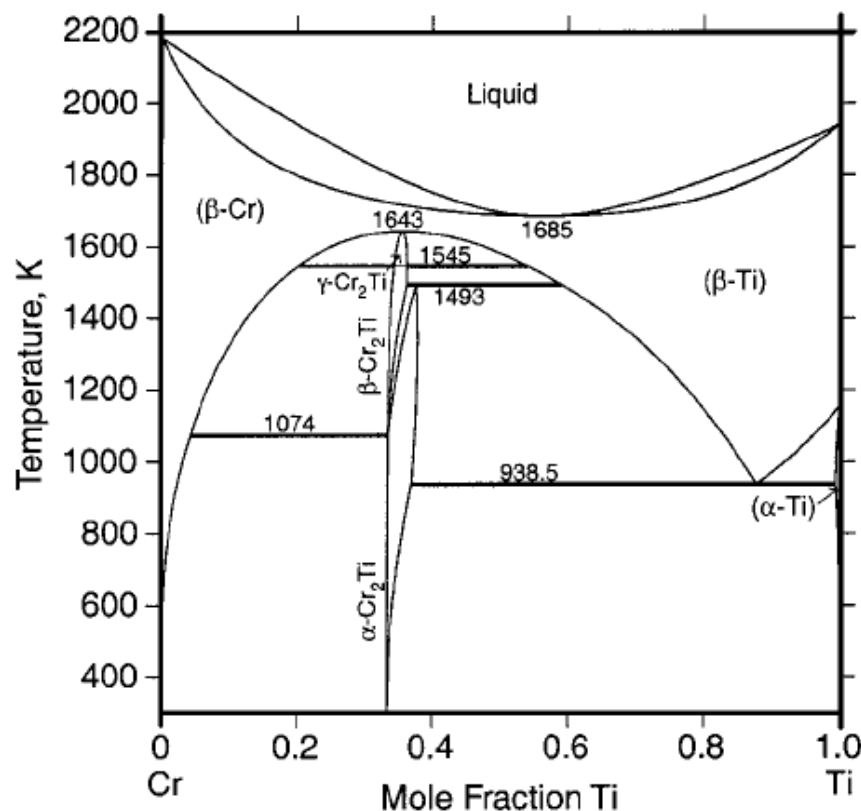
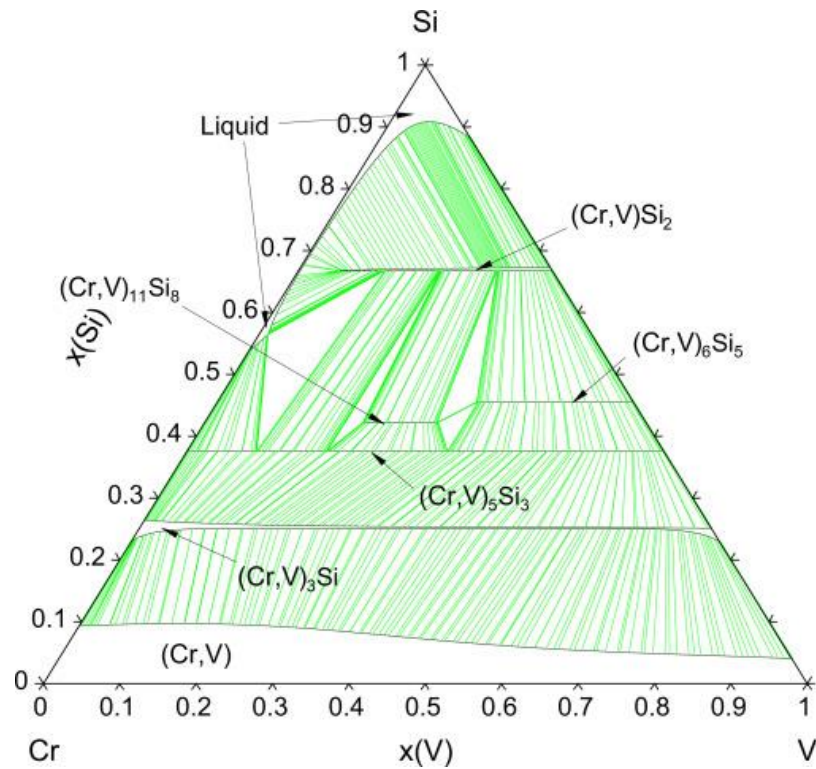


Abbildung 20: Phasendiagramm des Ti-Cr-Systems nach Ghosh [83]

Das ternäre System V-Cr-Si

Zum ternären System V-Cr-Si ist nur wenig Literatur vorhanden. Nowotny et al. und Pyatkova et al. [119, 138] geben einheitlich für die V_3Si - und die Cr_3Si -Phase dieselbe Kristallstruktur (A15) an, woraus sich für die Phase im ternären System ein substitutioneller Mischkristall $(Cr, V)_3Si$ bildet. Für die $D8_m$ -Phasen (Cr_5Si_3 und V_5Si_3) beider binärer Systeme ergibt sich gemäß Rykova et al. [139] in selber Weise der Mischkristall $(Cr, V)_5Si$. Für die $CrSi_2$ - und VS_i_2 -Phasen wurde von den Arbeitsgruppen Gladyshevskii et al. [140] und Zelenin et al. [141] eine vollständige Löslichkeit bei 800 °C und 1150 °C festgestellt. Weitere experimentelle Untersuchungen bzgl. des isothermen Schnitts bei 1200 °C wurden von Chaia et al. [142] durchgeführt, wobei ein Großteil der Phasengleichgewichte sowie die Löslichkeiten der binären Phasen im Fokus standen. Des Weiteren ergaben die Untersuchungen lediglich eine ternäre Phase bei 1200 °C mit der Stöchiometrie $(Cr,V)_{11}Si_8$. Zur Untersuchung der Liquidusprojektion des Systems wurde der Liquidus-Solidus-Übergang des ternären Systems anhand von verschiedenen ternären Legierungen untersucht [143]. Diese Untersuchungen dienten Chaia et al. [144] als Grundlage der Modifizierung des thermodynamischen Datensatzes. In Abbildung 21 ist das berechnete Phasendiagramm mit der dazugehörigen Liquidusprojektion dargestellt.

(a)



(b)

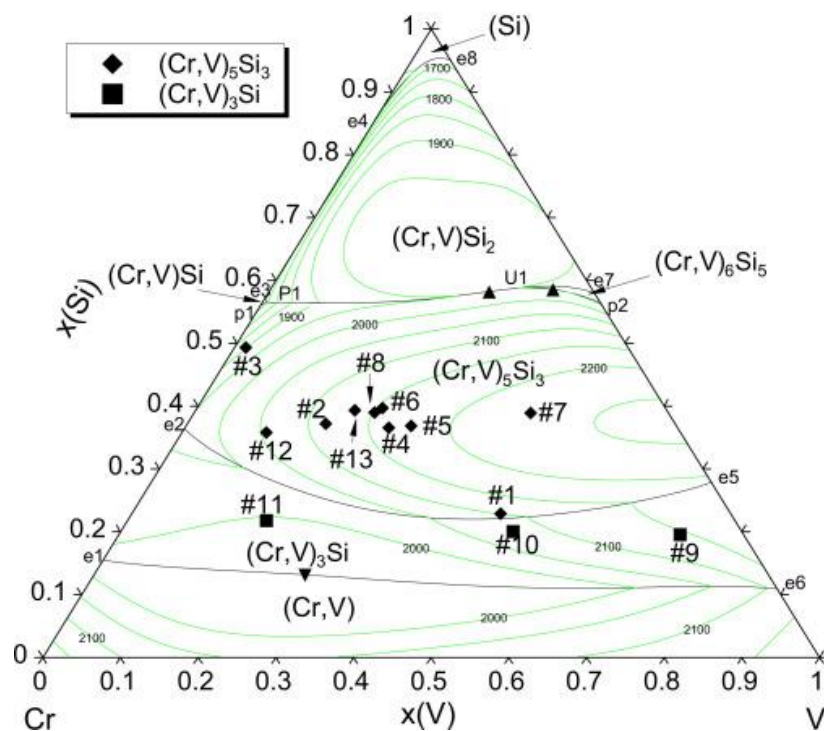


Abbildung 21: Berechneter isothermer Schnitt (a) des V-Cr-Si-Systems bei 1500 °C und Liquidusprojektion (b) des V-Cr-Si-Systems nach Chaia et al. [144]

Das ternäre System V-Ti-Cr

Das ternäre System V-Ti-Cr wurde von Enomoto [145] basierend auf den Untersuchungen der binären Teilsysteme sowie des ternären Systems zusammengefasst und untersucht. Diese Arbeit basiert im wesentlichen auf den Arbeiten von Samsonova und Budberg [146-149] sowie von Farrar und Margolin [137]. Anhand der experimentellen Ergebnisse wurde der isotherme Schnitt des Phasendiagramms bei 900 °C und 1200 °C erstellt. Der erste thermodynamische Datensatz wurde von Janssen [150] abgeleitet und später von Ghosh [83] angepasst. Der isotherme Schnitt des Phasendiagramms bei 900 °C ist in Abbildung 22 dargestellt. Zu diesem System ist keine berechnete Liquidusprojektion vorhanden.

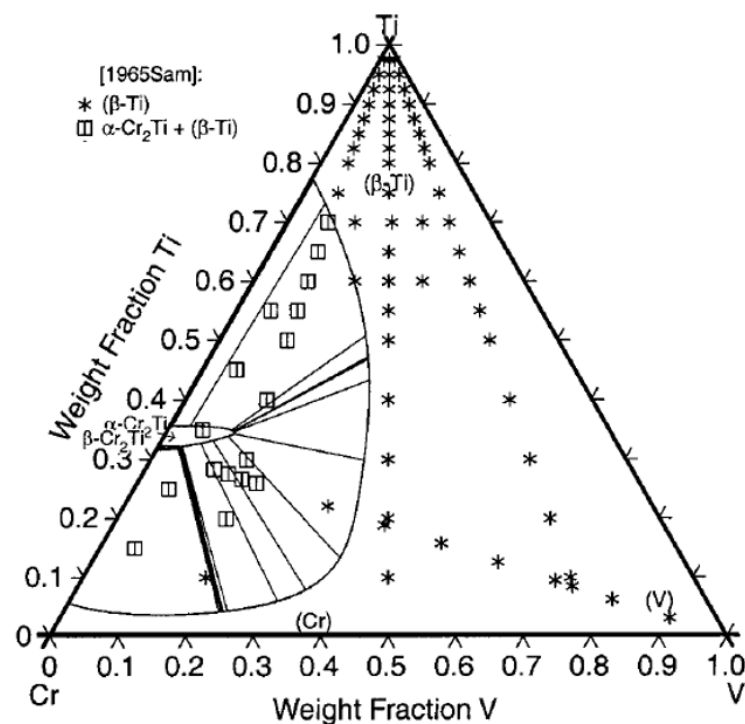


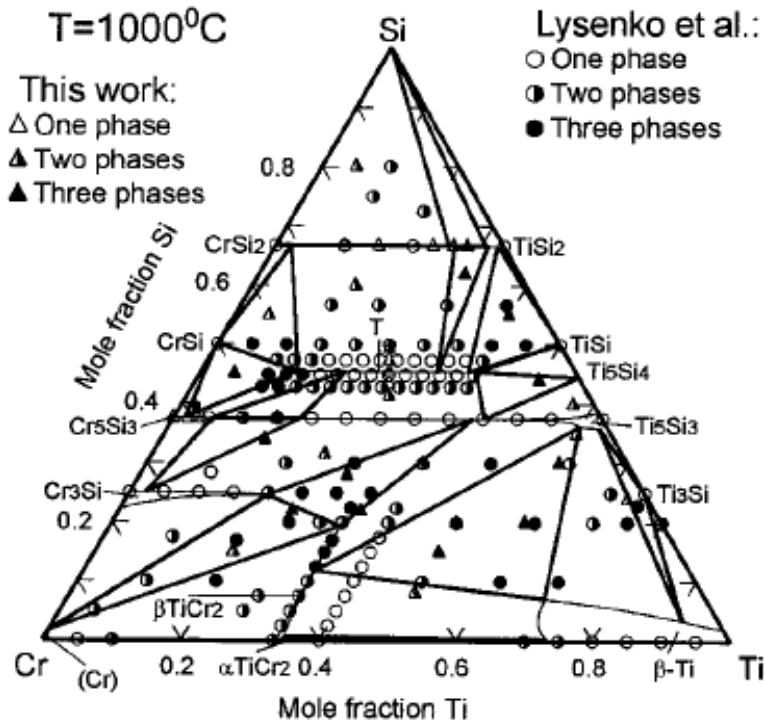
Abbildung 22: Berechneter isothermer Schnitt des V-Ti-Cr-Systems bei 1200 °C nach Ghosh [83]

Das ternäre System Ti-Cr-Si

Nowotny et al. [119] untersuchte das ternäre System Ti-Cr-Si mittels XRD-Messungen, um Aussagen zur gegenseitigen Löslichkeit der TiSi₂- und CrSi₂-Phase bei 1300 °C treffen zu können. Diese stellte sich als sehr gering dar, sodass das TiSi₂ nur geringe Mengen an CrSi₂ aufnehmen kann. Hallais et al. [151] entdeckten mittels XRD-Messungen die ternäre Phase (Cr, Ti)₆Si₅ mit einem Homogenitätsbereich von 11 At.-% bis 41 At.-% Ti. Aufbauend auf experimentellen Ergebnissen von 130 Legierungen des Ti-Cr-Si-Systems entwickelten Lysenko et al. [152] den isothermen Schnitt des Phasendiagramms bei 1000 °C. Basierend auf

diesen experimentellen Ergebnissen sowie eigens durchgeführten Untersuchungen bei 800 °C und 1000 °C wurde von Du und Schuster [153] ein Datensatz zum ternären System erstellt. Das berechnete Phasendiagramm bei 1000 °C und die Liquidusprojektion sind in Abbildung 23 dargestellt.

(a)



(b)

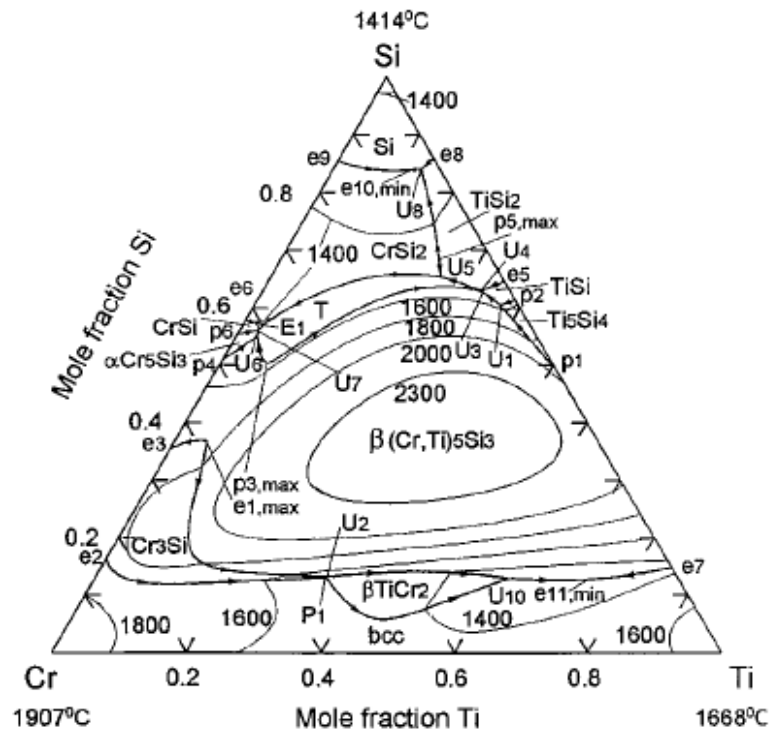
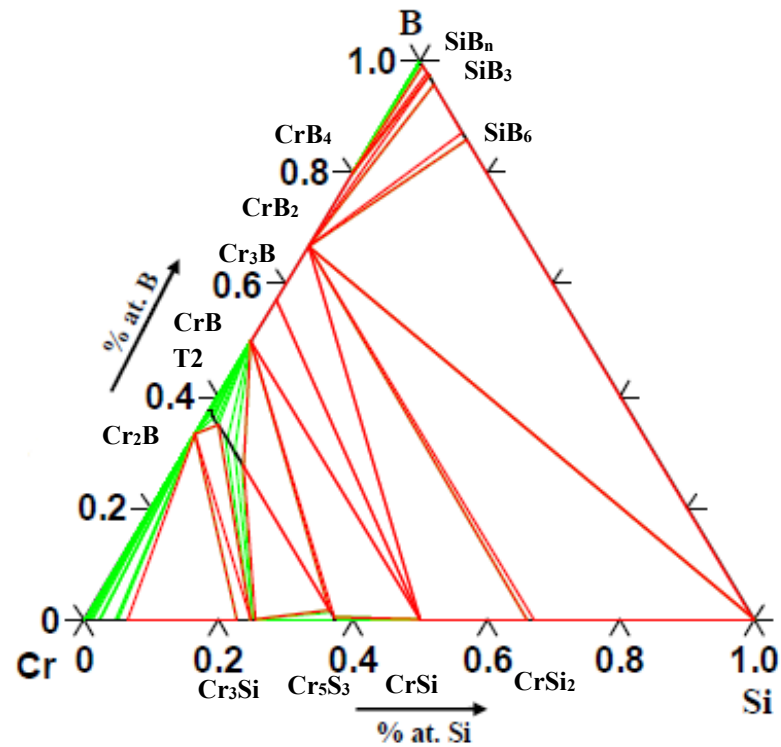


Abbildung 23: Berechneter isothermer Schnitt (a) des Ti-Cr-Si-Systems bei 1500 °C und Liquidusprojektion (b) des Ti-Cr-Si-Systems nach Du und Schuster [153]

Das ternäre System Cr-Si-B

Zum letzten ternären System Cr-Si-B existiert nur eine geringe Anzahl an Literatur bzgl. der Etablierung eines Datensatzes. Ein experimentell ermittelter isothermer Schnitt des Phasendiagramms bei 1300 °C wurde von Nowotny und Wittmann in [61] publiziert. Es wird die Existenz einer ternären D₈-Phase mit der Stöchiometrie Cr₅Si₃B beschrieben. In weiteren Experimenten ermittelte Chadet al. [154] das Phasendiagramm und die Liquidusprojektion des Systems in der Cr-reichen Ecke. Hierzu wurden verschiedene Legierungen mittels XRD-Messungen untersucht und die in diesen Legierungen auftretenden Phasen identifiziert. Villela [124] nutzte die experimentellen Ergebnisse, um einen thermodynamischen Datensatz zur Berechnung des Phasendiagramms zu erstellen. Die Liquidusprojektion in der Cr-reichen Ecke des Systems wurde von Chad et al. [155] weiter optimiert und untersucht, indem Messungen an 23 weiteren Legierungen durchgeführt wurden. In Abbildung 24 ist das nach Villela [124] berechnete Phasendiagramm und die Liquidusprojektion dargestellt.

(a)



(b)

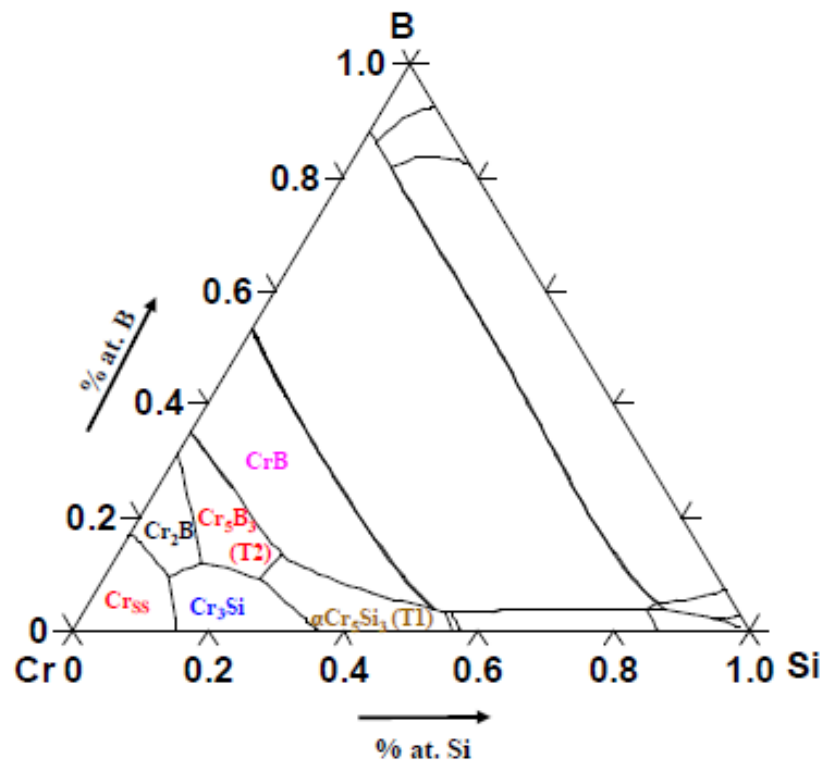


Abbildung 24: Berechneter isothermer Schnitt (a) des Cr-S-Bi-Systems bei 1200 °C und Liquidusprojektion (b) des Cr-Si-B-Systems nach Villela [124]

Der Abschnitt "Literaturkenntnisstand" bietet einen umfassenden Überblick über die Forschung zu Vanadiumlegierungen, deren thermodynamischen Daten und Eigenschaften, einschließlich Mikrostrukturen, Phasenstabilitäten und Herstellungsmethoden.

Konzeption der Legierung: *Die Entwicklung von Vanadiumlegierungen zielt auf eine höhere Effizienz bei Hochtemperaturanwendungen wie Gasturbinen ab. Durch die Substitution von Molybdän in bereits untersuchten Legierungen durch Vanadium wird die Masse der Bauteile aufgrund der geringeren Dichte von Vanadium reduziert. Molybdän-Basis-Legierungen, die seit den 1990er Jahren wegen ihres hohen Schmelzpunktes und Kriechwiderstands erforscht werden, zeigen in Kombination mit Silizium und Bor gute mechanische Eigenschaften, aber schlechte Oxidationseigenschaften bei hohen Temperaturen. Das Zulegieren von Titan verbessert die Duktilität, Hochtemperaturstabilität und reduziert die Dichte der Legierung weiter.*

Thermodynamische Modellierung: *Die Modellierung des ternären V-Si-B-Systems basiert auf den binären Teilsystemen B-Si, V-Si und V-B, die stabile Phasen und Reaktionen zeigen. Frühere Studien zu diesen Systemen liefern die Grundlage für den thermodynamischen Datensatz und Anpassungen am V-Si-B-System.*

Ergänzung durch Titan und Chrom: *Die Integration von Titan in das V-Si-B-System erfordert die Generierung thermodynamischer Daten der binären Systeme V-Ti, Ti-B und Si-Ti sowie der ternären Systeme V-Ti-B, V-Si-Ti und Si-Ti-B. Titan stabilisiert duktilere Phasen und verbessert die Hochtemperaturbeständigkeit. Chrom verbessert die Oxidationseigenschaften durch Bildung stabiler Cr_2O_3 -Oxidschichten und fördert die Bildung von Siliziumdioxid-Schichten, was die Lebensdauer der Legierung verlängert. Die relevanten binären und ternären Systeme V-Cr, Si-Cr, B-Cr und Ti-Cr sowie V-Si-Cr, V-Ti-Cr, Ti-Cr-Si und Cr-Si-B wurden bereits experimentell und thermodynamisch untersucht und sind der Literatur entnommen.*

Insgesamt bietet dieser Abschnitt eine detaillierte Analyse der aktuellen Forschung und thermodynamischen Untersuchung von Vanadiumlegierungen, entscheidend für die Entwicklung neuer Materialien für Hochtemperaturanwendungen.

4. Werkstoffe und experimentelle Methoden zur Validierung des Datensatzes

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst der Datensatz des ternären Teilsystems V-Si-B an selbst durchgeführte Untersuchungen angepasst und modifiziert. Dies war notwendig, um die Genauigkeit der berechneten Ergebnisse von beispielsweise der errechneten Phasenanteile zu steigern. Um die Datenbank zunächst mit Titan aufgrund bereits erwähnter Vorteile zu erweitern, war es unumgänglich, alle Teilsysteme welche dieses Element beinhalten zu generieren. Basierend auf der vorhandenen Literatur wurde dieser Datensatz erstellt, um die Berechnung und Simulation des ersten quaternären Teilsystems V-Si-B-Ti zu ermöglichen. Dieser Datensatz wurde ebenfalls mithilfe experimenteller Methoden validiert und in die Datenbank implementiert.

4.1. Herstellungsverfahren der Legierungen

Die untersuchten Legierungen (s. Tabelle 8) wurden am Forschungszentrum Jülich und an der Otto-von-Guericke Universität Magdeburg mittels eines Vakuumlichtbogenofens (VAR) unter Argonatmosphäre bei einem Druck von 600 mbar hergestellt. Dabei wurden die reinen Elemente in Form von Granulaten oder Blechen mittels Lichtbogenschmelzverfahrens im VAR verschmolzen. Die Reinheit der Elemente betrug 99,7 % für Vanadium, 99,9 % für Silizium, 99,8 % für Titan und 99,0 % für Bor. Anschließend wurden die Gussteile fünf Mal mittels des Lichtbogenschmelzverfahrens und zwei weitere Male in einem Schweißofen unter Argonatmosphäre umgeschmolzen. Nach jedem Vorgang wurde, um die Legierungshomogenisierung zu erleichtern, das Halbzeug gewendet. Der Materialverlust während der Fertigung aller Legierungen ist mit einem Wert kleiner 1 Gew.-% vernachlässigbar gering. Die geschmolzenen Proben wurden in einem Quarzglassröhrchen unter Argonatmosphäre bei 1400 °C für 100 h wärmebehandelt. Dieser Schritt dient der Homogenisierung der Mikrostruktur.

Tabelle 8: Zusammensetzung der untersuchten Legierungen zur Erstellung und Validierung des V-Ti-B-Datensatzes

Untersuchte Legierungszusammensetzungen					
V-10Ti-40B	V-23Ti-30B	V-28Ti-40B	V-30Ti-30B	V-32Ti-10B	V-32Ti-40B
V-34Ti-30B	V-38Ti-10B	V-40Ti-30B	V-40Ti-40B	V-42Ti-10B	

4.2. Experimentelle Untersuchungsmethoden

4.2.1. Probenpräparation

Die im VAR hergestellten Proben wurden mittels gängigen Trennverfahren bei sehr langsamen Geschwindigkeiten (Low speed / Brilliant 210) in ca. 3 mm dicke Stücke geschnitten. Die langsamen Geschwindigkeiten der Trennscheibe verhindern, dass sich das Gefüge der Proben durch die Einwirkung von zu hoher Hitze verändert. Die Probenstücke wurden zu Präparationszwecken warmeingebettet. Hierzu wurde leitfähiges Einbettmittel (Technovit 4000) verwendet, um eine spätere Untersuchung im Elektronenmikroskop zu ermöglichen. Die zu untersuchende Oberflächenseite der Proben wurden mittels SiC-Schleifpapier der Körnung P4000 plangeschliffen. Anschließend wurden die geschliffenen Oberflächen mittels einer sauren SiO₂-Suspension (Partikelgröße 0,05 µm) für 3 h auf einem Vibrationspoliergerät (Vibromet) poliert. Diese Probenpräparation wurde sowohl für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen, als auch für die Röntgendiffraktometrie angewendet.

Außerdem wurden Röntgendiffraktogramme und dynamische Differenzkalorimetrische (DSC) Messungen an pulverisierten Proben durchgeführt. Hierzu wurden die abgetrennten Probenstücke mittels eines Hartmörser zerkleinert und gerieben. Für die DSC-Messungen wurden zusätzlich Zirkonfolien geschnitten und während der Messungen als Sauerstoffschild eingesetzt. Dies diente dazu, dass das Material in pulverisierter Form nicht oxidiert, was die Messergebnisse verfälschen würde.

4.2.2. Röntgendiffraktometrie

Die Phasenzusammensetzung der untersuchten Legierungen wurde mithilfe eines Röntgendiffraktometers ermittelt. Neben der Messungen an den polierten und eingebetteten Proben, wurden zum Vergleich ebenfalls pulverisierte Proben untersucht.

Ein Röntgendiffraktometer wird zur Analyse der kristallinen Struktur von Materialien verwendet. Es funktioniert nach dem Prinzip der Beugung von Röntgenstrahlen an den Kristallgittern des zu untersuchenden Materials. Dabei wird eine Probe mit einem monochromatischem Röntgenstrahl bestrahlt, der durch das Kristallgitter der Probe in verschiedene Richtungen gebeugt wird. Der Winkel und die Intensität der gebeugten Strahlen werden gemessen und in einem Beugungsdiagramm aufgezeichnet. Diese Beugungsmuster, die durch die konstruktive Interferenz der Röntgenstrahlen entstehen, sind charakteristisch für die

spezifischen Abstände und Anordnungen der Atome im Kristallgitter. Durch die Analyse dieser Muster können Informationen über die Phasenidentität, die Gitterparameter, die Kristallitgröße und andere strukturelle Eigenschaften des Materials gewonnen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit fand das Gerät „Philips-X’Pert-Pro-MPD-Vollschutz-Röntgendiffraktometer“ (Modell 3000 PTS) Anwendung. Dieses arbeitet in einer Bragg-Brentano-Anordnung und mit einem X’celerator-Halbleiterdetektor, wodurch eine hohe Präzision und gleichzeitig eine hohe Analysegeschwindigkeit gewährleistet werden. Die Messungen wurden mit Cu-K α Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) bei einer Schrittweite von $0,01^\circ$ und einer Geschwindigkeit von 60 s/Grad gemessen. Die Auswertung der Messungen wurde von der Software HighScore Pro von Malvern Panalytical anhand der tabellierten Datenbank ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) des Karlsruher Fachinformationszentrums durchgeführt.

Die Komponenten des Röntgendiffraktometers sind Röntgenröhre, Detektor und Probenstisch. Gemäß der Bragg-Brentano-Anordnung sind die Röntgenröhre und der Detektor im selben Winkel θ zum Probenstisch ausgerichtet. Im Zuge einer Messung bewegen sich sowohl Röhre als auch Detektor entlang des Goniometerkreises im selben Winkel aufeinander zu, während die Probe in ihrer Position auf dem Probenstisch fixiert bleibt. Mittels einer Kathode in der Röntgenröhre werden Elektronen via Hochspannung zu einer metallischen Anode beschleunigt. Während dieses Prozesses wird elektromagnetische Strahlung freigesetzt, welche die für die Messung notwendige charakteristische Röntgenstrahlung besitzt. Der Detektor misst die Intensitätsänderung der an der Probenoberfläche gebeugten Strahlung, womit Rückschlüsse auf die Kristallographie der Probe geschlossen werden können.

Der zugrunde liegende Mechanismus wird anhand der Bragg-Gleichung (Gleichung 4.3.1) beschrieben und ist in Abbildung 25 dargestellt. Die auf die kristalline Probenoberfläche treffende Röntgenstrahlung wird nach den diskreten Beugungsbedingungen der Bragg-Gleichung gebeugt und die Strahlungsintensität in Abhängigkeit des Winkels gemessen.

$$n'\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (4.3.1)$$

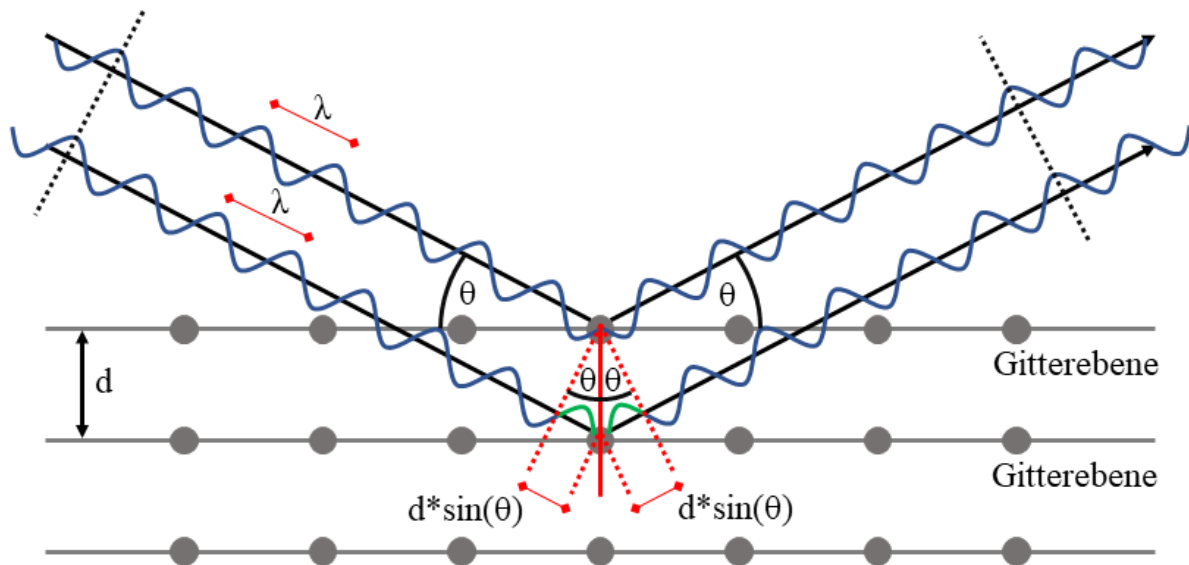


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Bragg-Gleichung

Gemäß der Bragg-Gleichung interferieren die elektromagnetischen Wellen der charakteristischen Röntgenstrahlung, welche auf die Gitterebenen der Probenoberfläche treffen, konstruktiv bei einem Gangunterschied, der einem ganzzahligen Vielfachen n' der Wellenlänge entspricht. Dabei ist die Abhängigkeit des Gangunterschieds mit dem Netzebenenabstand d und dem Einfallswinkel θ trigonometrisch beschrieben. Die so gemessenen Reflexe sind einer kristallinen Phase anhand der Position und Intensität eindeutig zuordbar. Eine ausführliche Erklärung zu der Funktionsweise der XRD sowie weitere Möglichkeiten der Nutzung werden in Spieß et al. [156] vorgestellt und erläutert.

4.2.3. Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie ermöglicht die topografische, morphologische und kristallografische Untersuchung von Materialien bei sehr hohen Auflösungen mit einer hohen Tiefenschärfe. Des Weiteren lässt sich die chemische Zusammensetzung eines Werkstoffs ermitteln. Es wird grundsätzlich zwischen den Funktionsweisen Rasterelektronenmikroskopie (REM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und der Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) unterschieden. Alle drei Verfahren fallen unter die Kategorie der Elektronenmikroskopie, da zur Abbildung und Analyse anstelle von Licht Elektronen verwendet werden. Mithilfe einer Kathode werden diese beschleunigt und über ein Zusammenspiel aus Magnetlinsen und weiteren Aperaturen fokussiert. Dies führt zu einer deutlich höheren Auflösung und Tiefenschärfe im Vergleich zur gängigen Lichtmikroskopie. Ein weiterer wesentlicher Unterschied ist die Möglichkeit der spektroskopischen und

analytischen Untersuchung durch die Interaktion von Primärelektronen und Materie, um das untersuchte Material lokal zu charakterisieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Untersuchungen am REM durchgeführt, deshalb wird im folgenden Abschnitt die Funktionsweise weiter erläutert.

In einem REM wird ein fokussierter Elektronenstrahl in konvergierender Form über die Oberfläche eines Objekts in einem bestimmten Muster gerastert. Die Elektronen, die durch die Wechselwirkung zwischen dem Primärelektronenstrahl und dem Objekt erzeugt werden, werden zur Abbildung oder Analyse genutzt. Dabei erfolgt eine Unterscheidung zwischen zwei grundlegenden Arten von Kontrasten in der Abbildung: Sekundärelektronen- (SE) und Rückstreuielektronen (BSE)-Kontrast. Diese werden mithilfe verschiedener Detektoren erfasst. Sekundärelektronen, die aufgrund ihrer geringen Energie direkt von der Oberfläche der Probe stammen, eignen sich zur Darstellung der Topografie. Im Gegensatz dazu haben die elastisch zurückgestreuten Elektronen (BSE), eine höhere Energie als die Sekundärelektronen und stammen aus tieferen Schichten der Oberfläche. Die Intensität dieser zurückgestreuten Elektronen entspricht der durchschnittlichen Ordnungszahl des Materials und bietet somit einen chemischen Materialkontrast. Die Energiedispersive Röntgenspektrometrie (EDX/EDS) funktioniert, indem es die Röntgenstrahlen detektiert, die von einem Material emittiert werden, wenn dieses mit einem Elektronenstrahl bestrahlt wird. Diese Röntgenstrahlen haben energiespezifische Signaturen, die es ermöglichen, die chemische Zusammensetzung eines Materials punktuell oder flächig zu bestimmen. Darüber hinaus können im REM oder im TEM die von einer Mehrfachbeugung resultierenden Rückstreuielektronen ein sogenanntes Kikuchi-Muster, zur Identifizierung von Phasen sowie zur Analyse von Gefügen und Texturen erzeugen. Für beide Analysen ist ein entsprechender Detektor notwendig. Eine detailliertere Beschreibung der Funktionsweise kann Goldstein et al. [157] entnommen werden.

Am Gerätezentrum für Mikro- und Nanoanalytik der Universität Siegen wurde für die hier beschriebenen Untersuchungen ein Feldemissions-Zweistrahlergerät der Helios Nanolab 600 Serie von Thermo Fisher (früher FEI) mit einer maximalen Spannung von 30 kV und einer zusätzlichen Ionenquelle (Focused Ion Beam - FIB) verwendet. Das Gerät verfügt über eine Auflösung von 0,9 nm bei 15 kV im SE-Modus und ermöglicht Zielpräparationen mit einer Ionenstrahlquelle bei einer Auflösung von bis zu 5 nm. Für die chemische und kristallographische Phasenanalyse war das Helios Nanolab 600 Gerät mit einem EDS-Detektor (Silicon Drift Detector – SD-Detektor) sowie einem 3D-EBSD-Pegasus-XM-4-Detektor von EDAX ausgestattet, die für die Identifizierung und Quantifizierung von Phasen genutzt wurden.

4.2.4. Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DDK/engl. DSC – Differential-Scanning-Calorimetry) ist eine wichtige analytische Technik in der Materialwissenschaft und Thermodynamik. Sie dient der Charakterisierung thermischer Eigenschaften von Materialien. Das Verfahren basiert auf dem Prinzip, dass Materialien beim Erhitzen oder Abkühlen thermische Energie aufnehmen oder abgeben. Die DSC ermöglicht die präzise Messung dieser Energieänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Dadurch können bedeutsame Einblicke in die Materialeigenschaften und -reaktionen ermöglicht werden. Grundsätzlich besteht ein DSC-Gerät aus einer Probe und einer Referenz, die beide gleichzeitig einer kontrollierten Temperaturänderung unterzogen werden. Während des Versuchs werden die Energiezufuhr oder -abgabe der Probe gemessen, um Rückschlüsse auf physikalische und chemische Prozesse zu ziehen. Die gemessenen Daten werden in einem Diagramm dargestellt, wobei die Temperatur auf der horizontalen Achse und die Wärmestromänderung auf der vertikalen Achse aufgetragen werden. Eine der häufigsten Anwendungen der DSC ist die Bestimmung von Phasenübergängen in Materialien, wie beispielsweise Schmelz- oder Erstarrungsprozesse, Glasübergänge oder Kristallisationsereignisse. Diese Phasenübergänge sind mit charakteristischen Peaks im DSC-Diagramm verbunden, die Informationen über die Schmelz- oder Kristallisationsenthalpie sowie die dazugehörigen Temperaturbereiche liefern. Abbildung 26 stellt schematisch ein DSC-Signal mit charakteristischem Peak und dessen Differenzial zur Auswertung dar. Dabei stellt ein negativer Peak eine exotherme Reaktion, wie beispielsweise eine Kristallisation oder chemische Reaktionen, dar. Es wird demnach Wärme vom Material abgegeben. Ein positiver Peak stellt eine endotherme Reaktion dar, bei der Wärme aufgenommen wird. Zu solchen Reaktionen zählen beispielsweise das Schmelzen oder Verdampfen von Substanzen.

Darüber hinaus ermöglicht die DSC die Untersuchung von Reaktionskinetiken und Reaktionsenthalpien in chemischen Prozessen. Sie kann zur Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten, Aktivierungsenergien und Reaktionsmechanismen verwendet werden. Ein weiterer wichtiger Anwendungsbereich der DSC liegt in der Charakterisierung von Materialien hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität und Alterung. Die Messung von Oxidations- oder Zersetzungsprozessen kann wichtige Informationen über die Lebensdauer und Anwendbarkeit von Materialien liefern.

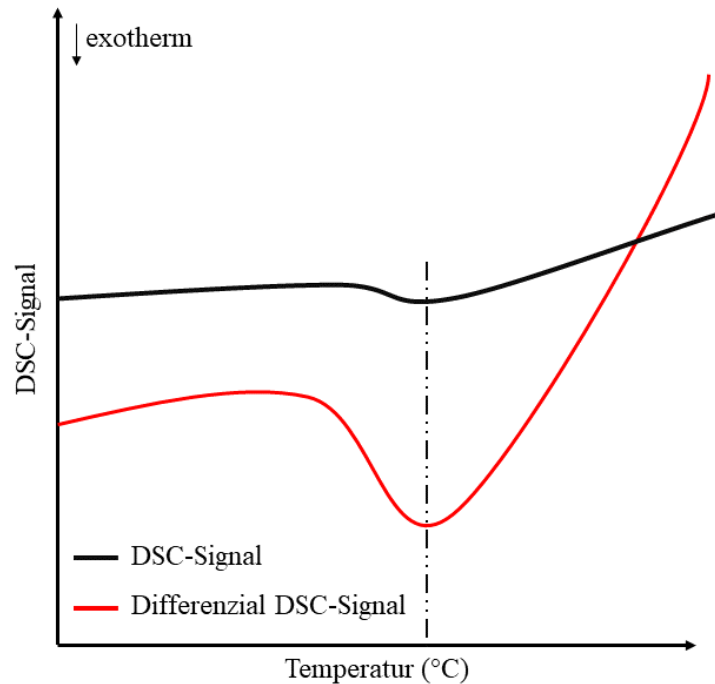


Abbildung 26: Schematische Darstellung zur Auswertung und Temperaturbestimmung eines DSC-Signals über das Differenzial

Die dynamische Differenzkalorimetrie hat sich als äußerst nützliche Technik in verschiedenen wissenschaftlichen Disziplinen etabliert. Ihre Fähigkeit, thermische Eigenschaften und Reaktionen auf molekularer Ebene zu untersuchen, macht sie zu einem unverzichtbaren Werkzeug bei der Materialentwicklung, Qualitätssicherung und Forschung.

Für die DSC-Messungen in dieser Arbeit wurde vom „Lehrstuhl für Chemie und Struktur neuer Materialien“ ein DSC-Gerät der Firma Netzsch vom Typ STA 449 C Jupiter zur Verfügung gestellt. Dieses Gerät erlaubt simultane DSC/DTA- (DTA – Differenz-Thermo Analyse) sowie TGA-Messungen (TGA – Thermo-Gravimetrische Analyse). Der Messbereich liegt zwischen RT und 1500 °C, was für die Messungen der V-Ti-B-Legierungen zur Untersuchung des isothermen Schnitts bei 1400 °C ausreichend ist. Die Messungen wurden mit einem Temperaturprogramm durchgeführt, welches die untersuchten Proben und die Referenzprobe aus Nickel in 10 °C/min Schritten von RT auf 1400 °C aufheizt und wieder abkühlt. Um den Einfluss von Oxidationsreaktionen ausschließen zu können, wurden die Probenhalter mit Zirkonfolie bestückt. Sie fungiert als Oxidationsschild und verhindert somit die Oxidation der Proben. Des Weiteren wurden die Probenkammern mit Argon geflutet, welches zusätzlich mithilfe eines Reinigungsfilters der Firma LTP-Edelgase - Oxiclear vom Typ DGP-250-R1 gefiltert wurde, sodass der Einfluss von Sauerstoff in der Kammeratmosphäre weiter verringert werden konnte.

Das Kapitel beschreibt die Optimierung und Validierung eines Datensatzes für das ternäre System V-Si-B, das durch selbst durchgeführte Untersuchungen verbessert wurde. Um die Datenbank mit Titan zu erweitern, wurden alle relevanten Teilsysteme generiert und experimentell validiert.

Herstellung der Legierungen: *Die Legierungen wurden mittels Vakuumlichtbogenofens unter Argonatmosphäre hergestellt, wobei die Elemente Vanadium, Silizium, Titan und Bor von hoher Reinheit verwendet wurden. Nach der Schmelze wurden die Proben mehrfach umgeschmolzen und wärmebehandelt, um eine homogene Mikrostruktur zu erreichen.*

Experimentelle Methoden:

1. **Probenpräparation:** *Proben wurden in ca. 3 mm dicke Stücke geschnitten, warmeingebettet, plangeschliffen und poliert. Pulverisierte Proben wurden für Röntgendiffraktometrie und dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) vorbereitet.*
2. **Röntgendiffraktometrie:** *Die Phasenzusammensetzung wurde mittels Röntgendiffraktometer analysiert, um die kristalline Struktur zu bestimmen und die Phasenidentität zu ermitteln.*
3. **Elektronenmikroskopie:** *Mit einem REM wurden die topografischen, morphologischen und chemischen Eigenschaften der Legierungen untersucht. Elektronenmikroskopie bietet hohe Auflösung und ermöglicht lokale chemische Analysen anhand des chemischen Kontrasts im BSE-Modus.*
4. **Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC):** *Diese Methode misst Energieänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur, um Phasenübergänge, Reaktionskinetiken und thermische Stabilität zu bestimmen. Die Messungen wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt, um Oxidation zu vermeiden.*

Insgesamt bietet das Kapitel einen umfassenden Überblick über die experimentellen Methoden zur Herstellung, Präparation und Analyse der untersuchten Legierungen sowie zur Validierung der entwickelten thermodynamischen Datenbank.

5. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel wird zunächst die generierte V-Si-B-Datenbank vorgestellt. Gemäß Formel (2.3.22) sind für die Berechnungen des V-Si-B-Systems die drei binären Subsysteme V-Si, V-B und Si-B zu generieren. Zusätzlich müssen thermodynamische Parameter für auftretende ternäre Phasen ermittelt werden. Die erstellte V-Si-B-Datenbank wird dargestellt und die im Rahmen von experimentellen Untersuchungen stattgefundene Modifikation dessen Parameter erläutert. Basierend auf dem ternären System wird die Ergänzung der Datenbank um die Elemente Ti und Cr erläutert. Es wird auf die Darstellung der berechneten Phasendiagramme, deren thermodynamischen Parameter im Zuge der Ergänzung um Ti und Cr nicht weiter angepasst werden mussten, verzichtet und auf den Anhang verwiesen. Berechnete Phasendiagramme von Systemen, deren Parameter jedoch modifiziert werden mussten, werden im Vergleich zur Literatur dargestellt. Im Anschluss wird das untersuchte V-Ti-B-System genauer betrachtet und erläutert, da es den Hauptbestandteil dieser Arbeit repräsentiert. Die entwickelten und angepassten Parameter der Datenbank werden ebenfalls dem Anhang beigelegt und nur in Einzelfällen zur Veranschaulichung genauer diskutiert. Zum Abschluss wird auf die Validierung des V-Ti-B-Datensatzes anhand von experimentellen Untersuchungen der in Kapitel 4 erwähnten Legierungen eingegangen. Die Gesamtheit der generierten Datensätze zu den Legierungssystemen stellen das Ergebnis in Form einer V-Si-B-Ti-Cr-Datenbank dar.

5.1. Entwicklung der V-basierten thermodynamischen Datenbank

Die hier entwickelte thermodynamische Datenbank beruht ursprünglich auf der Simulation des ternären V-Si-B-Systems basierend auf den in der Literatur vorhandenen binären und ternären Datensätze [29]. Aus diesem Grund wird in diesem ersten Teilkapitel auf die Modellierung des V-Si-B-Systems und die Optimierung der V-reichen Ecke des Phasendiagramms bzgl. der T2-Phase eingegangen.

5.1.1. Generierung des V-Si-B-Datensatzes

Die thermodynamische Datenbank des V-Si-B-Systems wurde anhand der in Kapitel 2 erläuterten CALPHAD-Methode mithilfe der kommerziellen Software FactSage™ der Firma GTT erstellt. An der Universität Siegen ist kein Datensatz zu diesem System vorhanden, weshalb dieser samt seiner 3 binären Teilsysteme erstellt werden musste. Die in der Literatur publizierten thermodynamischen Parameter der binären Systeme und des ternären Systems

wurden mittels FactSage™ als Datensatz übernommen. Da die Parameter aus der Literatur in einer gemeinsamen Datenbank zusammengeführt wurden, mussten einige der thermodynamischen Parameter unterschiedlicher Phasen iterativ aneinander angepasst werden. Zu diesem Zweck wurden diese Parameter gegeneinander variiert und die Auswirkung auf das simulierte Phasendiagramm untersucht. Dieser Schritt wurde mit allen Phasen, welche nach Übernahme der Parameter Abweichungen von der Literatur aufwiesen wiederholt.

Die Genauigkeit der binären Teilsysteme soll im Folgenden genauer betrachtet werden. In Tabelle 9 sind die, mit diesem Datensatz berechneten invarianten Reaktionen und Temperaturen des binären V-B-Systems im Vergleich zu den von Pinto da Silva [29] berechneten Werten dargestellt.

Tabelle 9: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des V-B-Systems im Vergleich zur Literatur [29] (Abweichungen wurden fett markiert)

Reaktionen	B-Gehalt in der Schmelze in At.-%	Temperatur in °C	Quelle
$L \rightleftharpoons V + V_3B_2$	11,3	1732,0	[29]
	11,3	1732,0	Diese Arbeit
$L + VB \rightleftharpoons V_3B_2$	18,7	1905,0	[29]
	18,7	1905,0	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons VB$	50,0	2585,0	[29]
	50,0	2585,0	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons VB + V_5B_6$	54,5	2584,0	[29]
	54,5	2584,0	Diese Arbeit
$L + V_3B_4 \rightleftharpoons V_5B_6$	51,5	2585,0	[29]
	51,4	2584,0	Diese Arbeit
$L + V_2B_3 \rightleftharpoons V_3B_4$	53,1	2599,0	[29]
	53,3	2601,0	Diese Arbeit
$L + VB_2 \rightleftharpoons V_2B_3$	53,6	2605,0	[29]
	53,6	2606,0	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons VB_2$	66,7	2767,0	[29]
	66,7	2767,0	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons VB_2 + B$	96,2	2037,0	[29]
	96,2	2037,0	Diese Arbeit

Anhand der Tabelle wird ersichtlich, dass der binäre Datensatz lediglich eine Abweichung von maximal 2 °C sowie einen Konzentrationsunterschied des Borgehalts in der Schmelze von 0,2 At.-% aufweist. In diesem Datensatz sind alle intermetallischen Phasen (VB_2 , V_5B_6 , V_3B_2 , V_3B_4 , VB , V_2B_3) und der β -rhomboedrische Bor-Mischkristall gemäß der Stöchiometrie ideal und ohne Wechselwirkungen generiert. Zur Berechnung der Schmelze wurde das Redlich-Kister-Muggianu-Polynom verwendet [20]. Der Vanadium-Mischkristall wurde mithilfe des Untergittermodells der Struktur $(V)_1(va, B)_3$ erstellt.

Die Genauigkeit des binären V-Si-Systems ist bezüglich des thermodynamischen Datensatzes an die Daten von Zhang et al. [54] angelehnt. Ein Großteil der intermetallischen Phasen des Systems (V_6Si_5 , V_5Si_3 , VSi_2) wie ebenfalls der Silizium-Mischkristall in der Diamantstruktur wurden als stöchiometrisch ideale Phase angenommen. Die Schmelze wurde als Lösungsphase mithilfe des Redlich-Kister-Muggianu-Polynoms generiert. Zur Berechnung des Vanadium-Mischkristalls wurde auf der Untergitterstruktur, welche für das V-B-System verwendet wurde, auf dem ersten Untergitter das Element Si ergänzt. Somit ergibt sich für die thermodynamische Berechnung des Mischkristalls die Struktur $(V, Si)_1(va, B)_3$. Die intermetallische Phase V_3Si beruht ebenfalls auf dem Untergittermodell und besitzt die Struktur $(V, Si)_{0.75}(V, Si)_{0.25}$. Die Abweichungen des Systems betragen maximal 33 °C bzgl. der Reaktionstemperaturen und 2,2 At.-% bzgl. des Siliziumgehalts in der Schmelze. Die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Reaktionstemperaturen und -konzentrationen sind im Vergleich zu den experimentell ermittelten Werten nach Zhang et al. [54] in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des V-Si-Systems im Vergleich zur Literatur [54] (Abweichungen wurden fett markiert)

Reaktionen	Si-Gehalt der Schmelze in At.-%	Temperatur in °C	Quelle
$L \rightleftharpoons Si + VSi_2$	95,0	1393	[54]
	94,7	1395	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons VSi_2$	66,6	1670	[54]
	66,6	1683	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons VSi_2 + V_6Si_5$	59,0	1640	[54]
	57,9	1631	Diese Arbeit
$L + V_5Si_3 \rightleftharpoons V_6Si_5$	57,0	1670	[54]
	56,3	1664	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons V_5Si_3$	37,5	2010	[54]
	37,5	1991	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons V_5Si_3 + V_3Si$	29,0	1895	[54]
	27,6	1915	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons V_3Si$	25,0	1925	[54]
	25,0	1921	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons V_3Si + V$	13,0	1870	[54]
	10,8	1837	Diese Arbeit
$V_6Si_5 \rightleftharpoons V_5Si_3 + VSi_2$	45,4	460	[54]
	45,6	459	Diese Arbeit

Das letzte binäre Teilsystem Si-B ist an die experimentell ermittelten Ergebnisse von Chen et al. [48] angelehnt. Die Berechnung des Silizium-Mischkristalls wurde identisch zum V-Si-System mithilfe des Redlich-Kister-Muggianu-Polynoms generiert. Die Phasen SiB_3 und SiB_6 wurden als stöchiometrisch ideale Lösungen dargestellt. Die Berechnung der Schmelze

wurde ebenfalls mithilfe des Redlich-Kister-Muggianu-Polynoms durchgeführt. Die SiB_n Phase wurde mithilfe von 3 Untergittern mit der Struktur $(\text{B})_{61}(\text{Si})_1(\text{B},\text{Si})_8$ generiert. Die letzte Phase des Systems, der Bor-Mischkristall, wurde ebenfalls mithilfe des Untergittermodells und der Struktur $(\text{B})_{93}(\text{B},\text{Si})_{12}$ erstellt. Die Temperaturabweichung beträgt maximal 12°C und die Konzentrationsabweichung maximal $1,9 \text{ At.}\%$. Tabelle 11 zeigt den Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit berechneten Reaktionstemperaturen und -konzentrationen mit den experimentell ermittelten Werten nach Chen et al. [48].

Tabelle 11: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des Si-B-Systems im Vergleich zur Literatur [48] (Abweichungen wurden fett markiert)

Reaktionen	B-Gehalt der Schmelze in At.-%	Temperatur in $^\circ\text{C}$	Quelle
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Si} + \text{SiB}_6$	12,7	1362	[48]
	12,7	1362	Diese Arbeit
$\text{L} + \text{SiB}_n \rightleftharpoons \text{SiB}_6$	65,3	1850	[48]
	64,9	1848	Diese Arbeit
$\text{L} + \text{B} \rightleftharpoons \text{SiB}_n$	90,7	2020	[48]
	88,8	2017	Diese Arbeit
$\text{Si} + \text{SiB}_6 \rightleftharpoons \text{SiB}_3$	-	1270	[48]
	1,6	1282	Diese Arbeit

Die thermodynamischen Daten des ternären Systems werden aus den binären Teilsystemen extrapoliert. Ergänzend, zu den bisher dargestellten binären Systemen, müssen dementsprechend ternäre Phasen generiert bzw. Phasen für genauere Berechnungen angepasst werden. Hierzu zählt beispielsweise die Überführung einer zuvor stöchiometrisch generierten Phase in ein Untergittermodell. Gemäß der zugrundeliegenden Daten von Pinto da Silva et al. [29] wurden für das ternäre System V-Si-B die beiden ternären Phasen $\text{V}_5\text{Si}_3\text{B}_x$ (D8₈), welche eine mit Bor angereicherte V_5Si_3 -Phase darstellt, und V_5SiB_2 (T2) ergänzt. Beide Phasen wurden nach dem Untergittermodell berechnet, wobei folgende Strukturen verwendet wurden:

- D8₈ $(\text{V})_{0,5556}(\text{B}, \text{Si})_{0,3333}(\text{B},\text{va})_{0,1111}$
- T2 $(\text{V})_{0,625}(\text{B}, \text{Si})_{0,375}$.

Die Genauigkeit der hier erstellten Datenbank bzw. der Berechnungen im Vergleich zur Literatur ist anhand der invarianten Reaktionen und den zugehörigen Temperaturen bzw. der B- und Si-Konzentration in der Schmelze in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des V-Si-B-Systems im Vergleich zur Literatur [29] (Abweichungen wurden fett markiert)

Reaktionen	Konzentration der Schmelze in At.-%		Temperatur in °C	Quelle
	B-Gehalt	Si-Gehalt		
$L + B \rightleftharpoons VB_2 + SiB_n$	87,4	8,8	1996	[29]
	87,4	8,8	1996	Diese Arbeit
$L + VB \rightleftharpoons T2 + V_5Si_3$	8,1	26,5	1882	[29]
	8,1	26,3	1884	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons T2 + V_5Si_3 + V_3Si$	6,3	23,1	1848	[29]
	6,3	28,9	1848	Diese Arbeit
$L + VB \rightleftharpoons V_3Si_2 + T2$	14,0	5,9	1847	[29]
	14,0	5,9	1847	Diese Arbeit
$L + SiB_n \rightleftharpoons VB_2 + SiB_6$	64,5	32,3	1834	[29]
	64,5	32,3	1834	Diese Arbeit
$L + VB + V_5Si_3 \rightleftharpoons D8_8$	7,0	43,7	1796	[29]
	7,0	44,0	1792	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons T2 + V_3Si + V$	7,3	6,6	1741	[29]
	7,3	6,6	1741	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons T2 + V + V_3B_2$	10,4	2,6	1729	[29]
	10,4	2,6	1729	Diese Arbeit
$L + V_5Si_3 \rightleftharpoons D8_8 + V_6Si_5$	2,5	54,2	1646	[29]
	2,5	54,3	1643	Diese Arbeit
$L + V_2B_3 \rightleftharpoons VSi_2 + V_3B_4$	7,8	56,9	1613	[29]
	7,8	57,0	1613	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons D8_8 + V_6Si_5 + VSi_2$	2,5	55,9	1611,5	[29]
	2,5	55,9	1611,5	Diese Arbeit
$L + V_3B_4 \rightleftharpoons V_5B_6 + VSi_2$	7,4	56,1	1611,1	[29]
	7,3	56,1	1610,8	Diese Arbeit
$L + V_2B_3 \rightleftharpoons VB_2 + VSi_2$	8,8	59,9	1608	[29]
	8,8	59,9	1608	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons VB + D8_8 + VSi_2$	6,2	54,9	1604	[29]
	6,2	54,9	1605	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons Si + VB_2 + VSi_2$	5,0	85,5	1374	[29]
	5,0	85,5	1374	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons SiB_6 + Si + VB_2$	13,1	86,5	1361	[29]
	13,1	86,5	1361	Diese Arbeit

Die maximale Abweichung in den berechneten Reaktionstemperaturen beträgt lediglich 4 °C. In den berechneten Konzentrationen der Schmelze beläuft sich die maximale Abweichung des B-Gehalts auf 0,1 At.-% und des Si-Gehalts auf 5,8 At.-%. Hier ist zu erwähnen, dass die Abweichung der Siliziumkonzentration auf Modifikationen der T2-Phase, welche im nächsten Teilkapitel beschrieben wird, zurückzuführen sind.

5.1.2. Untersuchungen in der V-reichen Ecke des ternären Phasendiagramms

Zur Verbesserung der Vorhersagegenauigkeit des entwickelten V-Si-B-Datensatzes, wurden weitere Anpassungen an den Parametern durchgeführt. Die in diesem Teilkapitel beschriebenen Ergebnisse sind im Rahmen des Verbundprojektes von den Projektpartnern am *Forschungsinstitut Jülich* und an der *Otto-von-Guericke Universität Magdeburg* entstanden. Für das Verständnis der Parameteranpassung werden die Untersuchungen von Yang et al. [158, 159] in diesem Teilkapitel erläutert. Der Datensatz beruht in seiner bisher erläuterten Form auf den Daten von Pinto da Silva et al. [29], welche auf Proben basieren, die bei 1400 °C für 48 Stunden wärmebehandelt wurden. Die generierten Ergebnisse und Daten wurden auf 1600 °C extrapoliert, um einen isothermen Schnitt des Phasendiagramms bei 1600 °C zu simulieren. Um die Vanadium-reiche Ecke des Phasendiagramms hinsichtlich der Genauigkeit weiter steigern zu können, wurden von Hasemann weitere Legierungen untersucht [160]. Diese Daten dienen der Modifikation der Liquidusprojektion, welche zuvor von Pinto da Silva et al. [29] und de Lima [73] errechnet und untersucht worden waren. Abbildung 27 zeigt die Vanadium-reiche Ecke der Liquidusprojektionen aller drei Arbeiten im Vergleich.

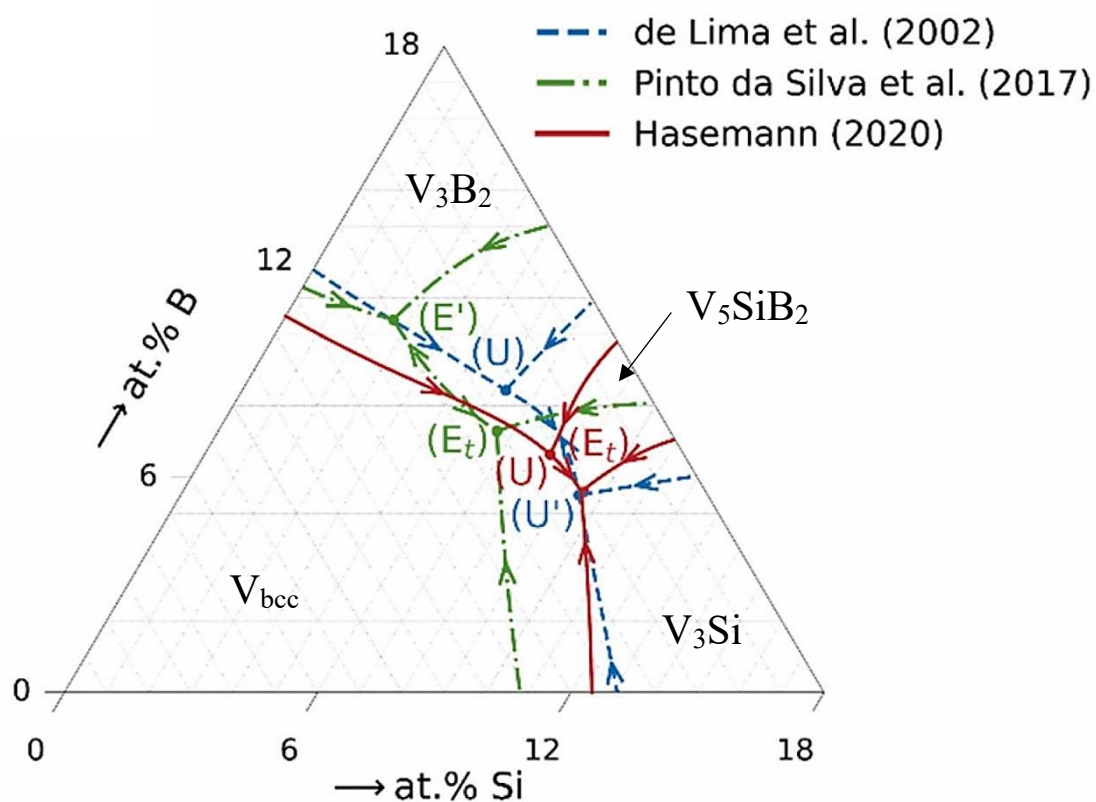


Abbildung 27: Vergleich der Vanadium-reichen Ecke der Liquidusprojektionen des V-Si-B-Systems aus verschiedenen Publikationen [29, 73, 160] nach Yang [158]

Zur eindeutigen Bestätigung der Reaktionstemperaturen und der Liquidusprojektion, dienten die Untersuchungen von Yang et al. [158], welche zehn weitere Legierungen aus der Vanadium-reichen Ecke des V-Si-B-Systems untersuchten. Ein Vergleich mit den Ergebnissen von Hasemann lies die eutektische Reaktion des Systems bestimmen und damit auch eine Anpassung der Phasengebiete in diesem Bereich vornehmen. Abbildung 28 zeigt eine detaillierte Darstellung für die untersuchten Legierungen in der Liquidusprojektion. Hierbei entsprechen die vollen Symbole den von Yang et al. [158] untersuchten Legierungen und die offenen Symbole den Untersuchungen von Hasemann [160].

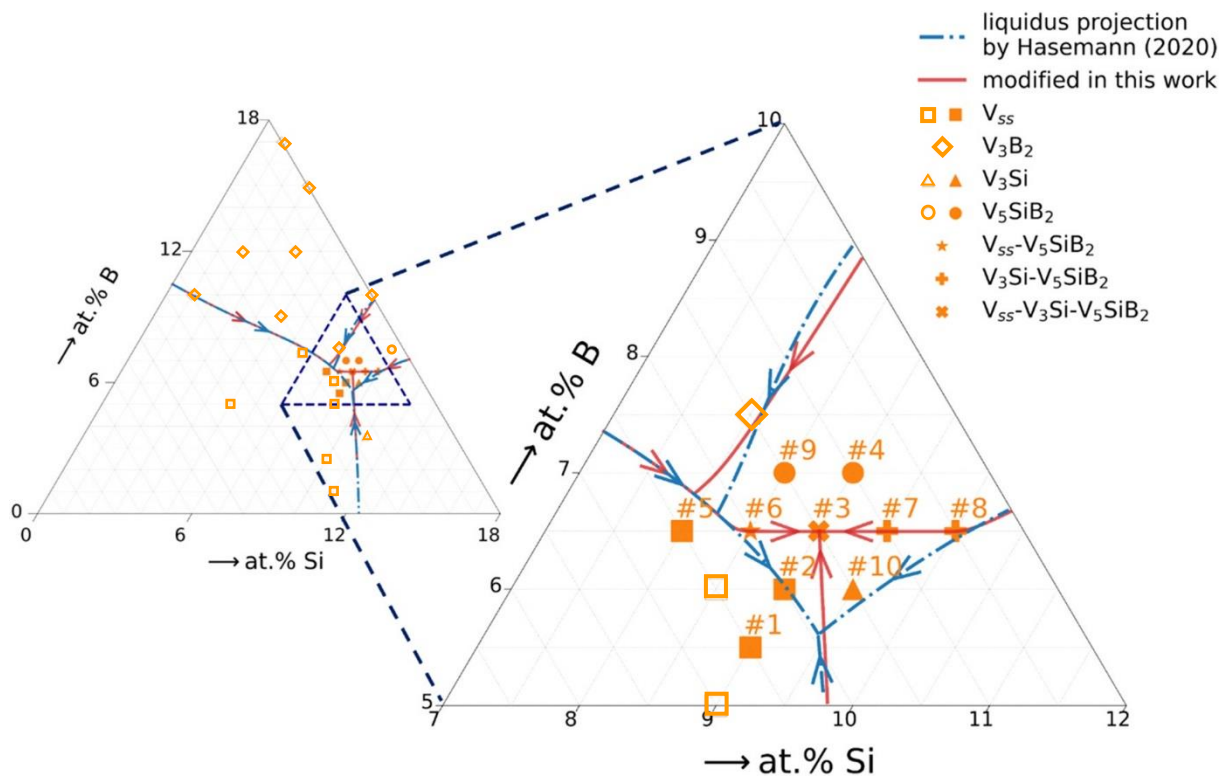


Abbildung 28: Liquidusprojektion des V-Si-B-Systems nahe des Dreiphasengebiets $V-V_3Si-V_5SiB_2$ (T2) optimiert von Yang et al. [158] basierend auf Hasemanns [160] Untersuchungen

Mit dieser Erkenntnis konnte gezeigt werden, dass im isothermen Schnitt bei 1400 °C des V-Si-B-Systems hinsichtlich des Dreiphasengebiets $V-V_3Si-V_5SiB_2$ (T2) weiterer Modifikationsbedarf bestand. Um die Berechnungsgenauigkeit der Datenbank weiter zu steigern, wurde die eutektische Legierung V-9Si-6,5B von Yang et al. [159] bei 1400 °C für 100 und 200 Stunden wärmebehandelt und untersucht. Es galt, dass Gleichgewicht der untersuchten Legierung zu erreichen und auszuschließen, dass weitere Diffusionsvorgänge stattfinden und sich somit die Phasenkonstellation weiter verändert.

Die Untersuchungen ergaben, dass sich eine neue ternäre Phase mit der Struktur V_8SiB_4 , welche in bisherigen Publikationen nicht beschrieben wird, bildet. Diese weist eine ähnliche Kristallstruktur wie die bereits bekannte T2 Phase auf [159].

5.1.3. Anpassung des Datensatzes an die neue T2-Phase bei 1400 °C

Basierend auf den generierten Ergebnissen wurde im Rahmen dieser Arbeit der Datensatz angepasst und ein isothermer schnitt des V-Si-B-Phasendiagramms bei 1400 °C erstellt. Abbildung 29 zeigt eine detaillierte Ansicht der Vanadium-reichen Ecke der Liquidusprojektion mitsamt aller relevanten Untersuchungen zur Anpassung des Datensatzes. Die Abweichung des experimentell relevanten Bereichs und die zugehörigen, thermodynamisch berechneten Ergebnisse sind rot umrandet. Aus dem berechneten Phasendiagramm in Abbildung 29 ist ersichtlich, dass der Vanadium-Mischkristall und die Phasen V_3Si , V_3B_2 und T2 im Bereich der Modifikation der thermodynamischen Parameter relevant sind und somit angepasst werden müssen. Da die thermodynamische Simulation eines Systems von einer Vielzahl an Parametern abhängig ist, wird untersucht, wie sinnvoll die Anpassung der thermodynamischen Parameter der jeweiligen Phasen sind. Ebenfalls wird untersucht, wie groß der Einfluss hinsichtlich einer Verbesserung der Vorhersage der Stabilitätsbereiche der berechneten Phasen ist. Hierzu wurde der Grad des Einflusses durch eine Veränderung der einzelnen Phasen, welche mit der T2-Phase interagieren und in ihrem Umfeld liegen, geprüft. Zu diesem Zweck wurde die Anzahl der thermodynamischen Parameter, welche die thermodynamischen Berechnungen beeinflussen miteinander verglichen. Tabelle 13 zeigt das Resultat dieser Prüfung:

Tabelle 13: Einfluss und Aufwand der Phasenmodifizierungen auf das Ergebnis der Berechnungen des ternären V-Si-B-Systems bei 1400 °C

Phasen	Modell	Auswirkung	Anzahl	
			Parameter G^{ex}	Interaktionsparameter
T2	CEF	groß	7	8
V_3Si	CEF	groß	4	8
V_3B_2	Stöch.	gering	0	0
V_{MK}	CEF	groß	2	2

Da die V_3B_2 -Phase nach dem Modell der idealen Lösung erstellt ist, wirkt sich eine Veränderung der Parameter nicht bedeutsam auf das Ergebnis der Berechnung aus. Die Anzahl an Parametern, welche zur Verbesserung der Vorhersagegenauigkeit genutzt werden können, ist im Vergleich zu den anderen Phasen gering, weshalb der Aufwand einer Veränderung

ebenfalls gering ist. Die Folge daraus ist, dass durch Veränderungen der Parameter kein großer Einfluss auf das zu modifizierende Phasengebiet zu erwarten ist.

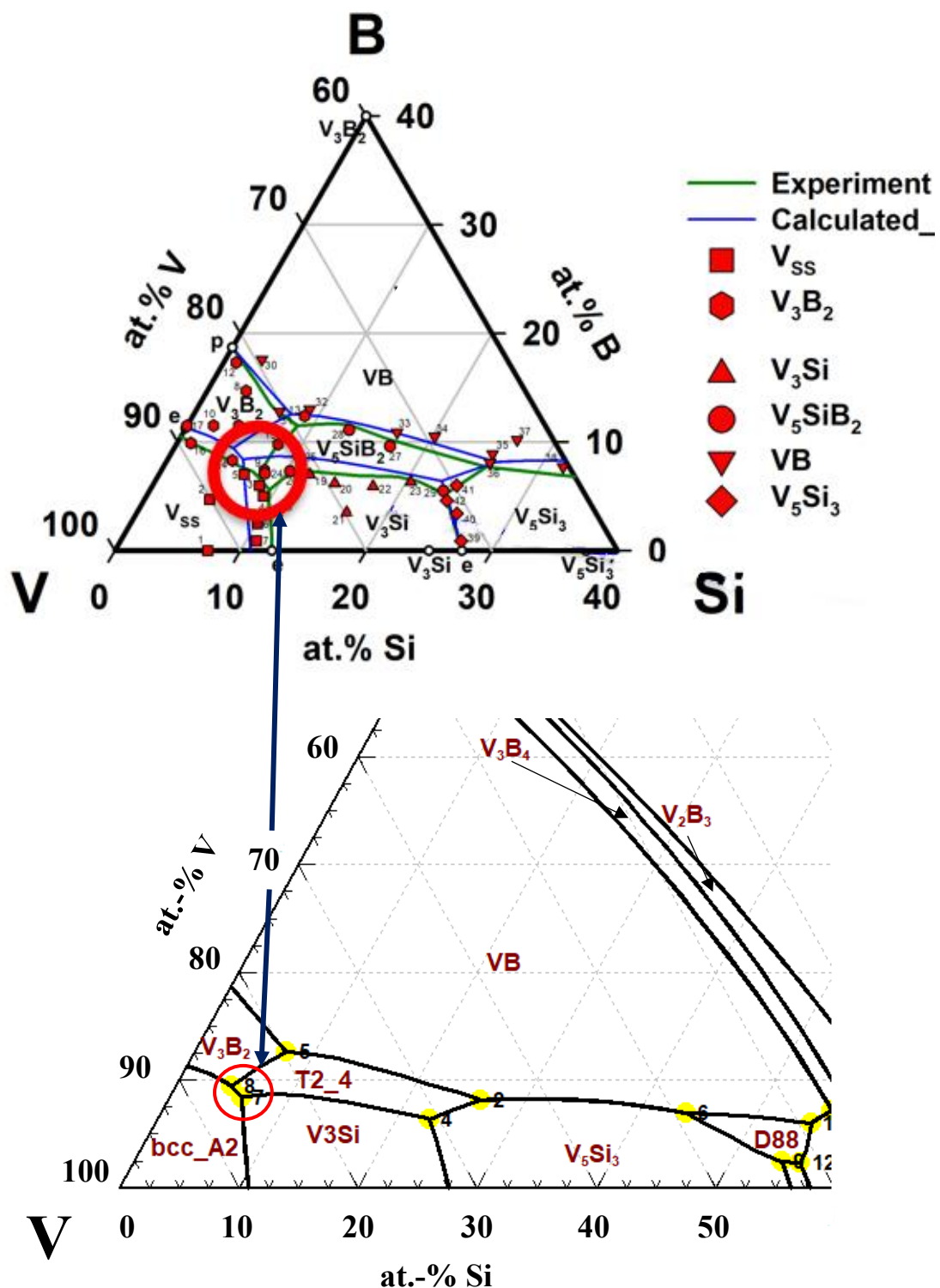


Abbildung 29: Detailansicht der Vanadium-reichen Ecke: Vergleich der experimentellen Ergebnisse nach Hasemann [160] zu der kalkulierten Liquidusprojektion

Die Phasen V_3Si , T2 und der V_{MK} sind nach dem Compound Energy Formalism (CEF) mit verschiedenen Untergittern generiert (s. Kapitel 2). Dies hat zur Folge, dass alle drei Phasen, aufgrund der Anzahl an Untergittern, mit einer hohen Anzahl an Parametern versehen sind. Demnach ist der Anpassungsaufwand anhand dieser Phasen entsprechend größer. Der Einfluss einer Veränderung an den thermodynamischen Parametern ist ebenfalls entsprechend größer, da der Einfluss der Parameter sich direkt auf die damit verbundenen Interaktionen auswirkt. Der V_{MK} findet in der Simulation verschiedener binärer Systeme ebenfalls Anwendung, weshalb von Veränderungen an den thermodynamischen Parametern zur Berechnung dieser Phase abgesehen wurde. Somit bleiben für die Anpassung der Parameter nach Tabelle 13 die beiden Phasen T2 und V_3Si übrig. Aus den Anpassungen der thermodynamischen Parameter beider Phasen ergeben sich für die invarianten Reaktionen des ternären V-Si-B-Systems die in Tabelle 14 gezeigten Veränderungen.

Tabelle 14: invariante Reaktionen bzgl. der V_3Si , V_3B_2 , T2 Phasen und des V_{MK} nach Modifikation der Parameter

Reaktionen	Temperatur in °C	
$L \rightleftharpoons V_3Si + V_{MK} + T2$	1741	vor Anpassung der Parameter
	1731,63	Angepasste Parameter
$L \rightleftharpoons V_3B_2 + V_{MK} + T2$	1729	vor Anpassung der Parameter
	1731,15	Angepasste Parameter

Beide zur Anpassung verwendeten Phasenmodelle (V_3Si und T2) besitzen je acht Parameter für die jeweiligen Endglieder der Untergitter und acht Interaktionsparameter. Daraus ergeben sich insgesamt, die theoretischen Grundlagen berücksichtigend, 32 interagierende Parameter, welche sich bei der kleinsten Veränderung aufeinander auswirken. Die Anpassung der Parameter erfolgte iterativ und manuell, wobei die Auswirkung der Veränderung eines Parameters auf das gesamte System ausgewertet wurde. Nach der Anpassung der Liquidusprojektion an die experimentellen Untersuchungen wurde ebenfalls mittels feiner Approximation das Phasendiagramm angepasst. Abbildung 30 zeigt die Vanadium-reiche Ecke des Ausgangszustandes der Simulation des Phasendiagramms im Vergleich zu dem experimentell ermittelten Phasendiagramm.

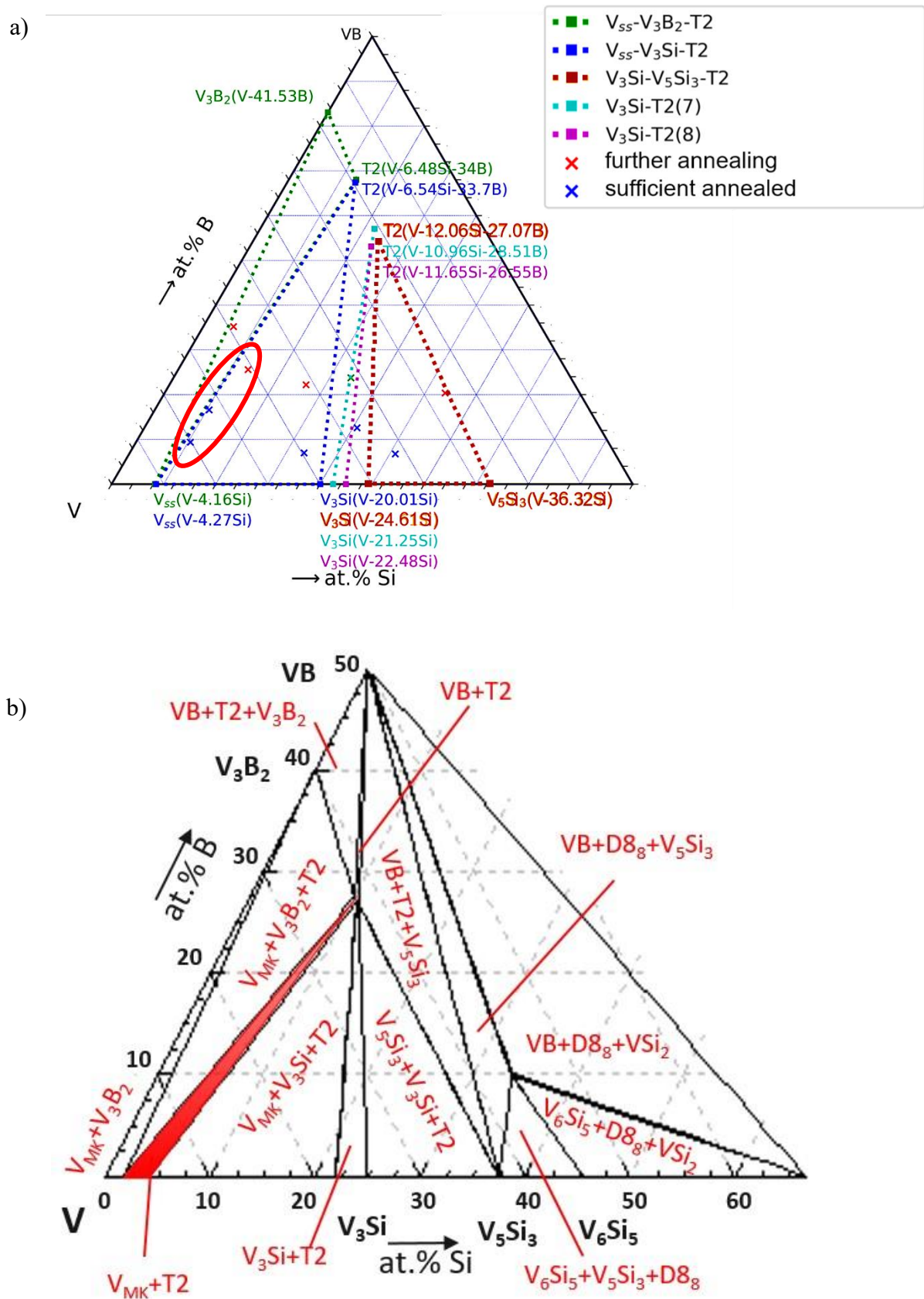


Abbildung 30: Vanadium-reiche Ecke des V-Si-B-Phasendiagramms: (a) experimentell erstellt im Vergleich zum (b) berechneten Phasendiagramm im Ausgangszustand

Die Legierungen innerhalb des rot umrandeten Konzentrationsgebiets liegen gemäß der Untersuchung im Dreiphasengebiet $V_{MK} + T2 + V_3Si$. Es ist ersichtlich, dass das errechnete Phasendiagramm hingegen im isothermen Schnitt bei 1400 °C das Zweiphasengebiet $V_{MK} + T2$ aufweist (rot markiert im berechneten Diagramm). Mithilfe der Parameteranpassung konnte dieses Zweiphasengebiet in den Berechnungen eliminiert werden. Dies hat zur Folge, dass sich die Phasen gemäß der experimentellen Erkenntnisse berechnen lassen. Es ist dennoch auffällig, dass es mithilfe der aktuellen Datenbank nur möglich ist, entweder die V_8SiB_4 -Phase (T2; nominell: V-6,5Si-33B) oder die V_5SiB_2 -Phase (T2; nominell: V-11,5Si-27,4B) bei 1400 °C als stabile Phase zu berechnen. Dies beeinflusst die Genauigkeit der Berechnungen im Umfeld der T2-Phase negativ und erlaubt keine genauen Berechnungen bzgl. der beiden strukturell unterschiedlichen T2-Phasen. Abbildung 31 zeigt die Berechnungen der Vanadium-reichen Ecke nachdem die Parameter modifiziert und an die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen angepasst wurden. Der isotherme Schnitt bei 1600 °C wird von den Parameteranpassungen nicht beeinflusst, sodass mithilfe der Datenbank Berechnungen für 1400 °C durchgeführt werden können, ohne die Genauigkeit bei 1600 °C zu beeinflussen.

Nachdem die Datenbank für das ternäre V-Si-B-System erstellt und für 1400 °C modifiziert wurde, soll sie durch die Elemente Ti und Cr ergänzt werden. Die erweiterte Datenbank lässt durch die Ergänzung um diese Elemente Berechnungen für alle binären und ternären Teilsysteme zu, welche 2, 3 oder 4 Elemente von den Elementen Vanadium, Silizium, Bor, Titan und Chrom umfassen. Durch das Zulegieren von Titan werden, ähnlich wie beim verwandten Mo-Si-Ti-B-System positive Auswirkungen auf die Dichteigenschaften und die Oxidationsresistenz der Legierungen erwartet. Ebenfalls wird durch die Ergänzung des Systems um Chrom, wie bereits in der Literatur bekannt, eine Verbesserung der Oxidationsresistenz vermutet. Die Ergänzung der Datenbank um beide Elemente soll die Entwicklung solcher Legierungen unterstützen und als Werkzeug für thermodynamische Berechnungen dienen.

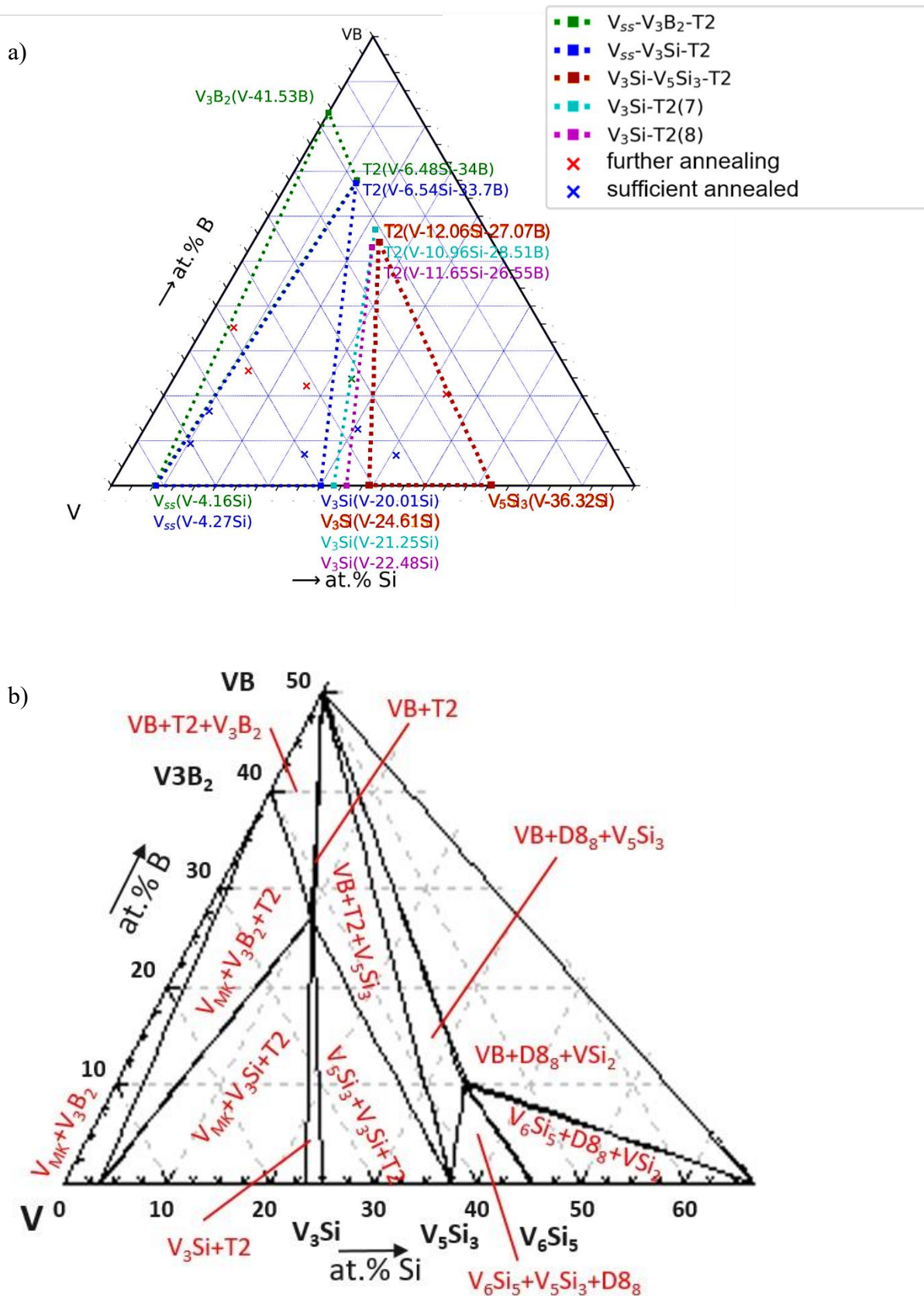


Abbildung 31: Vanadium-reiche Ecke des V-Si-B-Phasendiagramms: (a) experimentell erstellt im Vergleich zum (b) berechneten Phasendiagramm im angepassten Zustand

5.2. Erweiterung der Datenbank um die Elemente Ti und Cr

In diesem Kapitel soll auf die Ergänzung der erstellten ternären V-Si-B-Datenbank um die Elemente Ti und Cr eingegangen werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit erstellte Datenbank sind die fünf Elemente V-Si-B-Ti-Cr vorgesehen, und somit gilt gemäß Gleichung (2.3.22) $N = 5$. Es ergeben sich zur Berechnung der benötigten Teilsysteme zehn binäre Teilsysteme und zehn ternäre Teilsysteme. Durch Extrapolierung und Ergänzung einiger quaternärer Phasen würden sich dementsprechend fünf quaternäre Teilsysteme ergeben, um abschließend das quinäre V-Si-B-Ti-Cr System berechnen zu können. Die notwendigen Systeme sind in Abbildung 6 grafisch dargestellt und werden in Tabelle 15 nochmals zusammengefasst. Aus der Tabelle ist ersichtlich, welche Datensätze bereits durch die Literatur zur Verfügung stehen und welche gänzlich neu erstellt werden müssen.

Tabelle 15: Auflistung der binären, ternären und quaternären Teilsysteme zur Erstellung einer quinären V-Si-B-Ti-Cr-Datenbank

binäre Teilsysteme					
System	Kommentar	System	Kommentar	System	Kommentar
V-Si	Datensatz vorhanden	Si-B	Datensatz vorhanden	B-Ti	Datensatz vorhanden
V-B	Datensatz vorhanden	Si-Ti	Datensatz vorhanden	B-Cr	Datensatz vorhanden
V-Ti	Datensatz vorhanden	Si-Cr	Datensatz vorhanden	Ti-Cr	Datensatz vorhanden
V-Cr	Datensatz vorhanden				
ternäre Teilsysteme					
System	Kommentar	System	Kommentar	System	Kommentar
V-Si-B	Datensatz vorhanden	Si-B-Ti	Datensatz vorhanden	V-B-Cr	Keine Daten
V-Si-Ti	Datensatz vorhanden	Ti-Cr-Si	Datensatz vorhanden	B-Ti-Cr	Keine Daten
V-Si-Cr	Datensatz vorhanden	Si-B-Cr	Datensatz vorhanden	V-Ti-B	exp. Phasendiagramm
V-Ti-Cr	Datensatz vorhanden				
quaternäre Teilsysteme					
System	Kommentar	System	Kommentar	System	Kommentar
V-Si-B-Ti	Keine Daten	V-B-Ti-Cr	Keine Daten	V-Si-Ti-Cr	Keine Daten
Si-B-Ti-Cr	Keine Daten	V-Si-B-Cr	Keine Daten		

Da keine vollständige Datenbank über das quinäre System V-Si-B-Ti-Cr vorhanden ist, wurden zunächst die in der Literatur bereits vorhandenen Datensätze in einer gemeinsamen Datenbank zusammengeführt. Dies ist für das ternäre System V-Si-B und dessen Teilsysteme bereits im vorhergegangenen Teilkapitel erläutert. Zur Erweiterung der erstellten ternären

Datenbank um die Elemente Ti und Cr gilt es, alle fehlenden binären und ternären Systeme bzgl. dieser Elemente ebenfalls in die Datenbank zu implementieren. Tabelle 15 zeigt, dass in der Literatur bereits ein Datensatz zu jedem notwendigen binären System besteht. Dies ist für die ternären Teilsysteme nicht der Fall. Zu den Systemen V-B-Cr, B-Ti-Cr und V-Ti-B sind keine Datensätze in der Literatur zu finden. Zu Letzterem wird lediglich ein experimentelles Phasendiagramm von Enomoto (1992) [112] in der Literatur dargestellt, welches nicht alle Phasengrenzen aufweist, sondern einige Phasengrenzen vorschlägt, jedoch nicht bestätigt. Zu den quaternären Systemen sind weder Daten bekannt, noch Daten in der Literatur vorhanden. Aufgrund des Phasendiagramms von Enomoto ist es zunächst sinnvoll, den Datensatz zu dem ternären System V-Ti-B zu generieren und die Berechnungen mit der Literatur abzugleichen. Des Weiteren ermöglicht die Implementierung des V-Ti-B-Systems Berechnungen zum ersten quaternären System V-Si-B-Ti. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass bereits Daten zum ternären System Mo-Ti-B vorliegen. Aufgrund der ähnlichen Natur zwischen den Refraktären Molybdän und Vanadium kann diese chemische Ähnlichkeit als erste Näherung bei der Erstellung des Datensatzes genutzt werden. In einem weiteren Schritt müssen teilweise Parameter nachträglich angepasst und modifiziert werden. Dies betrifft sowohl Wechselwirkungsparameter, wie auch die Gibbsparameter der einzelnen Phasen.

Um den Rahmen der Arbeit durch die Darstellung aller implementierter Systeme und deren Phasendiagramme nicht zu sprengen, werden die berechneten Phasendiagramme der binären und ternären Systeme, mit Ausnahme des V-Ti-B-Systems im Anhang dargestellt. In den folgenden Kapiteln wird kurz auf die Implementierung und die Genauigkeit der berechneten Daten und somit der erstellten Datenbank eingegangen. Hierzu werden, wie bereits für den Datensatz zum ternären V-Si-B-System, die invarianten Reaktionen, deren Zusammensetzungen (üblicherweise und einheitlich die Konzentration in der Schmelze bzw. reaktionsspezifisch in einer der Phasen) und die Reaktionstemperaturen mit den Literaturdaten verglichen. Zunächst soll die Implementierung der binären Teilsysteme und darauf folgend der ternären Teilsysteme erläutert werden.

5.2.1. Implementierung der binären Cr und Ti Teilsysteme

V-Cr-System

Das V-Cr-System weist eine vollständige Löslichkeit im flüssigen und festen Zustand auf. Dies hat eine im Vergleich zu den weiteren Systemen relativ einfache Simulation und Berechnung des Systems zur Folge, da beide Elemente im festen Zustand einen gemeinsamen

krz Mischkristall bilden. Die Schmelzpunkte beider Elemente werden von der Datenbank korrekt bei 1909,85 °C für Vanadium und bei 1900,79 °C für Chrom berechnet. Das Minimum der Soliduslinie liegt entsprechend der Literatur [117] bei ca. 30 At.-% V und einer Temperatur von 1768 °C. Der generierte Datensatz basiert auf den thermodynamischen Daten von Ghosh [83].

Si-Cr-System

Die Simulation des Si-Cr-Systems basiert auf den thermodynamischen Daten von Vilella [124]. Die bis dato akzeptierten experimentellen Daten des Systems stammen von Gokhale und Abbaschian [123]. Der Vergleich der experimentell untersuchten invarianten Reaktionen, deren Konzentrationen und Temperaturen sind in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des Si-Cr-Systems mit den Werten der Literatur [123]

Reaktionen	Si-Gehalt der Schmelze in At.-%	Temperatur in °C	Quelle
$L \rightleftharpoons Cr_3Si + Cr$	15	1705	[123]
	15,3	1681	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons Cr_3Si + Cr_5Si_3$	35	1660	[123]
	36,5	1673	Diese Arbeit
$Cr_5Si + L \rightleftharpoons CrSi$	51	1413	[123]
	55,8	1447	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons CrSi + CrSi_2$	56	1390	[123]
	57,4	1436	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons CrSi_2 + Si$	87	1305	[123]
	86,4	1334	Diese Arbeit

Das Si-Cr-System wurde von verschiedenen Autoren untersucht und ist stark umstritten. Insbesondere die Phasengrenzen und Bildungstemperaturen der Cr_3Si - und der Cr_5Si_3 -Phasen lagen im Fokus der Untersuchungen. 1971 wurde von Kocherzhinsky [121] das System erneut vollständig untersucht, um den Unstimmigkeiten in der Literatur nachzugehen. Allerdings wurde bei späteren Untersuchungen eine fehlerhafte Reaktionstemperatur zwischen den Phasen $CrSi$ und Cr_2Si ermittelt. Diese wurde mit 1355 °C gemessen und bei 1370 °C aufgezeichnet. Ebenfalls wurde die Schmelztemperatur von Silizium 30 °C höher angegeben, als der bis dato in der Wissenschaft akzeptierte Wert. Da Gokhale und Abbaschian [123] zu einem späteren Zeitpunkt sämtliche Kenntnisse aus der Literatur zur Verfügung standen, wurde sich im Rahmen nachfolgender Arbeiten stets auf die Ergebnisse aus [123] berufen. So wurden im Rahmen der Arbeit von Vilella [124] ebenfalls die experimentellen Daten aus der Publikation von Gokhales und Abbaschians als Grundlage verwendet. Werden die experimentellen

Ergebnisse mit den im Rahmen dieser Arbeit berechneten Daten verglichen, so wird eine sehr gute Übereinstimmung ersichtlich. Die maximale Temperaturabweichung des Systems liegt bei 46 °C und die maximale Konzentrationsabweichung liegt bei 4,8 At.-%. Die Temperaturabweichung ist auf Anpassungen an den thermodynamischen Parametern der binären und ternären Phasen zurückzuführen. Die Modifikation dieser Parameter, zur Steigerung der Genauigkeit in ternären Systemen, welche das System Si-Cr zur Berechnung einbeziehen, wirkt sich ebenfalls auf die Genauigkeit dieses binären Systems aus.

B-Cr-System

Die thermodynamischen Daten des B-Cr-Systems beruhen auf Yamada et al. [132] und wurden aus dem Datensatz zum ternären Fe-Cr-B-System extrahiert. Bis auf die Schmelze und die krz Phase ist dieser Datensatz mithilfe des Modells der idealen Lösungen berechnet worden. Da die Löslichkeiten beider Elemente in jeweils dem anderen Element gering sind, ist dieser Ansatz nicht kritisch und liefert ein sehr genaues Ergebnis. Der Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit berechneten invarianten Reaktionen mit der Literatur ist in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des B-Cr-Systems mit der Literatur [126, 128, 129]

Reaktionen	B-Gehalt der Schmelze in At.-%	Temperatur in °C	Quelle
$L \rightleftharpoons Cr_2B + Cr$	13,5	1630	[126]
	16,8	1603	Diese Arbeit
$L + Cr_5B_3 \rightleftharpoons Cr_2B$	31,0	1870	[128]
	31,2	1876	Diese Arbeit
$L + CrB \rightleftharpoons Cr_5B_3$	34,0	1900	[128]
	35,1	1910	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons CrB + Cr_3B_4$	53,5	2050	[126]
	53,2	2081	Diese Arbeit
$L + CrB_2 \rightleftharpoons Cr_3B_4$	56,0	2070	[128]
	53,3	2082	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons CrB_2 + B$	83,0	1830	[126]
	88,1	1838	Diese Arbeit
$CrB_2 + B \rightleftharpoons CrB_4$	-	1500	[129]
	-	1545	Diese Arbeit

Die Ungenauigkeit des binären B-Cr-Systems beläuft sich auf eine Temperaturdifferenz von maximal 45 °C und eine B-Konzentrationsdifferenz von 5,1 At.-%. Wie bereits im Si-Cr-System erläutert, hängt die hohe Temperaturdifferenz mit den Anpassungen der Berechnungsparameter des betarhomboedrischen Bor-Mischkristalls zusammen. Diese wurden durchgeführt, um die Berechnungen in den höherrangigeren Systemen genauer zu gestalten.

V-Ti-System

Ähnlich wie das V-Cr-System, weist das V-Ti-System eine verhältnismäßig einfache Simulation des Systems auf. Das gesamte System besteht lediglich aus der Schmelze, größtenteils aus dem krz Mischkristall und in einem kleinen Löslichkeitsbereich bis zu ca. 2,5 At.-% bei 400 °C aus dem hdp Mischkristall. Die Schmelztemperatur des reinen Titans wird mit 1648,75 °C mit einer geringen Abweichung von 20 °C berechnet. Der Datensatz wurde nach den Daten von Ghosh [83] generiert und in die hier entwickelte Datenbank implementiert.

Si-Ti-System

Für das binäre Phasendiagramm Si-Ti findet in der Wissenschaft der Datensatz nach Seifert et al. [100] allgemeine Akzeptanz. Im Rahmen der Generierung der V-Si-B-Ti-Cr-Datenbank wurden aus diesem Grund ebenfalls die Parameter aus dem genannten Datensatz entnommen. Die Genauigkeit der resultierenden Berechnungen ist in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des Si-Ti-Systems mit der Literatur [100]

Reaktionen	Si-Gehalt der Schmelze in At.-%	Temperatur in °C	Quelle
$L \rightleftharpoons Ti_{krz} + Ti_5Si_3$	13,7	1340	[95]
	13,3	1351	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons TiSi_2 + Si$	86,0	1330	[95]
	81,5	1331	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons TiSi + TiSi_2$	64,1	1470	[95]
	63,7	1474	Diese Arbeit
$L + Ti_5Si_3 \rightleftharpoons Ti_5Si_4$	48,0	1920	[95]
	49,0	1919	Diese Arbeit
$L + Ti_5Si_4 \rightleftharpoons TiSi$	60,0	1570	[95]
	60,4	1570	Diese Arbeit
$Ti_{krz} + Ti_5Si_3 \rightleftharpoons Ti_3Si$	-	1170	[95]
	-	1172	Diese Arbeit
$Ti_{krz} \rightleftharpoons Ti_{hdp} + Ti_3Si$	-	860	[95]
	-	894	Diese Arbeit

Die berechneten Reaktionen werden in Anlehnung an die Arbeit von Seifert et al. [100] mit den experimentellen Daten von Svenchikov et al. [95] verglichen. Auf einen Vergleich der berechneten Ergebnisse mit den experimentellen Daten von Hansen et al. [94] wird verzichtet, da diese Ergebnisse deutlich älter sind und die Reaktionen $L + Ti_5Si_3 \rightleftharpoons Ti_5Si_4$, $L + Ti_5Si_4 \rightleftharpoons TiSi$, $Ti_{krz} + Ti_5Si_3 \rightleftharpoons Ti_3Si$ und $Ti_{krz} \rightleftharpoons Ti_{hdp} + Ti_3Si$ nicht aus seiner Arbeit resultieren. Für die Reaktion $Ti_{krz} + Ti_5Si_3 \rightleftharpoons Ti_3Si$ ist kein experimenteller Wert zum Si-Gehalt vorhanden, weshalb dieser mit den berechneten Werten nach Seifert et al. [100] verglichen

wird. Mit dem hier erstellten Datensatz liegt dieser im krz Mischkristall bei 2,8 At.-%. Vergleichbar liegen die berechneten Ergebnisse in der Publikation von Seifert et al. [100] bei durchschnittlich 3,7 At.-% Silizium. Für die letzte Reaktion $Ti_{krz} \rightleftharpoons Ti_{hdp} + Ti_3Si$ wird der Silizium-Gehalt des krz Mischkristalls mit dem hier verwendeten Datensatz bei 0,9 At.-% berechnet. Nach den experimentellen Ergebnissen von Sventchikov et al. wird dieser mit einem vergleichbaren Wert von 1,1 At.-% angegeben. Der erstellte und implementierte Datensatz hat somit eine maximale Abweichung bei der Reaktionskonzentration von 4,5 At.-% und eine Temperaturabweichung von maximal 34 °C in der letzten Feststoffreaktion.

B-Ti-System

Das B-Ti-System beruht auf den Datensatz von Ma et al. [93] und Witusiewicz et al. [92], welche den Datensatz modifizierten und später durch das Element Molybdän ergänzten. Dieser Datensatz entspricht gleichzeitig dem jüngsten Datensatz zu diesem System und weist im Vergleich zu älterer Literatur keine Diskrepanzen zwischen den Berechnungsergebnissen und den experimentellen Ergebnissen auf. Da Witusiewicz et al. [92] keine invarianten Reaktionen zu dem simulierten B-Ti-System angeben, werden die hier berechneten Ergebnisse mit den Berechnungen von Ma et al. [93] verglichen und in Tabelle 19 dargestellt.

Tabelle 19: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des B-Ti-Systems mit der Literatur [93]

Reaktionen	B-Gehalt der Schmelze in At.-%	Temperatur in °C	Quelle
$L + TiB_2 \rightleftharpoons Ti_3B_4$	41,9	2204	[93]
	42,0	2208	Diese Arbeit
$L + Ti_3B_4 \rightleftharpoons TiB$	41,3	2180	[93]
	41,2	2173	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons TiB_2 + B$	97,5	2057	[93]
	97,4	2056	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons Ti_{krz} + TiB$	7,5	1532	[93]
	7,1	1522	Diese Arbeit
$Ti_{krz} + TiB \rightleftharpoons Ti_{hdp}$	0,05 (im krz MK)	883	[93]
	0,06 (im krz MK)	907	Diese Arbeit

Der Bor-Gehalt der Reaktion $Ti_{krz} + TiB \rightleftharpoons Ti_{hdp}$ liegt im krz Mischkristall in der Literatur bei 0,05 At.-% und in den Berechnungen mithilfe des hier erstellten Datensatzes bei 0,06 At.-%. Somit ist die Abweichung in dieser Reaktion ebenfalls vernachlässigbar gering. Die maximale Abweichung beträgt in der Bor-Konzentration der Schmelze 0,4 At.-% und bei der Temperatur 24 °C.

Ti-Cr-System

Das Ti-Cr-System ist an den Datensatz von Ghosh [83] angelehnt, da es als binäres Teilsystem des V-Ti-Cr-Systems generiert wurde, welches im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls in die Datenbank integriert wurde. Das binäre Teilsystem wurde seit der Veröffentlichung durch Ghosh [83] nicht weiter modifiziert bzw. neu generiert, weshalb es den aktuellsten Stand dieses Datensatzes darstellt. Die Genauigkeit der Berechnungen ist in Tabelle 20 dargelegt und wird in Anlehnung an Ghosh [83] mit den experimentellen Daten von Murray [133] verglichen. Da das Legierungssystem aus der Schmelze als krz Mischkristall erstarrt, wird der Ti-Gehalt des Mischkristalls zum Vergleich herangezogen.

Tabelle 20: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des B-Ti-Systems mit der Literatur [133]

Reaktionen	Ti-Gehalt des krz Mischkristalls in At.-%	Temperatur in °C	Quelle
$Ti_{krz} \rightleftharpoons Ti_{hdP} + \alpha-Cr_2Ti$	87,5	670	[133]
	88,2	665	Diese Arbeit
$Ti_{krz} + \beta-Cr_2Ti \rightleftharpoons \alpha-Cr_2Ti$	61,0	1220	[133]
	58,5	1228	Diese Arbeit
$Ti_{krz} + \gamma-Cr_2Ti \rightleftharpoons \beta-Cr_2Ti$	-	1270	[133]
	-	1272	Diese Arbeit
$\beta-Cr_2Ti \rightleftharpoons Cr_{krz} + \alpha-Cr_2Ti$	4,0	800	[133]
	4,4	801	Diese Arbeit

Bei der Reaktion $Ti_{krz} + \gamma-Cr_2Ti \rightleftharpoons \beta-Cr_2Ti$ ist kein Ti-Gehalt im krz Mischkristall angegeben. Lediglich für den Ti-Gehalt in der $\gamma-Cr_2Ti$ -Phase ergibt sich laut Literatur ein Wert von 34 – 35 At.-%. Die Berechnungen mithilfe der Datenbank bestimmen den Ti-Gehalt dieser Reaktion bei 34,4 At.-% und liegen somit exakt in der angegebenen Spanne. Werden die vier invarianten Reaktionen betrachtet, so beträgt die maximale Abweichung der berechneten Ti-Konzentration 2,5 At.-% und die maximale Temperaturdifferenz 8 °C.

Werden alle zehn binären Teilsysteme betrachtet, so wird aus den Ergebnissen deutlich, dass eine hohe Genauigkeit in den Berechnungen der Systeme erreicht wird. In der hier erstellten Datenbank werden einige binäre und ternäre Systeme implementiert, welche in dieser Konstellation als Datenbank nicht existieren. Aus diesem Grund müssen im Rahmen der Berechnungsergebnisse Rundungsfehler der Software und auch weitere Parameter untereinander angeglichen werden. Dies kann eine Ursache für die entstandenen, geringen Abweichungen in den binären Systemen sein. Des Weiteren wurden einige binäre Phasen im Rahmen der Generierung der thermodynamischen Datensätze um weitere Elemente erweitert.

Dies führt ebenfalls zwangsläufig zu Anpassungen der Parameter in den ternären Systemen, welche sich auf die Berechnungen der binären Systeme auswirken können.

Im nächsten Teilkapitel wird in ähnlicher Weise auf die Generierung der ternären Teilsysteme eingegangen, welche bereits als Datensätze in der Literatur zur Verfügung standen.

5.2.2. Implementierung der ternären Cr- und Ti-Teilsysteme

V-Si-Ti-System

Der thermodynamische Datensatz des ternären Systems V-Si-Ti wurde von Hu et al. [106] generiert und mithilfe von experimentellen Untersuchungen an acht verschiedenen Legierungen validiert. Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Datensatz zu diesem System wurde in die Datenbank implementiert und anhand der Berechnungen von Hu et al. [106] auf die Berechnungsgenauigkeit geprüft. Der Vergleich der invarianten Reaktionen ist in Tabelle 21 dargestellt.

Tabelle 21: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des V-Si-Ti-Systems mit der Literatur [106]

Reaktionen	Konzentration der Schmelze in At.-%		Temperatur in °C	Quelle
	V-Gehalt	Si-Gehalt		
$L + Ti_5Si_3 \rightleftharpoons V_5Si_3 + V_3Si$	64,1	31,1	2082	[106]
$+ Ti_3Si$	63,4	31,1	2075	Diese Arbeit
$L + Ti_5Si_3 \rightleftharpoons \tau + V_5Si_3$	50,7	44,8	2069	[106]
	48,8	45,1	2056	Diese Arbeit
$L + \tau + V_5Si_3 \rightleftharpoons V_6Si_5$	51,4	47,7	1948	[106]
	51,0	47,8	1944	Diese Arbeit
$L + V_3Si \rightleftharpoons Ti_5Si_3 + (V,Ti)_{krz}$	81,2	9,7	1794	[106]
$+ Ti_3Si$	81,0	10,3	1801	Diese Arbeit
$L + Ti_5Si_3 \rightleftharpoons \tau + Ti_5Si_4$	1,0	59,4	1693	[106]
	1,0	59,7	1569	Diese Arbeit
$L + \tau \rightleftharpoons V_6Si_5 + VSi_2$	34,2	65,5	1684	[106]
	34,0	65,4	1683	Diese Arbeit
$L + \tau + Ti_5Si_4 \rightleftharpoons TiSi$	0,7	60,4	1646	[106]
	0,8	60,0	1483	Diese Arbeit
$L + \tau \rightleftharpoons TiSi + VSi_2$	0,4	65,5	1502	[106]
	0,4	64,7	1341	Diese Arbeit
$L + VSi_2 \rightleftharpoons TiSi + TiSi_2$	0,4	65,5	1333	[106]
	0,2	64,7	1338	Diese Arbeit
$L + VSi_2 \rightleftharpoons TiSi + Si$	0,2	86,3	1333	[106]
	0,1	77,1	1249	Diese Arbeit

Im Vergleich der Berechnungen ist zunächst auffällig, dass in den beiden Reaktionen $L + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{V}_5\text{Si}_3 + \text{V}_3\text{Si}$ und $L + \text{V}_3\text{Si} \rightleftharpoons \text{Ti}_5\text{Si}_3 + (\text{V,Ti})_{\text{krz}}$ anstelle der V_3Si -Phase, die Ti_3Si -Phase berechnet wird. Dies hängt mit der Anpassung der thermodynamischen Parameter des V-Si-B-Systems zusammen. Bei Betrachtung der verwendeten thermodynamischen Berechnung beider Phasen sind diese jeweils mit den Untergittern $(\text{V,Si,Ti})_{0,75}(\text{V,Si,Ti})_{0,25}$ und $(\text{Ti,V})_3(\text{Si})_1$ erstellt. Die thermodynamischen Daten der V_3Si -Phase ist somit aus dem binären System entnommen und um das Element Ti auf jedem Untergitter erweitert worden, um die Interaktionen berücksichtigen zu können. Bei der Ti_3Si -Phase wurde auf dem ersten Untergitter ebenfalls das Element V ergänzt, um Interaktionen der drei Elemente berücksichtigen zu können. Im Rahmen der Anpassung der thermodynamischen Parameter des V-Si-B-Systems wurden Parameter der V_3Si -Phase verändert, um das Zweiphasengebiet $\text{V}_{\text{MK}} + \text{T2}$ zu eliminieren (s. *Kapitel 5.1.3.*). Dies hat zur Folge, dass jedes System, welches ebenfalls diese thermodynamische Simulation der V_3Si -Phase nutzt, beeinflusst wird. Für die Berechnungen der beiden erwähnten Reaktionen des V-Ti-Si-Systems ergibt sich aus diesem Grund eine Diskrepanz zwischen den Berechnungen von Hu et al. [106] und den in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen. Eine weitere Folge der Parameteranpassung ist, dass einige Reaktionen in ihrer Temperatur beeinflusst werden. Wird die Genauigkeit der Berechnungen betrachtet, so fällt auf, dass in der Mehrzahl eine sehr geringe Abweichung vorhanden ist. In den Reaktionen $L + \tau + \text{Ti}_5\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{TiSi}$ und $L + \tau \rightleftharpoons \text{TiSi} + \text{VSi}_2$ liegt die Temperaturabweichung jedoch bei 163 °C bzw. 161 °C. Die maximale Abweichung in den Konzentrationen liegt für Vanadium bei 1,9 At.-% und für Silizium bei 9,2 At.-%.

V-Si-Cr-System

Der implementierte Datensatz des V-Si-Cr-Systems wurde von Chaia et al. [144] entwickelt und modifiziert. Es ist der jüngste Datensatz zu diesem System, weshalb er im Rahmen dieser Arbeit für die Entwicklung der V-Si-B-Ti-Cr-Datenbank implementiert wurde. Das System verfügt laut der Publikation nach Chaia et al. [144] über zwei invariante Reaktionen. Der Vergleich der Berechnungen ist in Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des V-Si-Cr-Systems mit $M = (Cr, V)$ mit der Literatur [144]

Reaktionen	Konzentration der Schmelze in At.-%		Temperatur in °C	Quelle
	Cr-Gehalt	Si-Gehalt		
$L + M_5Si_3 \rightleftharpoons MSi_2 + M_6Si_5B_n$	9,2	58,7	1677	[144]
	10,1	58,5	1677	Diese Arbeit
$L + MSi_2 + M_5Si_2 \rightleftharpoons MSi$	43,0	56,5	1463	[144]
	43,3	56,5	1440	Diese Arbeit

Die Berechnungen weisen eine Konzentrationsabweichung von max. 1,1 At.-% und eine Reaktionstemperaturabweichung von max. 23 °C auf. Chaia et al. [144] macht im Rahmen der Publikation der thermodynamischen Daten darauf aufmerksam, dass weiterhin Untersuchungen der thermodynamischen Eigenschaften der Schmelze und der ternären $(Cr, V)_{11}Si_8$ -Phase notwendig sind. Die Implementierung des Systems wurde dennoch mithilfe dieses Datensatzes durchgeführt, um erste Berechnungen zu ermöglichen.

V-Ti-Cr-System

Zu diesem ternären System sind nur wenige Literaturstellen vorhanden, was die Beurteilung des Systems im Vergleich zu den weiteren Systemen erschwert. Ghosh [83] hat einen thermodynamischen Datensatz des Systems generiert und veröffentlicht. Da die binären Teilsysteme des V-Ti-Cr-Systems bereits auf den Daten von Ghosh [83] aufbauen, wurde für das ternäre System ebenfalls sein Datensatz verwendet. Die Genauigkeit der Berechnungen lässt sich nicht über die invarianten Reaktionen widerspiegeln, da das System lediglich aus dem krz bzw. dem hdp Mischkristall, der Schmelze und der α -Cr₂Ti (Laves-)-Phase besteht. Daher sei die Genauigkeit anhand eines Vergleichs der berechneten Phasendiagramme bei 600 °C in Abbildung 32 gezeigt.

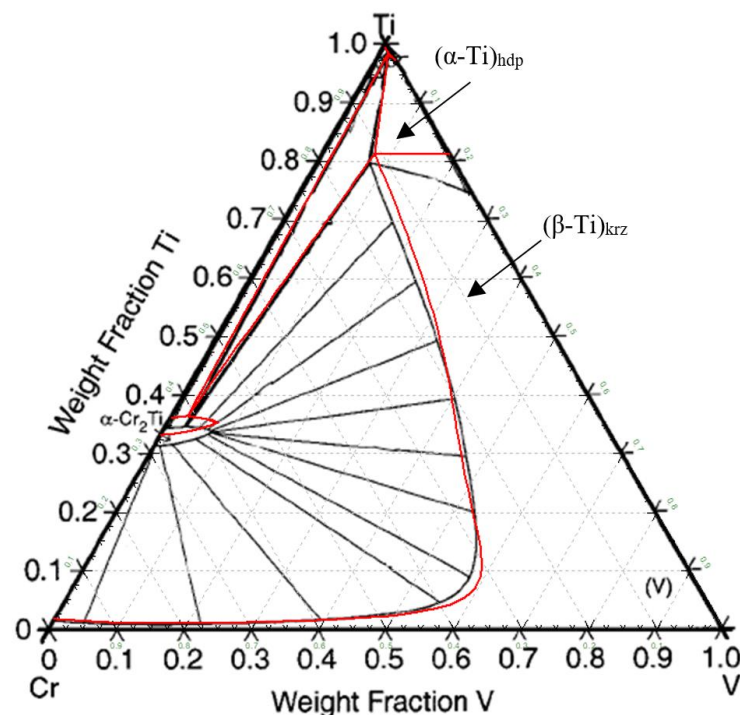


Abbildung 32: Vergleich des berechneten isothermen Schnitts des V-Ti-Cr-Systems (rote Linie) mit dem von Ghosh [83] in der Literatur publizierten Phasendiagramms (schwarze Linien) für 600 °C

Es ist erkennbar, dass der Homogenitätsbereich der α -Cr₂Ti-Phase um ca. 2 At.-% Ti erhöht berechnet wird. Ebenfalls ist der Homogenitätsbereich des hdp Mischkristalls um ca. 5 At.-% V niedriger berechnet. Die Genauigkeit des Systems ist trotz der geringen Abweichungen aufgrund der Anpassungen des krz Mischkristalls im Rahmen der Generierung eines Datensatzes für das V-Ti-B-System und der binären Teilsysteme hinreichend genau. Eine Anpassung der thermodynamischen Parameter wird nicht in Betracht gezogen, da der Fokus

zunächst auf der Generierung eines Datensatzes zum fehlenden V-Ti-B-System liegt bzw. auf der Implementierung des Elements Ti, damit das quaternäre V-Si-B-Ti-System berechnet und simuliert werden kann.

Si-B-Ti-System

Der implementierte Datensatz zum Si-B-Ti-System wurde von Yang et al. [111] generiert und etabliert. Im Rahmen der Simulation des Si-B-Ti-Systems beziehen sich Yang et al. [111] auf dieselben binären Datensätze, welche im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Der Vergleich beider Datensätze über die invarianten Reaktionen ist in Tabelle 23 dargestellt. Im Vergleich der Reaktionstemperaturen ist zu sehen, dass die maximal berechnete Abweichung 68 °C beträgt. In der Arbeit von Yang et al. [111] werden keine B- und Si-Konzentrationen angegeben, weshalb nur die Reaktionstemperaturen verglichen werden. Die Genauigkeit der Datenbank wird als hinreichend genau bezeichnet, um höherrangigere Systeme (wie beispielsweise V-Si-B-Ti-Cr oder Mo-Si-B-Ti) extrapolieren zu können. Da die Berechnungen nach der Implementierung in die V-Si-B-Ti-Cr-Datenbank nur geringfügig von der Literatur abweichen, kann davon ausgegangen werden, dass der Datensatz ebenfalls hinreichend genau zur Berechnung der höherrangigen Systeme in dieser Datenbank ist.

Tabelle 23: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des Si-B-Ti-Systems mit der Literatur [111]

Reaktionen	Konzentration der Schmelze in At.-%		Temperatur in °C	Quelle
	B-Gehalt	Si-Gehalt		
$L + B \rightleftharpoons SiB_n + TiB_2$	-	-	2013	[111]
	83,8	9,8	1983	Diese Arbeit
$L + SiB_n \rightleftharpoons SiB_6 + TiB_2$	-	-	1830	[111]
	65,5	27,5	1808	Diese Arbeit
$L + TiB_2 \rightleftharpoons SiB_6 + Si$	-	-	1385	[111]
	12,9	87,0	1362	Diese Arbeit
$L + TiB \rightleftharpoons Ti_{krz} + Ti_6Si_2B$	-	-	1323	[111]
	2,9	12,1	1329	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons Ti_{krz} + Ti_6Si_2B + Ti_5Si_3$	-	-	1318	[111]
	2,7	12,2	1328	Diese Arbeit
$L + Ti_5Si_3 + TiB \rightleftharpoons Ti_6Si_2B$	-	-	1395	[111]
	3,3	12,6	1354	Diese Arbeit
$L + Ti_3B_4 \rightleftharpoons Ti_5Si_3 + TiB$	-	-	1842	[111]
	18,1	21,0	1852	Diese Arbeit
$L + TiB_2 \rightleftharpoons Ti_5Si_3 + Ti_3B_4$	-	-	1850	[111]
	17,7	25,2	1882	Diese Arbeit
$L + Ti_5Si_3 \rightleftharpoons TiB_2 + Ti_5Si_4$	-	-	1892	[111]
	11,1	39,4	1824	Diese Arbeit
$L + Ti_5Si_4 \rightleftharpoons TiB_2 + TiSi$	-	-	1565	[111]
	4,7	56,5	1543	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons TiB_2 + TiSi + TiSi_2$	-	-	1467	[111]
	3,6	60,6	1452	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons TiB_2 + TiSi_2 + Si$	-	-	1329	[111]
	4,1	76,6	1311	Diese Arbeit

Ti-Cr-Si-System

Das Ti-Cr-Si-System ist im Rahmen der Generierung des Datensatzes an Du und Schuster [153] angelehnt. In Tabelle 24 werden die berechneten invarianten Reaktionen mit denen aus Du und Schuster [153] verglichen. Es ist auffällig, dass dieser Datensatz eine geringere Berechnungsgenauigkeit als die zuvor erläuterten Datensätze aufweist. Dies liegt insbesondere an der Anpassung einiger Parameter der TiSi-Phase und der umliegenden CrSi- sowie der α -(Cr,Ti)₅Si₃-Phasen. Zunächst wurde der isotherme Schnitt bei 800 °C angepasst um die Genauigkeit des berechneten Phasendiagramms zu steigern. Ein Vergleich der Literatur zum berechneten Phasendiagramm ist in Abbildung 33 dargestellt.

Tabelle 24: Vergleich der berechneten Reaktionstemperaturen und -zusammensetzungen des Ti-Cr-Si-Systems mit $M = (Cr, Ti)$ mit der Literatur [153]

Reaktionen	Konzentration der Schmelze in At.-%		Temperatur in °C	Quelle
	Cr-Gehalt	Si-Gehalt		
$L + Ti_5Si_4 \rightleftharpoons TiSi + M_5Si_3$	-	-	1551	[153]
	-	-	-	Diese Arbeit
$L + Cr_3Si + M_5Si_3 \rightleftharpoons \beta-TiCr_2$	-	-	1520	[153]
	59,3	7,6	1555	Diese Arbeit
$L + Cr_3Si \rightleftharpoons M_{krz} + \beta-TiCr_2$	-	-	1518	[153]
	68,2	6,8	1539	Diese Arbeit
$L + M_5Si_3 \rightleftharpoons T + TiSi$	-	-	1467	[153]
	-	-	-	Diese Arbeit
$L + TiSi \rightleftharpoons TiSi_2 + T$	-	-	1458	[153]
	-	-	-	Diese Arbeit
$L + TiSi_2 \rightleftharpoons CrSi_2 + T$	-	-	1426	[153]
	-	-	-	Diese Arbeit
$L + M_5Si_3 \rightleftharpoons \alpha-Cr_5Si_3 + T$	-	-	1420	[153]
	52,1	45,8	1598	Diese Arbeit
$L + \alpha-Cr_5Si_3 \rightleftharpoons CrSi + T$	-	-	1402	[153]
	44,8	54,5	1449	Diese Arbeit
$L \rightleftharpoons CrSi + CrSi_2 + T$	-	-	1393	[153]
	43,0	56,3	1438	Diese Arbeit
$L + TiSi_2 \rightleftharpoons CrSi_2 + Si$	-	-	1318	[153]
	2,0	91,1	1386	Diese Arbeit
$L + \beta-TiCr_2 \rightleftharpoons M_5Si_3 + M_{krz}$	-	-	1246	[153]
	41,8	8,0	1482	Diese Arbeit

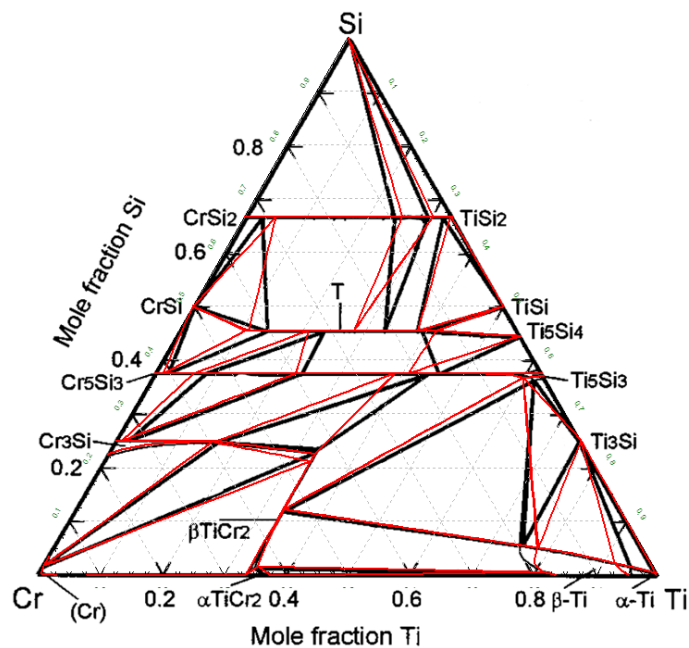


Abbildung 33: Vergleich des berechneten isothermen Schnitts des Si-Ti-Cr-Systems (rote Linie) mit dem von Du und Schuster [153] in der Literatur publizierten Phasendiagramms (schwarze Linien) bei 800 °C

Da das System zunächst nicht weiter relevant für die geplante Erweiterung des V-Si-B-Legierungssystems um Titan ist, wurden keine weiteren Anpassungen der thermodynamischen Daten verfolgt. Der Vergleich der Phasendiagramme zeigt eine gute Übereinstimmung. Es ist dennoch notwendig, bei weiteren Arbeiten und besonders bei der gezielten Erweiterung der Datenbank um Chrom die thermodynamischen Parameter dieses System darüberhinaus zu modifizieren und die Genauigkeit der Berechnungen weiter zu verbessern. Von besonderer Relevanz wäre es, im Rahmen der Anpassung des Systems die nicht berechneten Reaktionen zu berücksichtigen und die Parameter der betroffenen Phasen korrekt zu bestimmen.

Si-B-Cr-System

Der entwickelte Datensatz zum Si-B-Cr-System beruht auf den Parametern von Villela [124]. Im Rahmen der dort dargestellten Untersuchungen, wurden Parameter zur Berechnung des isothermen Schnitts bei 1200 °C sowie zur Berechnung einer Liquidusprojektion bestimmt. Allerdings wird erwähnt, dass das System noch weiter untersucht werden muss und keine invarianten Reaktionen publiziert werden können. Folglich wird hier die Überprüfung der Genauigkeit dieses Systems ebenfalls an einem Vergleich der berechneten Phasendiagramme durchgeführt. Die Liquidusprojektion der chromreichen Ecke des Systems steht weiterhin im Fokus der Arbeitsgruppe um Chad et al. [155]. In Abbildung 34 ist der Vergleich der Phasendiagramme dargestellt.

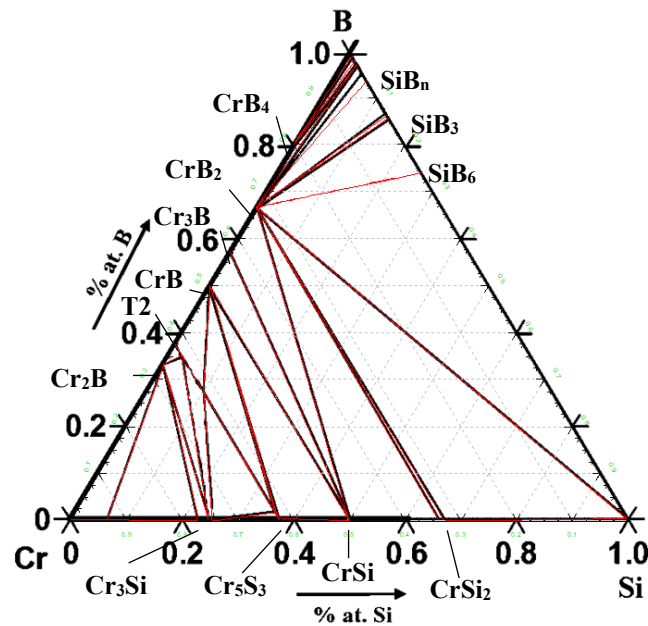


Abbildung 34: Vergleich des berechneten isothermen Schnitts des Si-B-Cr-Systems (rote Linie) mit dem von Villela [124] in der Literatur publizierten Phasendiagramms (schwarze Linien) bei 1200 °C

Es ist zu erkennen, dass im Vergleich zur Literatur eine Phasengrenze zwischen der SiB_3 -Phase und der Si_{dia} -Phase berechnet wird, welche sich gemäß der Literatur nicht ergeben sollte. Die Ursache hierfür könnte an den durchgeführten Anpassungen des Si-B-Systems bei der Entwicklung der hier vorgestellten Datenbank liegen. Bis auf diese Ausnahme zeigen die berechneten Phasengrenzen im isothermen Schnitt bei 1200 °C eine gute Übereinstimmung, sodass die Modifizierungen der Parameter im Rahmen der vollständigen Implementierung des Elements Cr gering ausfallen sollten.

5.2.3. Entwicklung und Modellierung des ternären V-Ti-B-Systems

Der Hauptfokus dieser Arbeit liegt darin, die zu Beginn entwickelte V-Si-B-Datenbank als Datensatz in einem höherrangigen System zu verwenden. Dies soll thermodynamische Berechnungen zum V-Si-B-Ti-Cr-System und allen Teilsystemen ermöglichen, sodass die Datenbank als gewinnbringendes Werkzeug in der Legierungsentwicklung zu V-Basislegierungen dienen kann. Im vorherigen Kapitel wurden die in der Literatur bereits als Datenbank oder Datensatz vorhandenen Systeme erläutert, deren Implementierung in die vorliegende Datenbank gezeigt und deren Genauigkeit geprüft. Da der Fokus zunächst auf der Erweiterung um Titan liegt, wurden die Teilsysteme zu Chrom bzgl. der Phasendiagramme nur geringfügig angepasst.

In diesem Kapitel soll auf die Entwicklung eines Datensatzes des ternären V-Ti-B-Systems eingegangen werden. Anders als bei den bisher behandelten ternären Systemen existiert zu diesem System kein publizierter Datensatz. Lediglich Enomoto [112] publizierte 1992 einen isothermen Schnitt des ternären Phasendiagramms bei 1400 °C. In diesem sind allerdings einige Phasengrenzen vorgeschlagen, welche nicht experimentell bestätigt wurden. Das publizierte Phasendiagramm diente der Generierung des V-Ti-B-Datensatzes als Basis und zur Überprüfung der Genauigkeit der berechneten Ergebnisse.

Witusiewicz et al. [92] generierten im Rahmen der Untersuchungen der Mo-Basisssysteme den Datensatz zur Simulation des ternären Teilsystems Mo-Ti-B. Sowohl Molybdän als auch Vanadium gehören der Gruppe der Refraktärmetalle an und kristallisieren in einem krz Kristallgitter. Aus diesem Grund liegt die Annahme nahe, die thermodynamischen Daten des Mo-Ti-B-Systems nach Witusiewicz et al. [92] als Grundlage für die hier vorgenommene Generierung des Datensatzes zum V-Ti-B-Systems nutzen zu können. Im Rahmen der Entwicklung dieses Datensatzes wurden somit die Untergitterstrukturen identisch der Mo-Ti-B-Strukturen gewählt, allerdings wurden die thermodynamischen Parameter der generierten Phasen angepasst.

Die Modifikation der Parameter wurde iterativ an den thermodynamischen Parametern der Untergitterstruktur durchgeführt und das daraus resultierende, berechnete Phasendiagramm im Anschluss nach jeder Änderung mit der Literatur verglichen. Alternativ kann die Optimierung der thermodynamischen Parameter auch mittels des „OptiSage Moduls“ von FactSage durchgeführt werden. Hierfür ist allerdings die genaue Kenntnis eindeutiger experimenteller Messwerte nötig. Dieser Ansatz hat sich als wenig zielführend ergeben, da beispielsweise der Anwender selbst entscheiden muss, welcher Wechselwirkungsparameter an die Messwerte angepasst werden soll. Dies führt häufig zu einem „overfit“ falscher Wechselwirkungsenthalpien, wodurch die Berechnungen nicht optimiert werden. Die Parameter der gesamten entwickelten thermodynamischen Datenbank sind im Anhang beigefügt. Im Rahmen dieses Kapitels soll zunächst nur auf die Generierung des V-Ti-B-Systems Datensatzes eingegangen werden. In Tabelle 25 werden die generierten Parameter dargestellt.

Tabelle 25: Generierte Parameter des Datensatzes zum V-Ti-B-Systems

Phase	Model	Parameter	Thermodynamische Gleichung
bcc	(V,Ti) ₁ (B,va) ₃	${}^0G_{Ti:B}^{BCC}$	${}^0G_{Ti}^{SER} + 3 * {}^0G_B^{SER} - 174000.24 - 34 * T$
		${}^0L_{Ti:B,va}^{BCC}$	$-160162.96 + 30 * T$
TiB	(Ti,V) ₁ (B,Ti,V) ₁	${}^0L_{Ti:B,Ti}^{TiB}$	$-35924.76 + 24 * T$
VB	(V,Ti,va) _{0,5} (B,va) _{0,5}	${}^0G_{V:B}^{VB}$	$0.5 * {}^0G_V^{SER} + 0.5 * {}^0G_B^{SER} - 55079.445$ $- 1.911 * T$
		${}^0G_{Ti:B}^{VB}$	$0.5 * {}^0G_{Ti}^{SER} + 0.5 * {}^0G_B^{SER} - 50000$
		${}^0G_{va:B}^{VB}$	$0.5 * {}^0G_B^{SER} + 28579$
		${}^0G_{V:va}^{VB}$	$0.5 * {}^0G_V^{SER} + 88805$
		${}^0G_{Ti:va}^{VB}$	$0.5 * {}^0G_{Ti}^{SER} + 25000$
		${}^0G_{va:va}^{VB}$	$-4108.4 * T$
		${}^0L_{V,Ti:B}^{TiB}$	$-195770 + 17 * T$
		${}^1L_{V,Ti:B}^{TiB}$	-5000
		${}^0L_{V:B,va}^{TiB}$	-90000
		${}^0G_{B:B}^{(Ti,V)B_2}$	$3 * {}^0G_B^{SER} + 79628$
		${}^0G_{B:V}^{(Ti,V)B_2}$	${}^0G_B^{SER} + 2 * {}^0G_V^{SER} - 29580$
		${}^0G_{V:B}^{(Ti,V)B_2}$	$2 * {}^0G_B^{SER} + {}^0G_V^{SER} - 138325 - 12.281 * T$
		${}^0G_{V:V}^{(Ti,V)B_2}$	$3 * {}^0G_V^{SER} + 165000$
		${}^0G_{Ti:B}^{(Ti,V)B_2}$	$-360600 + 1.865 * T + 1.2547 * T$ $* \ln(T) + 3.131 * 10^{-3} * T^2$ $- 4.105 * 10^{-7} * T^3$
(Ti,V)B ₂	(B,V,Ti) ₁ (B,V,Ti) ₂	${}^0G_{Ti:V}^{(Ti,V)B_2}$	${}^0G_{Ti}^{SER} + 2 * {}^0G_V^{SER} + 65000$
		${}^0G_{V:Ti}^{(Ti,V)B_2}$	${}^0G_V^{SER} + 2 * {}^0G_{Ti}^{SER} + 65000$
		${}^0L_{B:B,Ti}^{TiB}$	98091
		${}^0L_{Ti:B,Ti}^{TiB}$	98091
		${}^0L_{B,Ti:B}^{TiB}$	$-103672.21 + 30 * T$
		${}^0L_{B,Ti:Ti}^{TiB}$	$-103672.21 + 30 * T$
		${}^0L_{B,V:B}^{TiB}$	$-103672.21 + 30 * T$
		${}^0L_{B,V:V}^{TiB}$	$-103672.21 + 30 * T$
		${}^0L_{V,Ti:B}^{TiB}$	$246400 - 236 * T + 0.0538 * T^2$

		${}^1L_{V,Ti:B}^{TiB}$	$-81315 + 34.26 * T$
V_3B_2	$(V,Ti,va)_{0.6}(B,va)_{0.4}$	${}^0G_{Ti:B}^{V_3B_2}$	$0.6 * {}^0G_{Ti}^{SER} + 0.4 * {}^0G_B^{SER} - 1000$
		${}^0G_{va:B}^{V_3B_2}$	$0.4 * {}^0G_B^{SER} + 28579$
		${}^0G_{V:va}^{V_3B_2}$	$0.6 * {}^0G_V^{SER} + 71805$
		${}^0G_{Ti:va}^{V_3B_2}$	$0.6 * {}^0G_{Ti}^{SER} + 10000$
		${}^0G_{va:va}^{V_3B_2}$	$-1108.4 * T$
		${}^0L_{V,Ti:B}^{V_3B_2}$	$-169970 + 14 * T$
		${}^1L_{V,Ti:B}^{V_3B_2}$	-49500
		${}^0L_{V:B,va}^{V_3B_2}$	-75000
V_2B_3	$(V,Ti,va)_{0.4}(B,va)_{0.6}$	${}^0G_{Ti:B}^{V_2B_3}$	$0.4 * {}^0G_{Ti}^{SER} + 0.6 * {}^0G_B^{SER} - 25000$
		${}^0G_{V:B}^{V_2B_3}$	$0.6 * {}^0G_B^{SER} + 0.4 * {}^0G_V^{SER} - 48079.445$ $- 2 * T$
		${}^0G_{va:B}^{V_2B_3}$	$0.6 * {}^0G_B^{SER} + 28579$
		${}^0G_{V:va}^{V_2B_3}$	$0.4 * {}^0G_V^{SER} + 88805$
		${}^0G_{Ti:va}^{V_2B_3}$	$0.4 * {}^0G_{Ti}^{SER} + 10000$
		${}^0G_{va:va}^{V_2B_3}$	$-3108.4 * T$
		${}^0L_{V:B,va}^{V_2B_3}$	-75000
		${}^0L_{V,Ti:B}^{V_2B_3}$	$-109970 + 17 * T$
V_3B_4	$(V,Ti,va)_{0.43}(B,va)_{0.57}$	${}^0G_{Ti:B}^{V_3B_4}$	$0.43 * {}^0G_{Ti}^{SER} + 0.57 * {}^0G_B^{SER} - 25000$
		${}^0G_{V:B}^{V_3B_4}$	$0.57 * {}^0G_B^{SER} + 0.43 * {}^0G_V^{SER} - 50379.445$ $- 2 * T$
		${}^0G_{va:B}^{V_3B_4}$	$0.57 * {}^0G_B^{SER} + 28579$
		${}^0G_{V:va}^{V_3B_4}$	$0.43 * {}^0G_V^{SER} + 88805$
		${}^0G_{Ti:va}^{V_3B_4}$	$0.43 * {}^0G_{Ti}^{SER} + 10000$
		${}^0G_{va:va}^{V_3B_4}$	$-3108.4 * T$
		${}^0L_{V:B,va}^{V_3B_4}$	-75000
V_5B_6	$(V,Ti,va)_{0.4545}$ $(B,va)_{0.5455}$	${}^0G_{Ti:B}^{V_5B_6}$	$0.4545 * {}^0G_{Ti}^{SER} + 0.5455 * {}^0G_B^{SER}$ $- 25000$
		${}^0G_{V:B}^{V_5B_6}$	$0.5455 * {}^0G_B^{SER} + 0.4545 * {}^0G_V^{SER}$ $- 52179.445 - 2 * T$

		${}^0G_{va:B}^{V_5B_6}$	$0.5455 * {}^0G_B^{SER} + 28579$
		${}^0G_{V:va}^{V_5B_6}$	$0.4545 * {}^0G_V^{SER} + 88805$
		${}^0G_{Ti:va}^{V_5B_6}$	$0.4545 * {}^0G_{Ti}^{SER} + 10000$
		${}^0G_{va:va}^{V_5B_6}$	$-3108.4 * T$
Ti ₃ B ₄	(V,Ti) ₃ (B) ₄	${}^0G_{Ti:B}^{Ti_3B_4}$	$GTiB + GTiB2 - 85422.850 - 0.717 * T$ $- 0.14 * T * \ln(T)$ $+ 0.00074T^2$
		${}^0G_{V:B}^{Ti_3B_4}$	$4 * {}^0G_B^{SER} + 3 * {}^0G_V^{SER}$
		${}^0L_{V,Ti:B}^{Ti_3B_4}$	$-538733 + 92 * T$
		${}^1L_{V,Ti:B}^{Ti_3B_4}$	174130

Um den Rahmen der Beschreibung nicht zu überschreiten, sollen die vorgenommenen Modifikationen anhand eines Beispiels erläutert werden. Wird die Ti₃B₄-Phase betrachtet, so ist das erste Untergitter mit den Elementen Vanadium und Titan belegt und das zweite Untergitter mit Bor. Die Stöchiometrie der Untergitter wird gemäß des Datensatzes nach Witusiewicz et al. [92] mit drei für das erste Untergitter und vier für das zweite Untergitter gewählt. Da die Enthalpien und Entropien von Vanadium sich selbstverständlich von denen des Molybdäns unterscheiden, werden die Parameter der überschüssigen Enthalpie angepasst. Der Wert ${}^0G_{Ti:B}^{Ti_3B_4}$ berechnet sich durch den Term $G^{TiB} + G^{TiB_2} + {}^{Ex}G^{Ti_3B_4}$ wobei der Ausdruck ${}^{Ex}G^{Ti_3B_4}$ den theoretischen Grundlagen nach der Formulierung $a + bT + cT \ln T + \sum d_n T^n$ folgt. In Tabelle 26 sind die Parameter a – d des Mo-Ti-B-Systems und des V-Ti-B-Systems im Vergleich dargestellt.

Tabelle 26: Vergleich der Parameter der Ti₃B₄-Phase des Mo-Ti-B-Systems mit den Werten für das hier erstellte V-Ti-B-System

Parameter	Mo-Ti-B-System	V-Ti-B-System
a	-39414	-85422,85
b	0	-0,717
c	-0,14	-0,14
d	0,00037 (mit n=2)	0,00074 (mit n=2)

Im Prozess der Parameteranpassung, wurden die Parameter a bis d nacheinander variiert und der Einfluss auf die Berechnungen bewertet. Nach der Modifikation des Freien Enthalpie-Wertes ${}^0G_{Ti:B}^{Ti_3B_4}$, wurde der Freie Enthalpie-Wert ${}^0G_{V:B}^{Ti_3B_4}$ auf dieselbe Art verändert.

Die beiden Wechselwirkungsparameter ${}^0L_{V,Ti:B}^{Ti_3B_4}$ und ${}^1L_{V,Ti:B}^{Ti_3B_4}$ besitzen im Vergleich zu den Enthalpiewerten lediglich wenige Parameter zur Modifikation. Der Einfluss dieser Parameter wirkt sich allerdings wieder auf die Enthalpien aus, wodurch der Prozess der Variation der Parameter mehrfach durchlaufen werden musste. Da sich die Anpassung der thermodynamischen Parameter einer Phase ebenfalls auf die Berechnungen der benachbarten Phasen auswirkt, müssen diese ebenfalls betrachtet werden. Aufgrund der komplexen Interaktion aller Parameter miteinander gestaltet sich ein manueller, iterativer Anpassungsprozess der thermodynamischen Parameter sehr zeitintensiv.

Im Anschluss an die theoretische Modifikation der Parameter wurden die Berechnungsergebnisse des erstellten Datensatzes mittels experimenteller Untersuchungen an gezielt ausgewählten Legierungen überprüft, um das berechnete Phasendiagramm zu validieren.

5.3. Validierung der V-Ti-B-Datenbank mittels experimenteller Methoden

Nachdem der Datensatz zum ternären V-Ti-B-System generiert war, folgte die Validierung durch experimentelle Untersuchungen des V-Ti-B-Systems. Hierzu wurden acht Legierungen gefertigt und bei 1400 °C für 100 h wärmebehandelt, um ein thermodynamisches Gleichgewicht der Legierung zu erreichen. Nach der Glühbehandlung wurden die Legierungen mithilfe eines REMs untersucht und in einem XRD hinsichtlich der Phasen analysiert. Diese Ergebnisse wurden mit Berechnungen des „Equilib Moduls“ von FactSage™ verglichen, welches die verschiedenen Phasenanteile bei unterschiedlichen Temperaturen in einer Legierung berechnen kann. Neben der visuellen Betrachtung des berechneten Phasendiagramms soll dies der Validierung und Anpassung der Datenbank dienen.

5.3.1. Vergleich der berechneten Ergebnisse mit der Literatur

Nach der iterativen Anpassung aller thermodynamischer Parameter bzw. aller im System vorhandener Phasen, ermöglicht die Datenbank die Berechnung eines Phasendiagramms des V-Ti-B-Systems als isothermer Schnitt bei 1400 °C, welches ein zu Enomoto [112] vergleichbares Ergebnis liefert. In Abbildung 35 ist der Vergleich der isothermen Schnitte bei 1400 °C dargestellt. Die Abweichungen im berechneten Phasendiagramm sind besonders im Bor-reichen Bereich zu erkennen. Für das Legierungskonzept soll die entwickelte Legierung allerdings auf Vanadium basieren, sodass der Vanadium- und Titan-reiche Bereich des Phasendiagramms von höherer Bedeutung für die Berechnungen ist. Aus diesem Grund wurde dieser zunächst näher untersucht, um das berechnete Phasendiagramm experimentell zu validieren. Tabelle 27 zeigt die nominale und gemessene chemische Zusammensetzung der untersuchten V-Ti-B-Legierungen. Diese sind ebenfalls mit grünen Punkten im berechneten Phasendiagramm markiert (s. Abbildung 35). Der abweichende Bereich des Phasendiagramms ist rot gekennzeichnet. Ziel der Untersuchung ist es, das Dreiphasengebiet $\text{TiB} + \text{V}_3\text{B}_2 + \beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}}$ zu identifizieren und zu validieren.

Tabelle 27: Nominelle und gemessene chemische Zusammensetzung der untersuchten V-Ti-B-Legierungen

Nominelle Zusammensetzung		chemische Zusammensetzung in At.-%		
Nr.	Legierung	V	Ti	B
1	V-40Ti-40B	18,94	37,71	43,35
2	V-42Ti-10B	48,93	42,86	8,21
3	V-38Ti-10B	52,91	38,75	8,34
4	V-32Ti-10B	57,88	31,83	10,30
5	V-10Ti-40B	50,35	9,95	39,71
6	V-23Ti-30B	44,83	22,05	33,12
7	V-34Ti-30B	31,59	31,59	36,82
8	V-40Ti-30B	27,94	37,88	34,17

Die Legierungen sind so gewählt, dass sie nahe der Phasengrenzen des $\text{TiB} + \text{V}_3\text{B}_2 + \beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}}$ Gebietes liegen. Hierdurch soll die korrekte Lage des Dreiphasengebiets genauer bestimmt werden und an die experimentellen Ergebnisse angepasst werden. Zur Anpassung der Bor-reichen Ecke des Phasendiagramms ist es notwendig, Bor-reichere Legierungen zu untersuchen. Diese Anpassung ist im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen und wird nicht weiter verfolgt. Gleiches gilt für das in Abbildung 35 a) berechnete, jedoch im experimentellen Diagramm nicht dargestellte Dreiphasengebiet $\text{TiB} + (\text{Ti,V})\text{B}_2 + \text{VB}$ (blau umrandet). Im nächsten Teilkapitel soll näher auf die Ergebnisse der Untersuchungen an den Legierungen eingegangen werden.

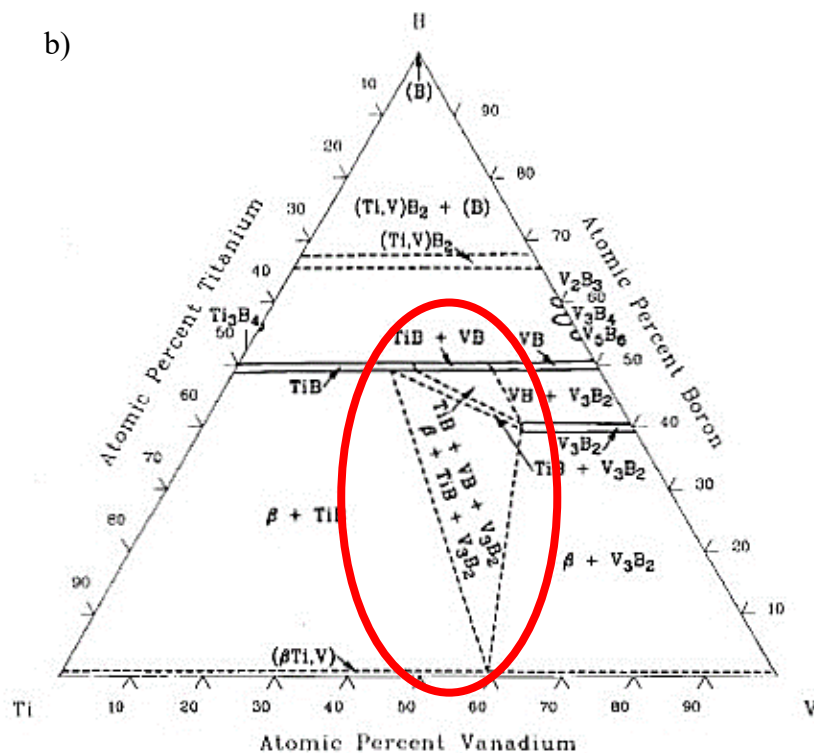
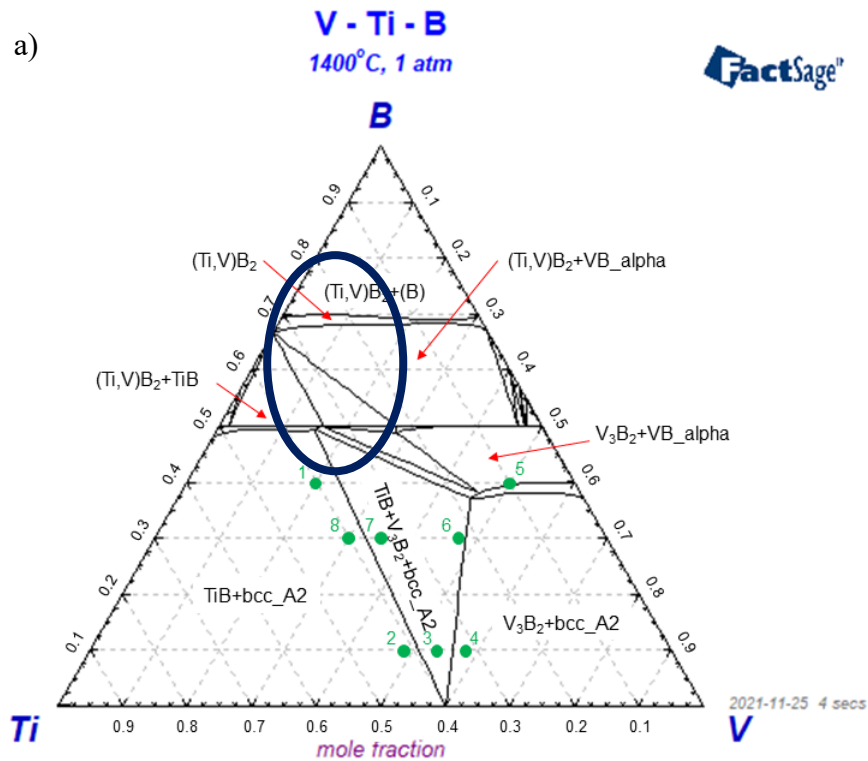


Abbildung 35: Vergleich des isothermen Schnitts bei 1400 °C des berechneten V-Ti-B-Phasendiagramms des entwickelten Datensatzes (a) mit dem von Enomoto [112] experimentell entwickelten Phasendiagramms (b)

5.3.2. Phasenanalyse der Legierungen mittels REM und XRD

In diesem Kapitel werden die acht ausgewählten Legierungen näher betrachtet. Hierzu wird zunächst jede Legierung kurz dargestellt, eine Mikroskopieaufnahme zur Übersicht gezeigt, eine Messung der Elementverteilung mittels EDX präsentiert und abschließend die Röntgenspektroskopie der Phasen erläutert. Da Bor aufgrund der niedrigen Ordnungszahl mittels des EDX-Detektors nicht zu erfassen ist, dienen die EDX-Aufnahmen lediglich zur Veranschaulichung der Elementverteilung und bieten keine quantitativen Ergebnisse über die Phasenanteile. Diese wurden, wie in Kapitel 4 beschrieben, mittels ImageJ über die chemischen Kontraste der Phase ausgewertet. Die Phasen in den mikroskopischen Aufnahmen werden bereits mit den im Anschluss durch die Röntgendiffraktometrie bestätigten Phasen gekennzeichnet. Das Ergebnis des Vergleichs zwischen berechneten und experimentell ermittelten Phasenanteilen wird am Ende dieses Kapitels für alle Legierungen dargestellt.

Legierung 1: V-40Ti-40B

Gemäß der Phasendiagramme in Abbildung 35 liegt diese Legierung im Zweiphasengebiet $\text{TiB} + \beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}}$. In Abbildung 36 ist eine Aufnahme der Mikrostruktur der ersten Legierung, die mittels REM erstellt wurde, dargestellt.

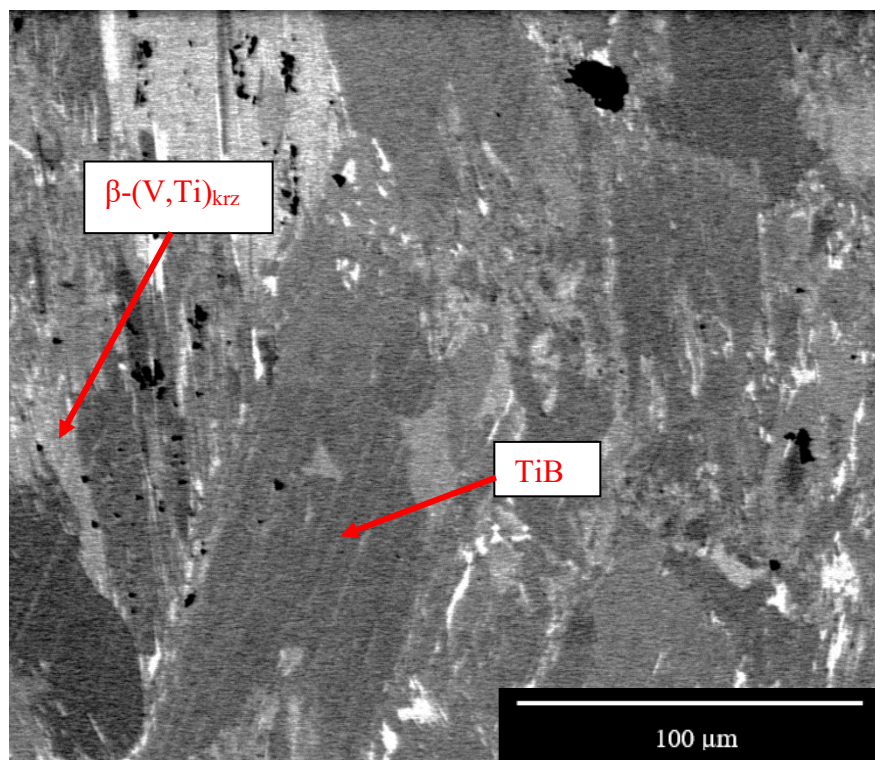


Abbildung 36: Aufnahme der Mikrostruktur der V-40Ti-40B-Legierung im BSE-Kontrast

Die Mikrostruktur dieser Legierung weist anhand der chemischen Kontraste zunächst zwei verschiedene Phasen auf. Bei der schwarzen Fläche handelt es sich um Fehlstellen und Porositäten in der Probe. Abbildung 37 zeigt die EDX-Messungen zur quantitativen Analyse der Elementverteilung dieser Legierung.

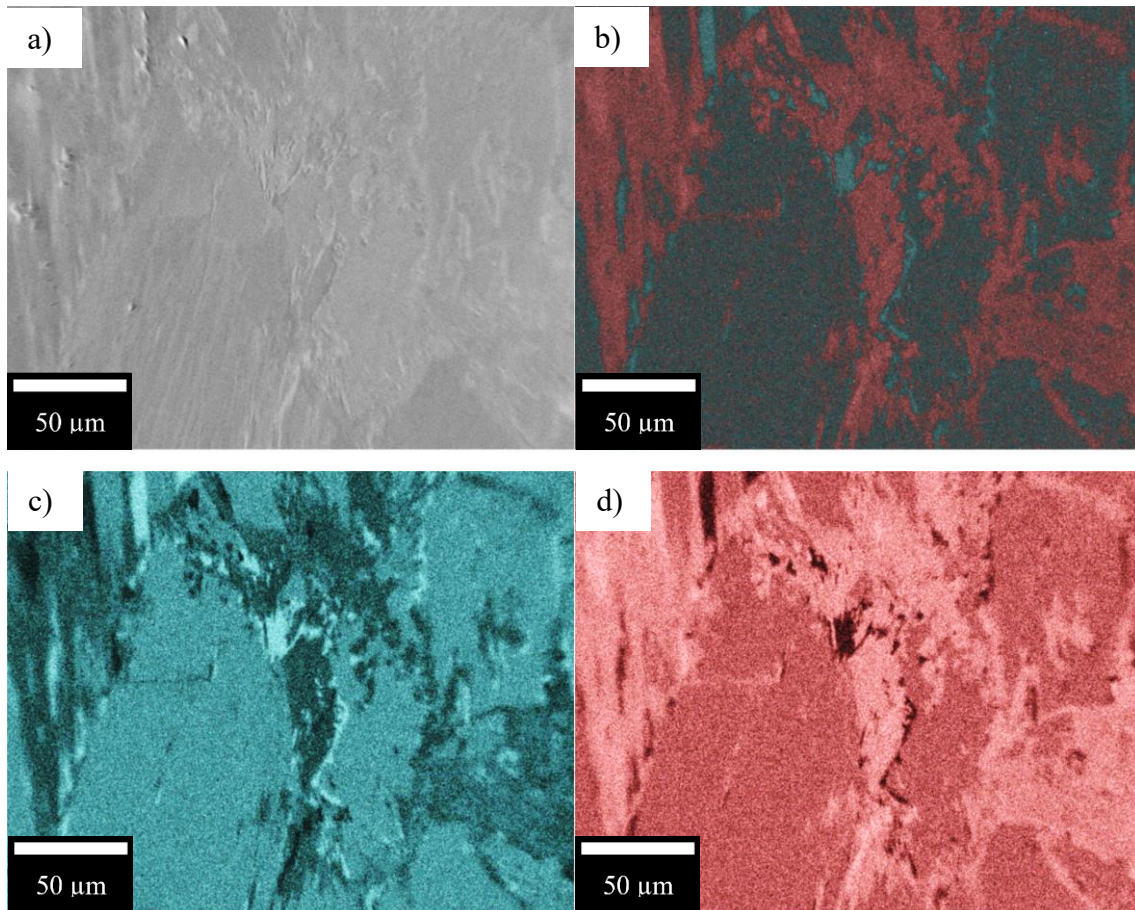


Abbildung 37: EDX-Analyse der Legierung V-40Ti-40B mit a) einer Übersichtsaufnahme und b) einem Overlay sowie c) und d) den Elementverteilungen (türkis: Titan; rot: Vanadium)

An den Ergebnissen der Elementverteilung lässt sich vermuten, dass sich eine Ti-reiche Phase bildet und der krz Mischkristall als Matrix fungiert. Dies deutet darauf hin, dass die Berechnung des Phasendiagramms korrekt ist, da diese Legierung gemäß den Berechnungen ebenfalls im zweiphasigen Gebiet der $\text{TiB} + \beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}}$ liegt. Diese Vermutung wird von den Messungen des Röntgendiffraktometers bestätigt. In Abbildung 38 ist das Ergebnis der XRD-Messung dargestellt und zeigt die Phasen TiB und den krz Mischkristall. Somit stimmt die Berechnung des Phasendiagramms mit den Ergebnissen der EDX- und XRD-Messungen überein.

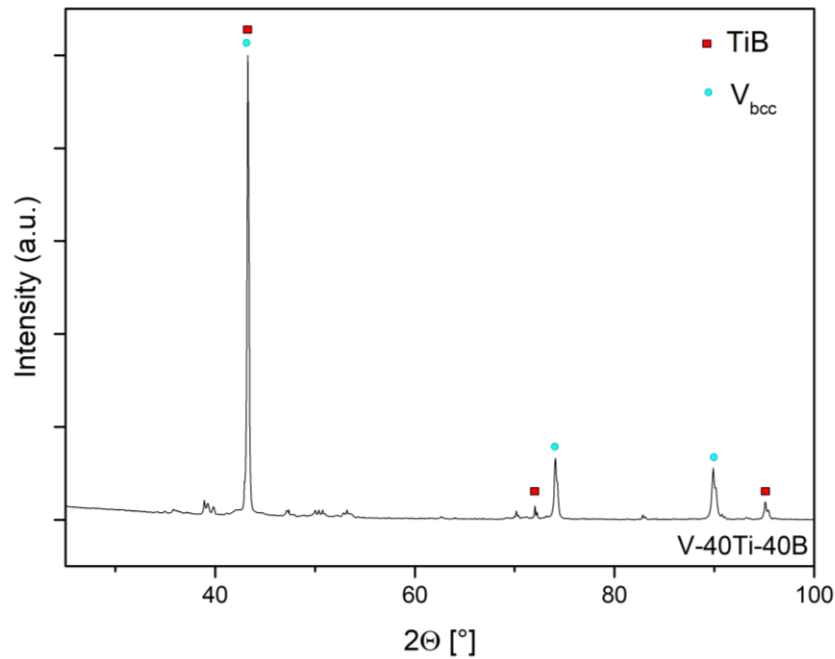


Abbildung 38: Röntgendiffraktometrie der Legierung V-40Ti-40B mit den Phasen TiB und $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}}$

Legierung 2: V-42Ti-10B

Diese Legierung liegt, wie Legierung 1, laut den Berechnungen und dem Phasendiagramm nach Enomoto [112] ebenfalls in dem Zweiphasengebiet TiB + $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}}$. Abbildung 39 zeigt die Mikrostruktur der Probe als Übersichtsbild. An der Mikrostruktur ist eindeutig ein dreiphasiges Gefüge zu erkennen. Dies würde den berechneten Ergebnissen widersprechen und auf eine Ungenauigkeit in der Datenbank hindeuten. Des Weiteren würde dies bedeuten, dass die Phasengrenze des dreiphasigen Bereichs auf der V-Ti-reichen Seite in Richtung der Titan-reichen Ecke verschoben wäre. Die EDX-Analysen der Legierung lassen ebenfalls das Gleichgewicht in drei Phasen vermuten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 40 dargestellt.

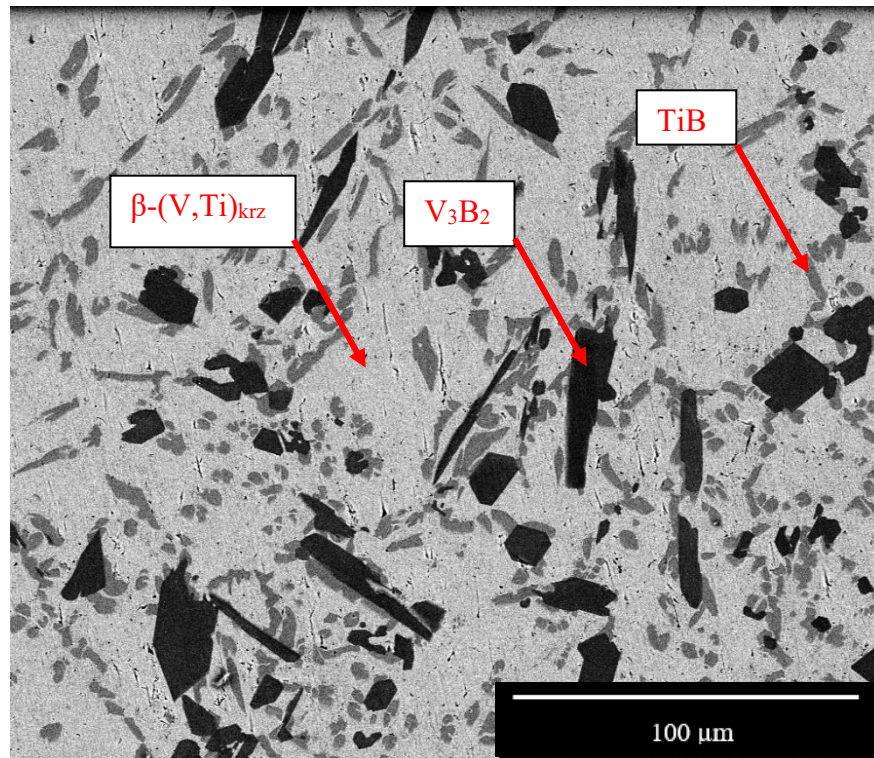


Abbildung 39: Aufnahme der Mikrostruktur der V-42Ti-10B-Legierung im BSE-Kontrast

Anhand der Elementverteilung (s. Abbildung 40) lässt sich vermuten, dass sich bei dieser Legierungszusammenstellung eine Matrix aus dem krz Mischkristall bildet. Es sind kleine TiB-Ausscheidungen zu erkennen, welche sich im Größenbereich von ca. 10 μm – 20 μm bewegen. Die dritte Phase lässt sich als V_3B_2 -Phase vermuten, da sie kaum Titan enthält und deutlich mehr Vanadium aufweist. Diese Vermutung wird von der Röntgenspektroskopie bestätigt, da sich die Peaks den drei Phasen TiB, V_3B_2 und dem krz Mischkristall zuordnen lassen. Das Ergebnis der Röntgenspektroskopie ist in Abbildung 41 dargestellt.

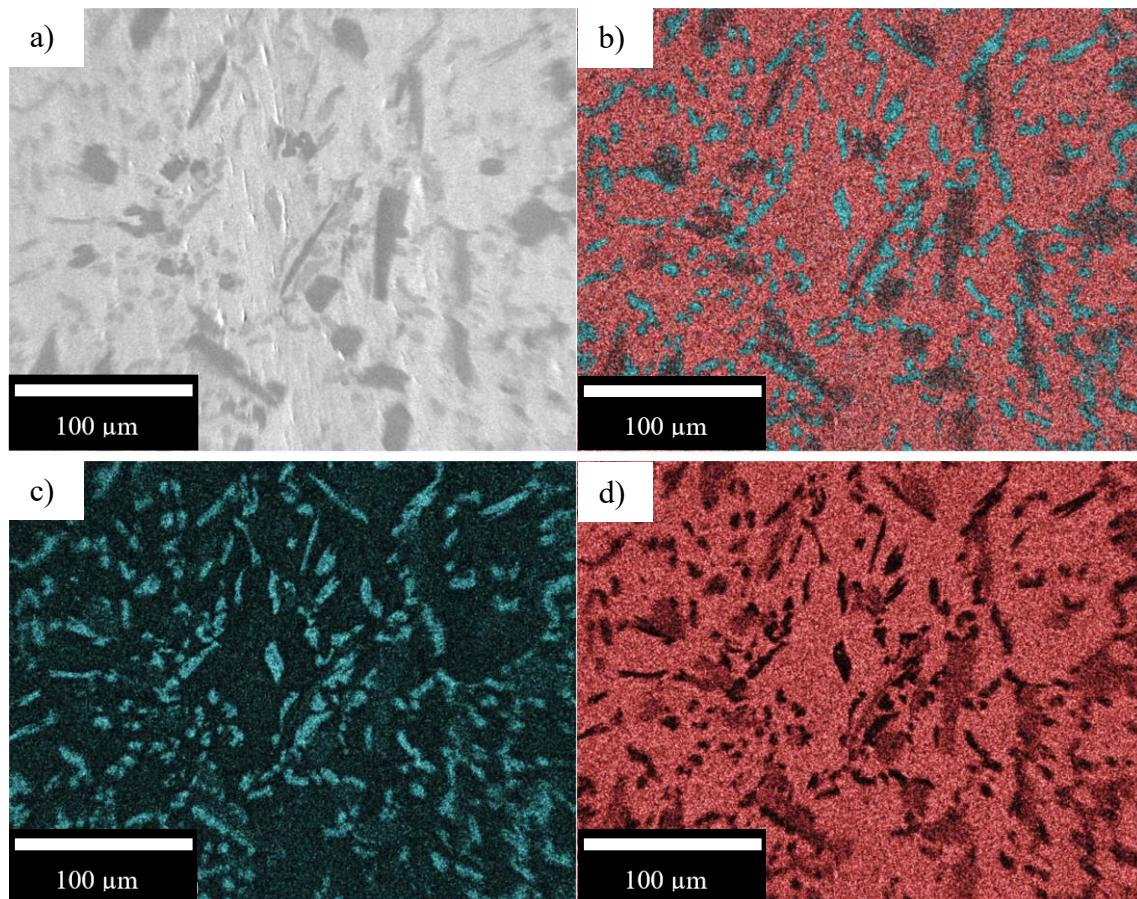


Abbildung 40: EDX-Analyse der Legierung V-42Ti-10B mit a) einer Übersichtaufnahme und b) einem Overlay sowie c) und d) den Elementverteilungen (türkis: Titan; rot: Vanadium)

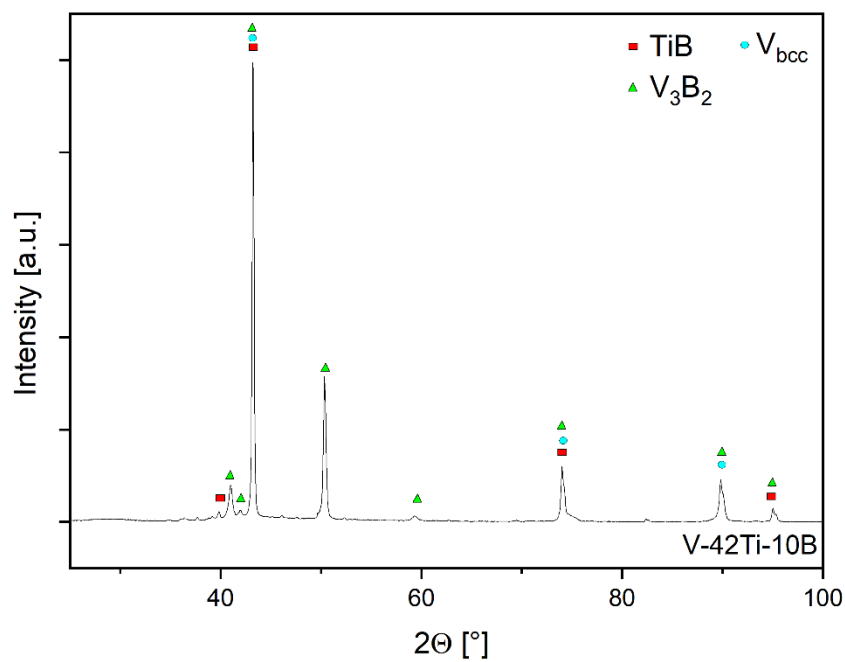


Abbildung 41: Röntgendiffraktometrie der Legierung V-42Ti-10B mit den Phasen TiB, V₃B₂ und β -(V,Ti)_{krz}

Legierung 3: V-38Ti-10B

Legierung 3 mit einer nominellen Zusammensetzung von V-38Ti-10B liegt gemäß der in Abbildung 35 dargestellten Phasendiagramme im dreiphasigen Gebiet $\text{TiB} + \text{V}_3\text{B}_2 + \beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}}$. Abbildung 42 zeigt die Mikrostruktur der Legierung.

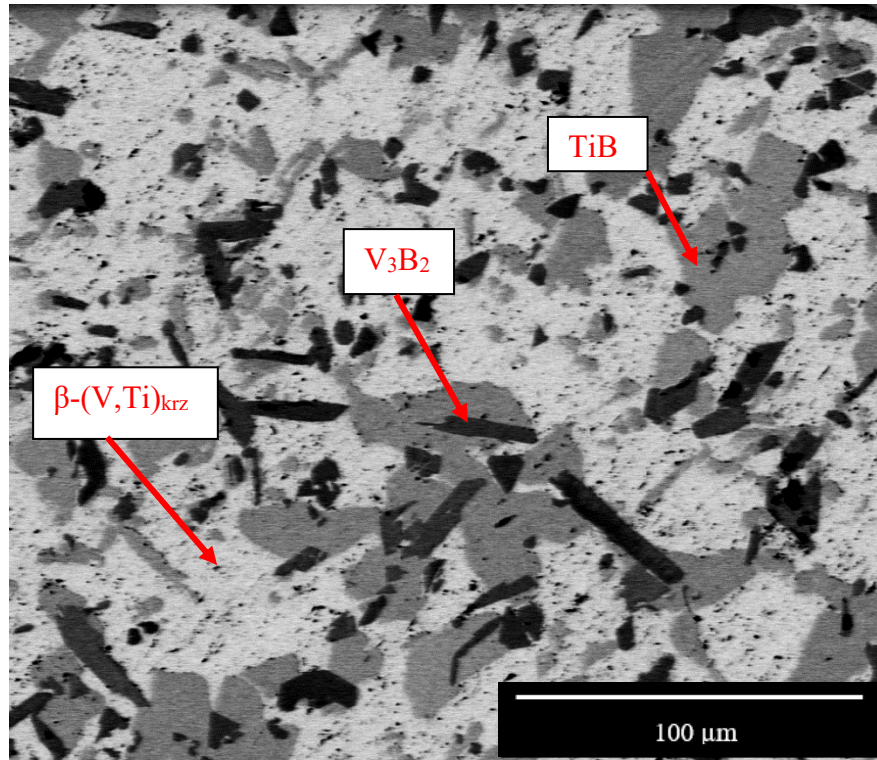


Abbildung 42: Aufnahme der Mikrostruktur der V-38Ti-10B-Legierung im BSE-Kontrast

Die gezeigte Mikrostruktur ähnelt sehr stark der Mikrostruktur von Legierung 2. Es ist ebenfalls deutlich zu erkennen, dass sich drei Phasen im Gefüge stabilisieren. Die Annahme liegt nahe, dass es sich um dieselben Phasen wie in der Legierung 2 handelt. Abbildung 43 zeigt die EDX-Messungen der Legierung und die Elementverteilung über der Mikrostruktur. Es ist erneut zu vermuten, dass sich eine Ti-reiche Phase, eine V-reiche Phase und der krz Mischkristall bilden. Zur Bestätigung dieser Annahme ist in Abbildung 44 die Röntgenspektroskopie aufgezeigt, welche die vermuteten Phasen bestätigt. Dies bedeutet, dass die Legierung hinsichtlich der sich bildenden Phasen korrekt berechnet wird.

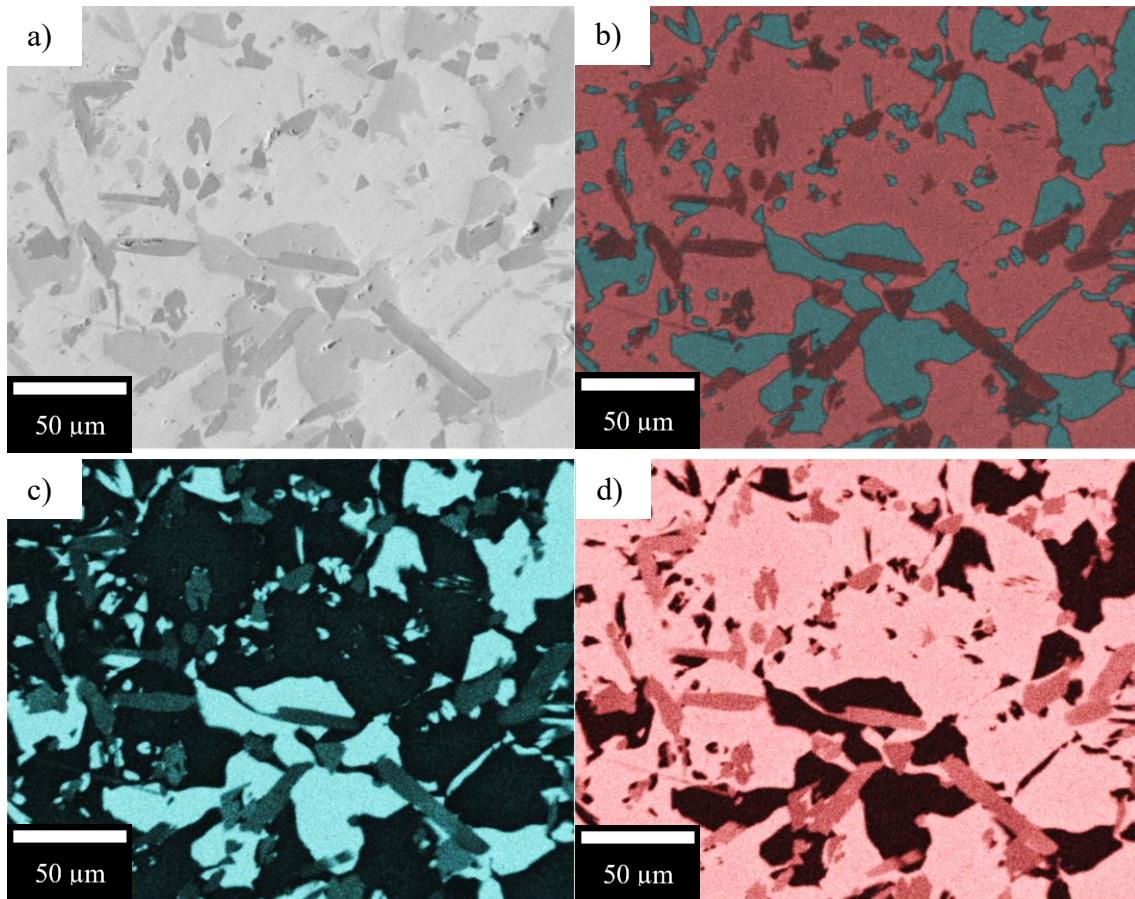


Abbildung 43: EDX-Analyse der Legierung V-38Ti-10B mit a) einer Übersichtsaufnahme und b) einem Overlay sowie c) und d) den Elementverteilungen (türkis: Titan; rot: Vanadium)

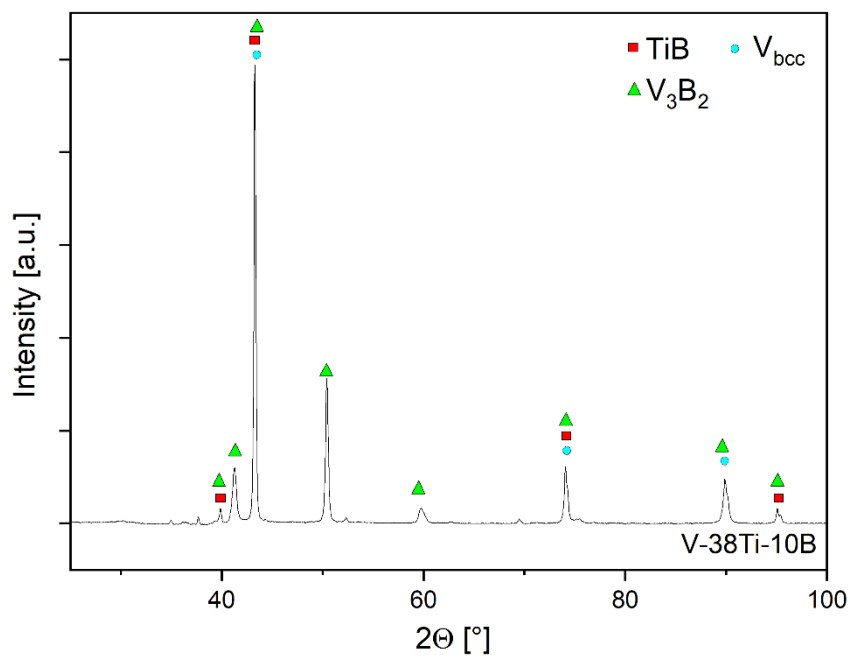


Abbildung 44: Röntgendiffraktometrie der Legierung V-38Ti-10B mit den Phasen TiB, V_3B_2 und $\beta-(V,Ti)_{krz}$

Legierung 4: V-32Ti-10B

Legierung 4 hat eine nominelle Zusammensetzung von V-32Ti-10B und ist laut der Phasendiagramme im Zweiphasengebiet $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}} + \text{V}_3\text{B}_2$. In Abbildung 45 ist die Mikrostrukturaufnahme der Legierung dargestellt.

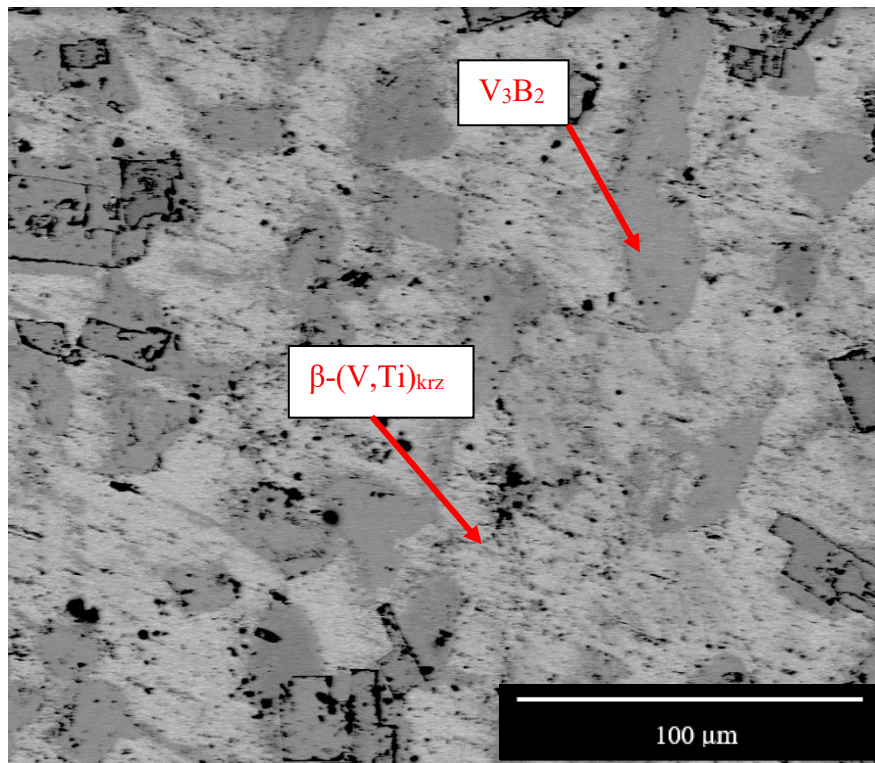


Abbildung 45: Aufnahme der Mikrostruktur der V-32Ti-10B-Legierung im BSE-Kontrast

Die Mikrostruktur der vierten Legierung lässt anhand des starken Kontrastes der BSE-Aufnahme zunächst ein zweiphasiges Gefüge vermuten. Dies würde dem berechneten $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}} + \text{V}_3\text{B}_2$ Phasengebiet für diese Legierung entsprechen. Wird die Elementverteilung in Abbildung 46 in Betracht gezogen, so lässt sich vermuten, dass es sich um eine $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}}$ Matrix mit Titan-reichen Ausscheidungen handelt. Bereits für das Mo-Ti-B System wird eine Löslichkeit des Titan in der Mo_3B_2 -Phase erwähnt [161]. So ist nicht auszuschließen, dass dies für die V_3B_2 -Phase ebenfalls gilt, was die mit Titan angereicherte Phase erklären würde. Um Aufschluss über die stabilen Phasen dieser Legierung zu erhalten, ist in Abbildung 47 die Röntgenspektroskopie der Legierung dargestellt. Diese weist in der Legierung die beiden Phasen $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}}$ und V_3B_2 nach, womit die berechneten Ergebnisse bestätigt sind.

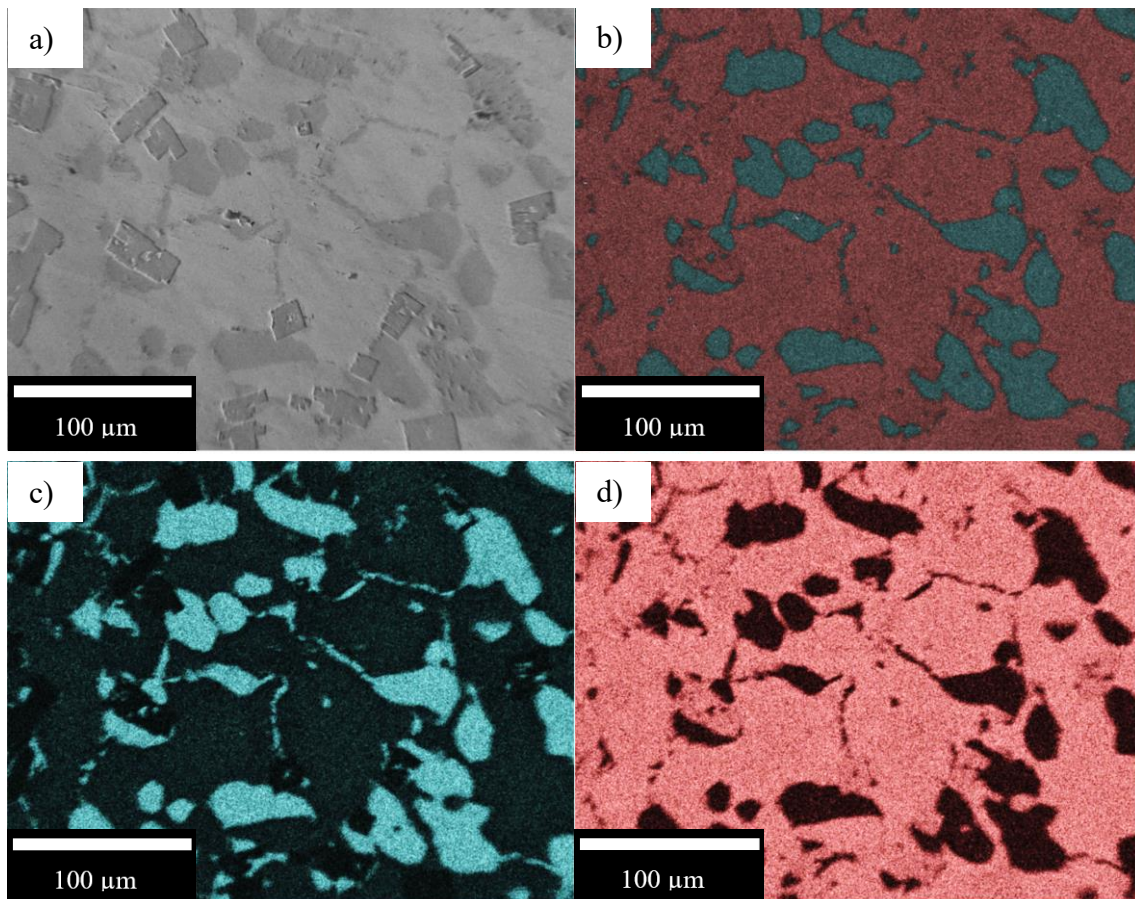


Abbildung 46: EDX-Analyse der Legierung V-32Ti-10B mit a) einer Übersichtaufnahme und b) einem Overlay sowie c) und d) den Elementverteilungen (türkis: Titan; rot: Vanadium)

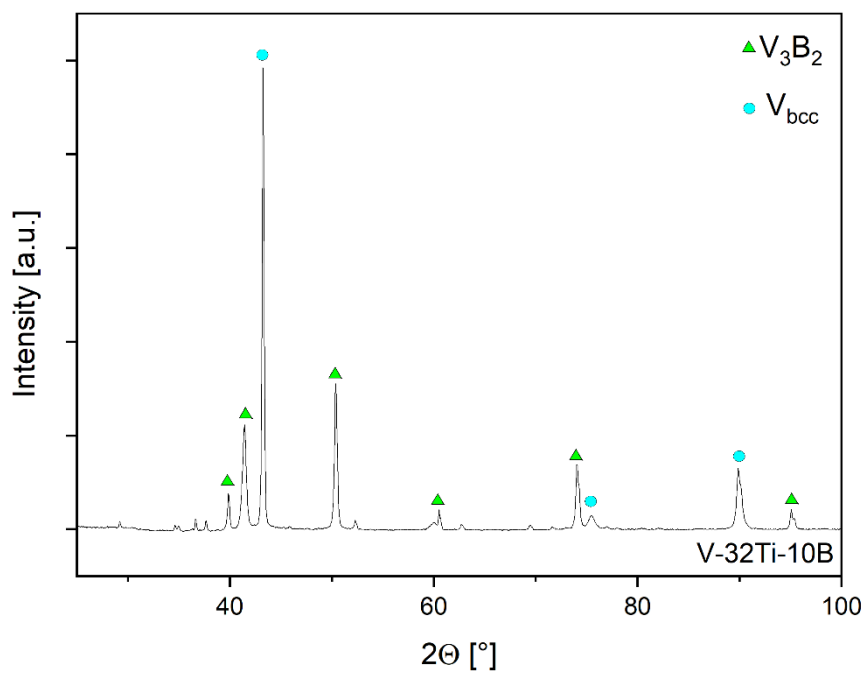


Abbildung 47: Röntgendiffraktometrie der Legierung V-32Ti-10B mit den Phasen V_3B_2 und β -(V,Ti)krz

Legierung 5: V-10Ti-40B

Legierung 5 wurde gewählt um die Phasengrenze zwischen dem V_3B_2 -Bereich und dem zweiphasigen $V_3B_2 + VB$ Bereich des Phasendiagramms zu untersuchen. Abbildung 48 zeigt die Mikrostruktur der Legierung.

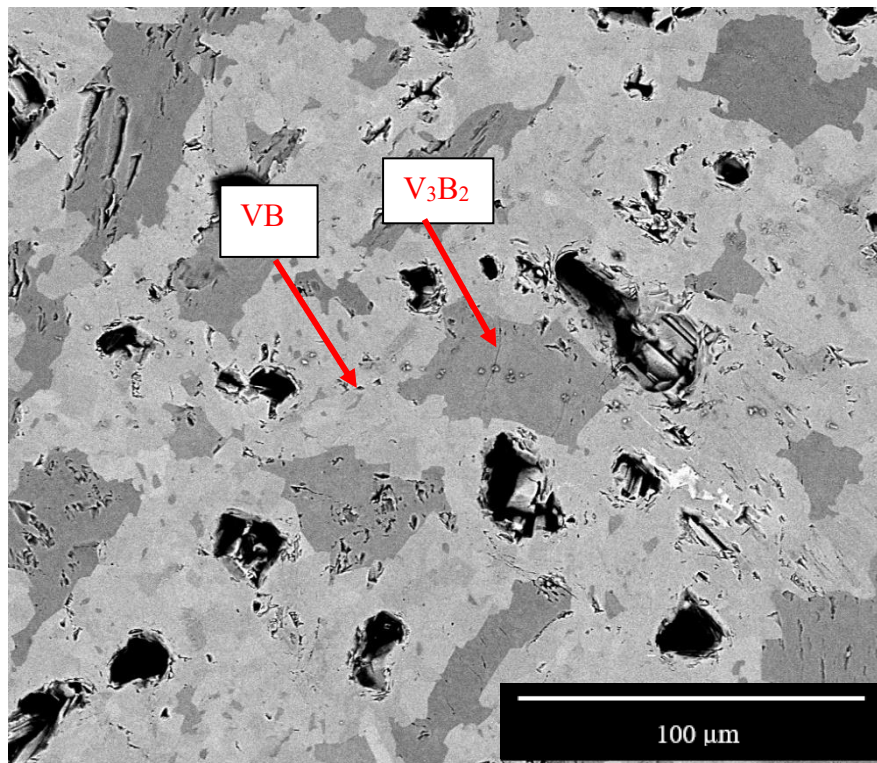


Abbildung 48: Aufnahme der Mikrostruktur der V-10Ti-40B-Legierung im BSE-Kontrast

Die Mikrostruktur der V-10Ti-40B-Legierung zeigt ein zweiphasiges Gefüge, was laut Berechnungen auf die beiden Phasen VB und V_3B_2 schließen lässt. Bei den schwarzen Stellen in der Mikroskopieaufnahme handelt es sich um Gefügefehler auf der Probenoberfläche. Dies wird in der EDX-Messung der Probe (Abbildung 49) deutlich, da in diesen Bereichen keine Elemente nachgewiesen werden, sodass es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um tiefe Hohlräume handelt. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass es in kleinen, konzentrierten Bereichen zu stärkeren Titananreicherungen kommt. Dies führt zu der Annahme, dass es sich hierbei um die VB-Phase handelt, welche Titan aufnimmt. Die Röntgenspektroskopie in Abbildung 50 bestätigt die Vermutung, dass es sich um die VB- und V_3B_2 -Phase handelt.

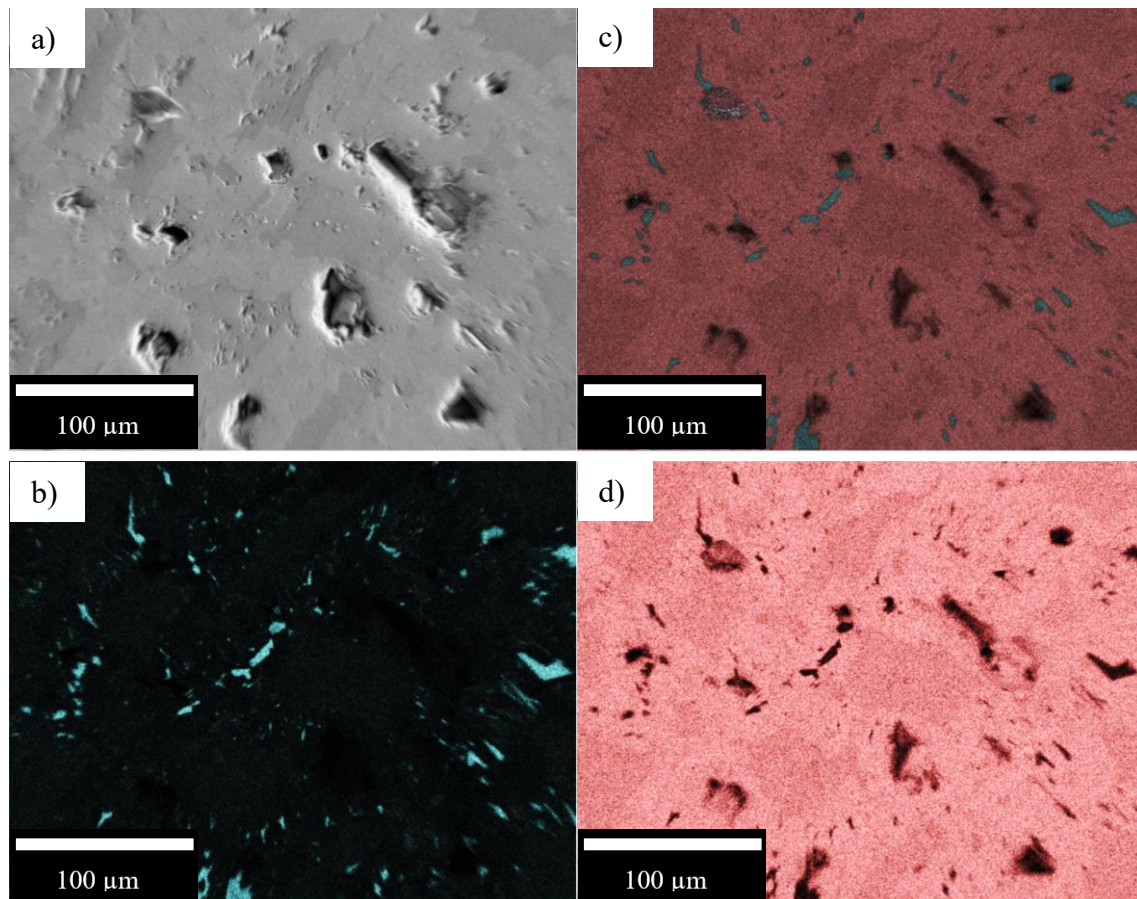


Abbildung 49: EDX-Analyse der Legierung V-10Ti-40B mit a) einer Übersichtaufnahme und b) einem Overlay sowie c) und d) den Elementverteilungen (türkis: Titan; rot: Vanadium)

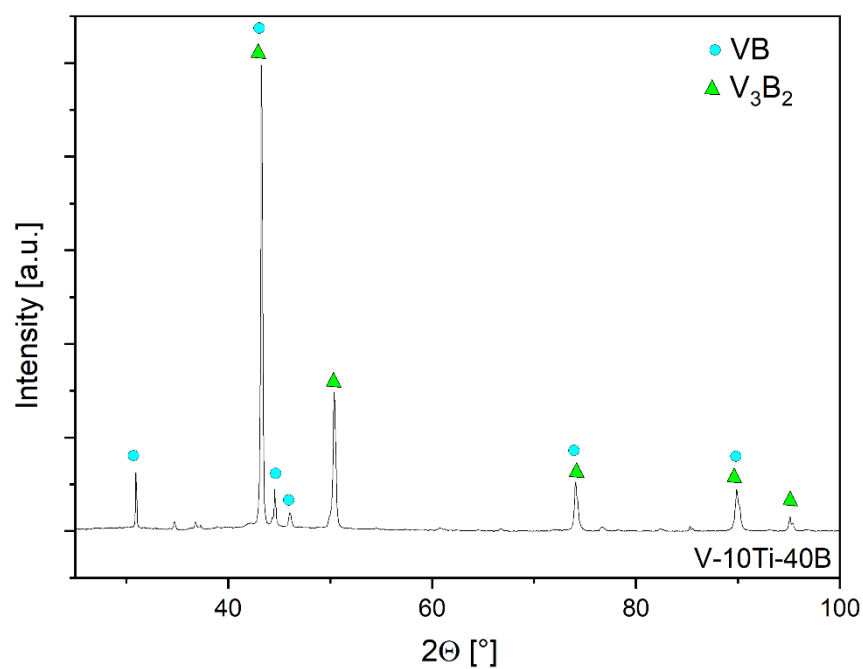


Abbildung 50: Röntgendiffraktometrie der Legierung V-10Ti-40B mit den Phasen V₃B₂ und VB

Legierung 6: V-23Ti-30B

Die Mikrostruktur der 6. Legierung ist in Abbildung 51 dargestellt. Diese Legierung ist gemäß der Berechnungen im dreiphasigen Bereich $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}} + \text{TiB} + \text{V}_3\text{B}_2$ lokalisiert. Wie in den bisherigen Legierungsaufnahmen, lässt sich an den unterschiedlich starken Kontrasten der BSE-Aufnahme eine Aussage bzgl. der auftretenden Phasen formulieren.

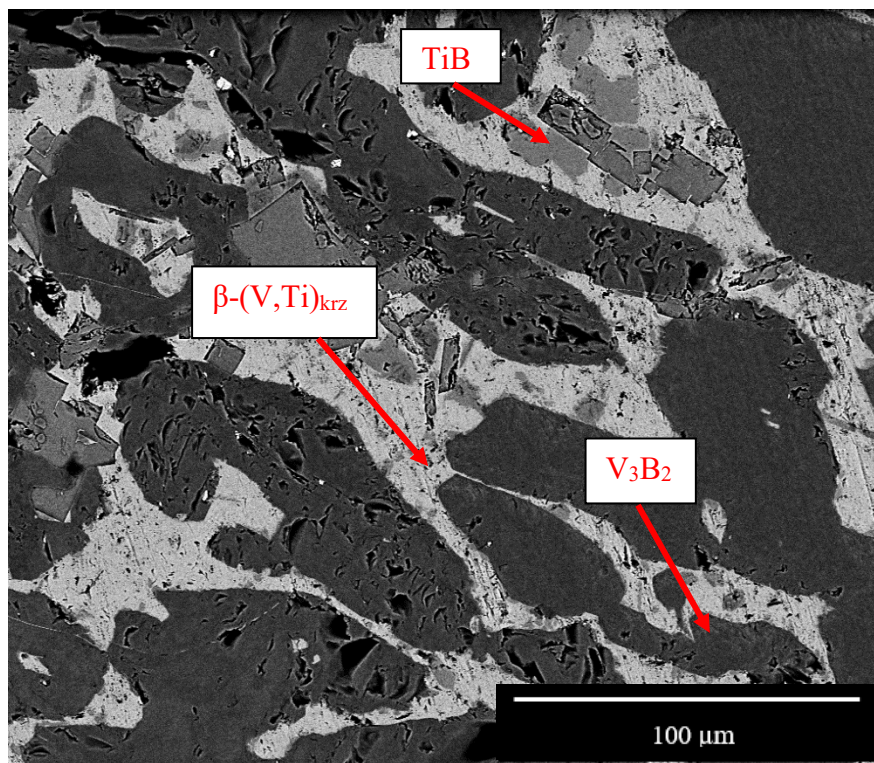


Abbildung 51: Aufnahme der Mikrostruktur der V-23Ti-30B-Legierung im BSE-Kontrast

Wird die dazugehörige EDX-Messung aus Abbildung 52 betrachtet, sind Titan-reiche Ausscheidungen zu erkennen, welche die TiB-Phase vermuten lassen. In der Matrix ist ein deutlich erhöhter Anteil an Vanadium wahrzunehmen, welcher auf den krz Mischkristall, gemäß der Berechnungen, vermuten lässt. Bei der übrigen Phase handelt es sich laut Berechnungen um die V_3B_2 -Phase. Alle drei Phasen werden in der Röntgenspektroskopie der Legierung in Abbildung 53 bestätigt.

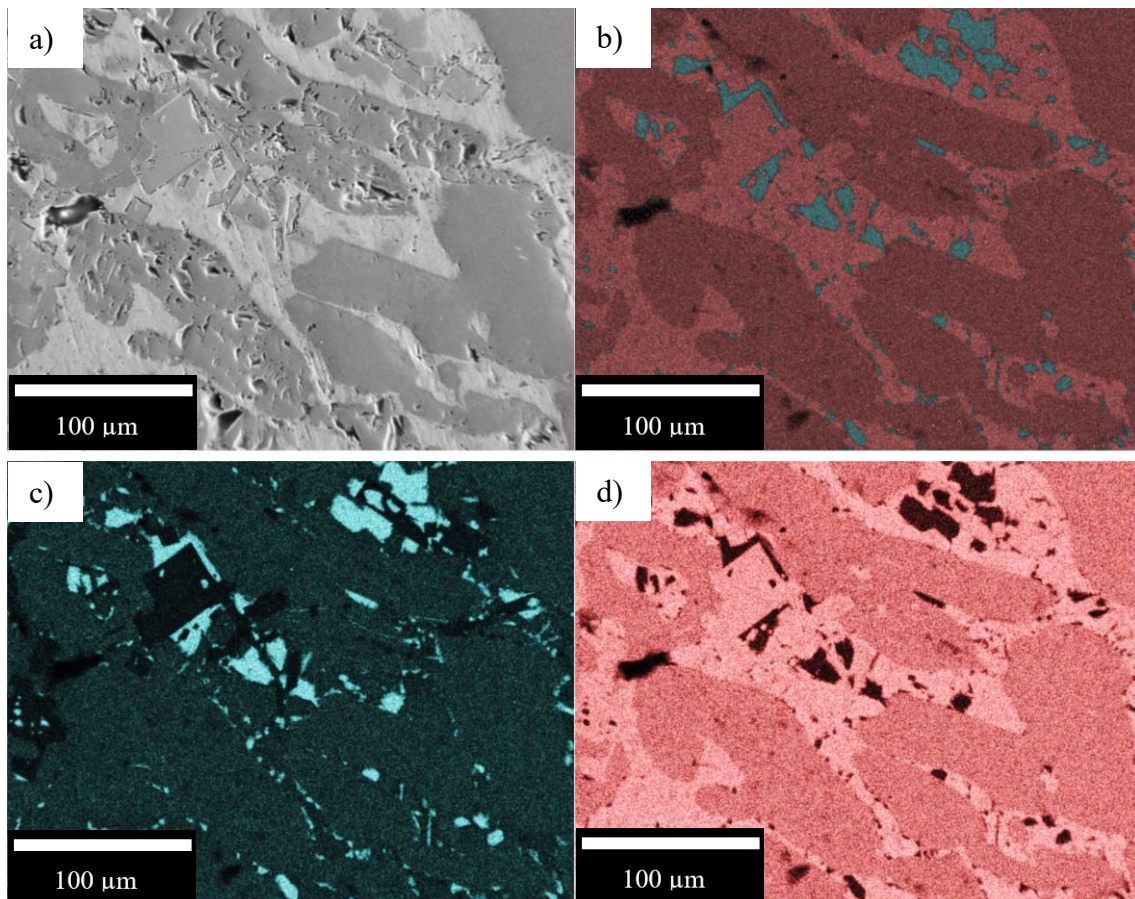


Abbildung 52: EDX-Analyse der Legierung V-23Ti-30B mit a) einer Übersichtaufnahme und b) einem Overlay sowie c) und d) den Elementverteilungen (türkis: Titan; rot: Vanadium)

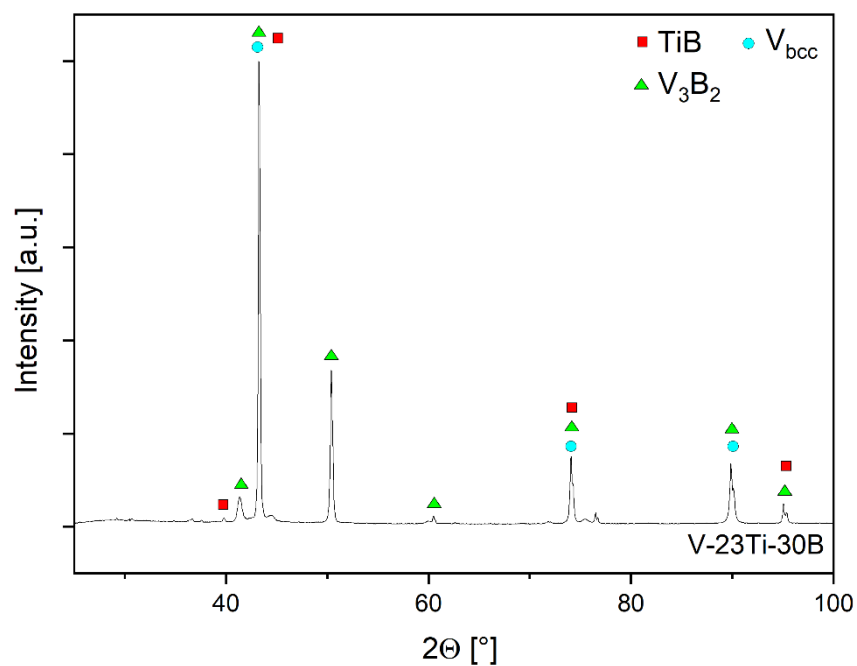


Abbildung 53: Röntgendiffraktometrie der Legierung V-23Ti-30B mit den Phasen TiB, V₃B₂ und VB

Legierung 7: V-34Ti-30B

Die nominelle Zusammensetzung der 7. Legierung ist V-34Ti-30B und liegt im dreiphasigen $\text{TiB} + \text{V}_3\text{B}_2 + \beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}}$ -Gebiet des Phasendiagramms. An der Aufnahme der Mikrostruktur ist ein eindeutig 3-phasiges Gefüge zu erkennen. Diese Legierung scheint, im Verhältnis zur krz Mischkristall-Matrix und dem Titanborid TiB einen stark erhöhten Anteil an Vanadiumborid V_3B_2 aufzuweisen. In Abbildung 54 ist die Mikrostruktur der Legierung dargestellt.

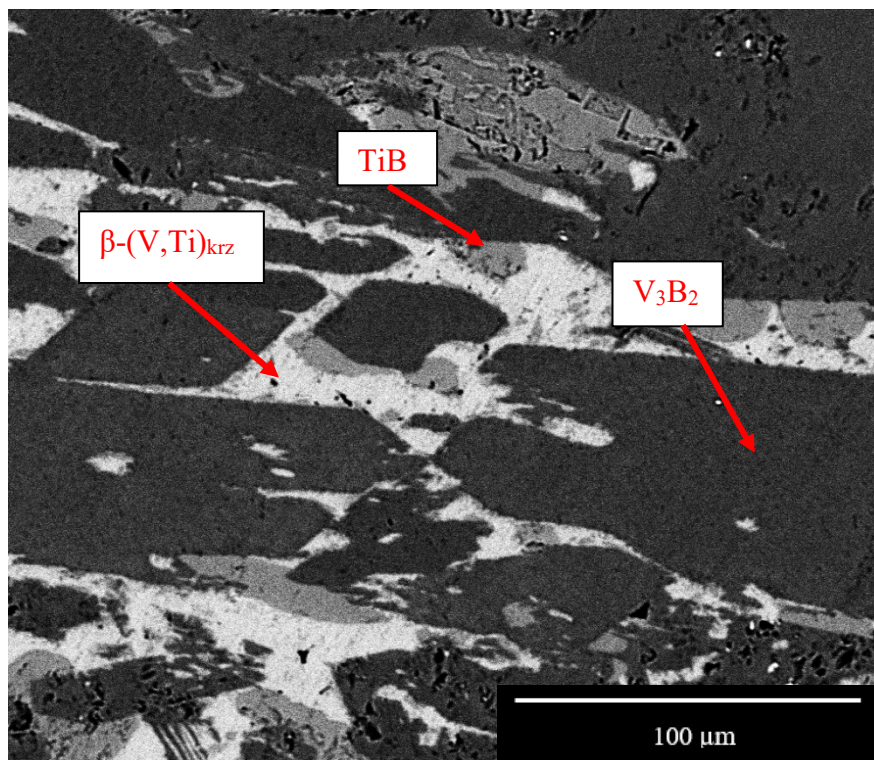


Abbildung 54: Aufnahme der Mikrostruktur der V-34Ti-30B-Legierung im BSE-Kontrast

In den EDX-Messungen in Abbildung 55 ist anhand der Elementverteilung zu vermuten, dass die als TiB gekennzeichneten Ausscheidungen den titanreichen Bereichen zuzuordnen sind. Die Matrix weist den größten Vanadiumanteil auf. Die V_3B_2 -Phase hat einen geringeren Anteil an Vanadium, jedoch im Vergleich zur Matrix einen höheren Anteil an Titan. Die Phasen bestätigen sich in der Röntgenspektroskopie in Abbildung 56. Somit wird die Phasenkonstellation der Legierung korrekt berechnet und bestätigt.

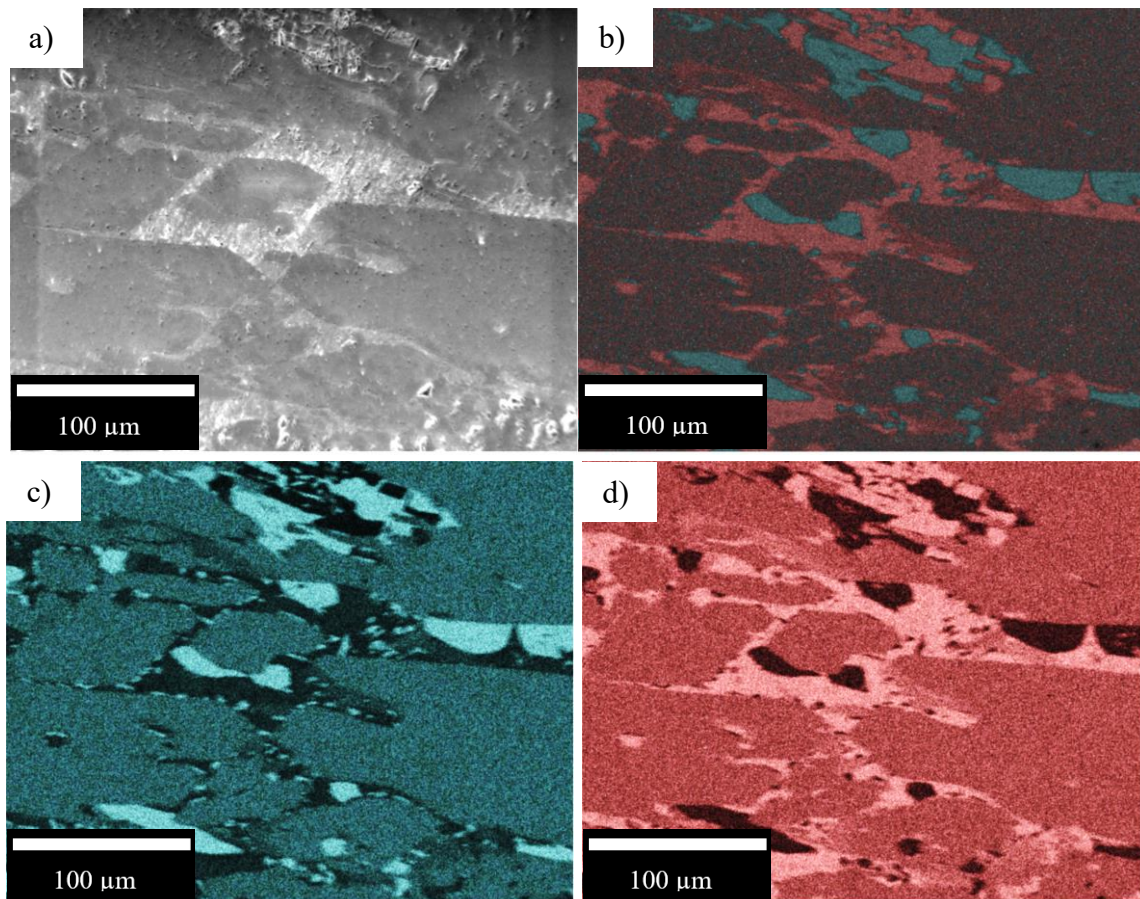


Abbildung 55: EDX-Analyse der Legierung V-34Ti-30B mit a) einer Übersichtaufnahme und b) einem Overlay sowie c) und d) den Elementverteilungen (türkis: Titan; rot: Vanadium)

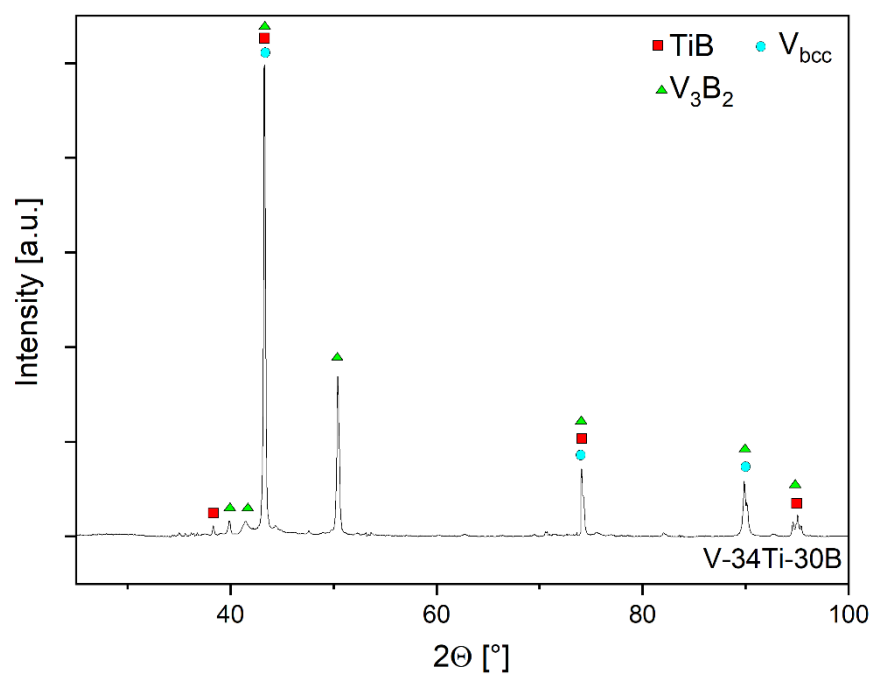


Abbildung 56: Röntgendiffraktometrie der Legierung V-34Ti-30B mit den Phasen TiB, V₃B₂ und VB

Legierung 8: V-40Ti-30B

Die Legierung V-40Ti-30B weist in der mikroskopischen Untersuchung in Abbildung 57 ein dreiphasiges Gefüge auf. Dies entspricht nicht dem berechneten Phasendiagramm, nach welchem diese Legierung im zweiphasigen $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}}$ + TiB Bereich liegen müsste.

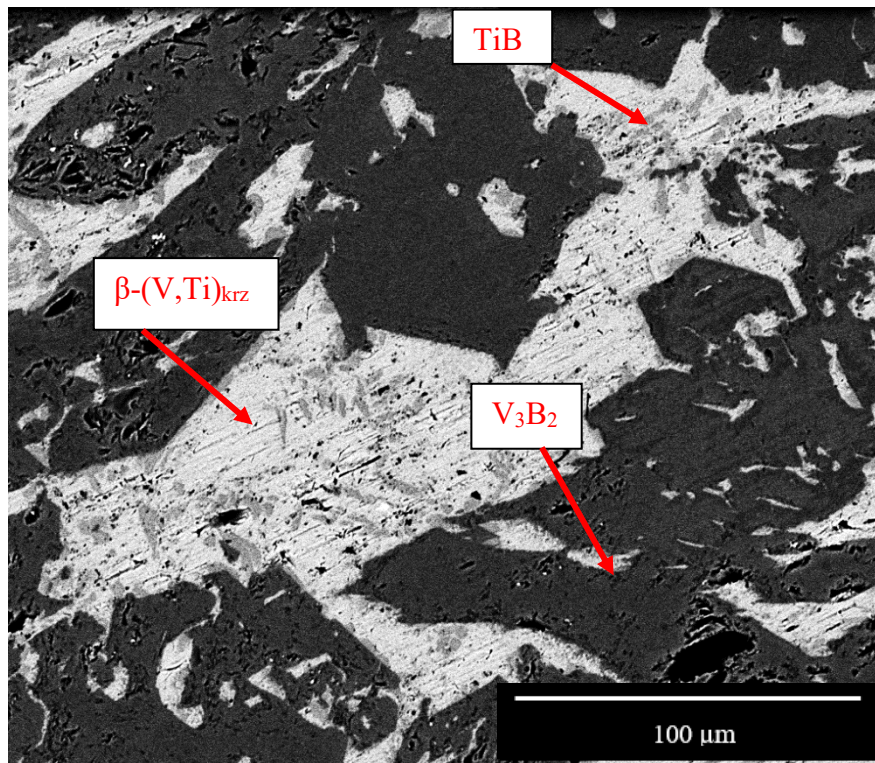


Abbildung 57: Aufnahme der Mikrostruktur der V-40Ti-30B Legierung im BSE-Kontrast

Die EDX-Messungen in Abbildung 58 lassen einen geringen Anteil an der Titan-reichen TiB-Phase und einen hohen Anteil an der V_3B_2 -Phase vermuten. Die Röntgenspektroskopie in Abbildung 59 bestätigt die experimentellen Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen. Die Konstellation der Phasen weist darauf hin, dass die berechnete Phasengrenze des $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}}$ + TiB Gebiets und des $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}}$ + TiB + V_3B_2 Gebiets im Titan- und Vanadium-reichen Teil des Phasendiagramms weiter in Richtung des Titans verschoben liegt.

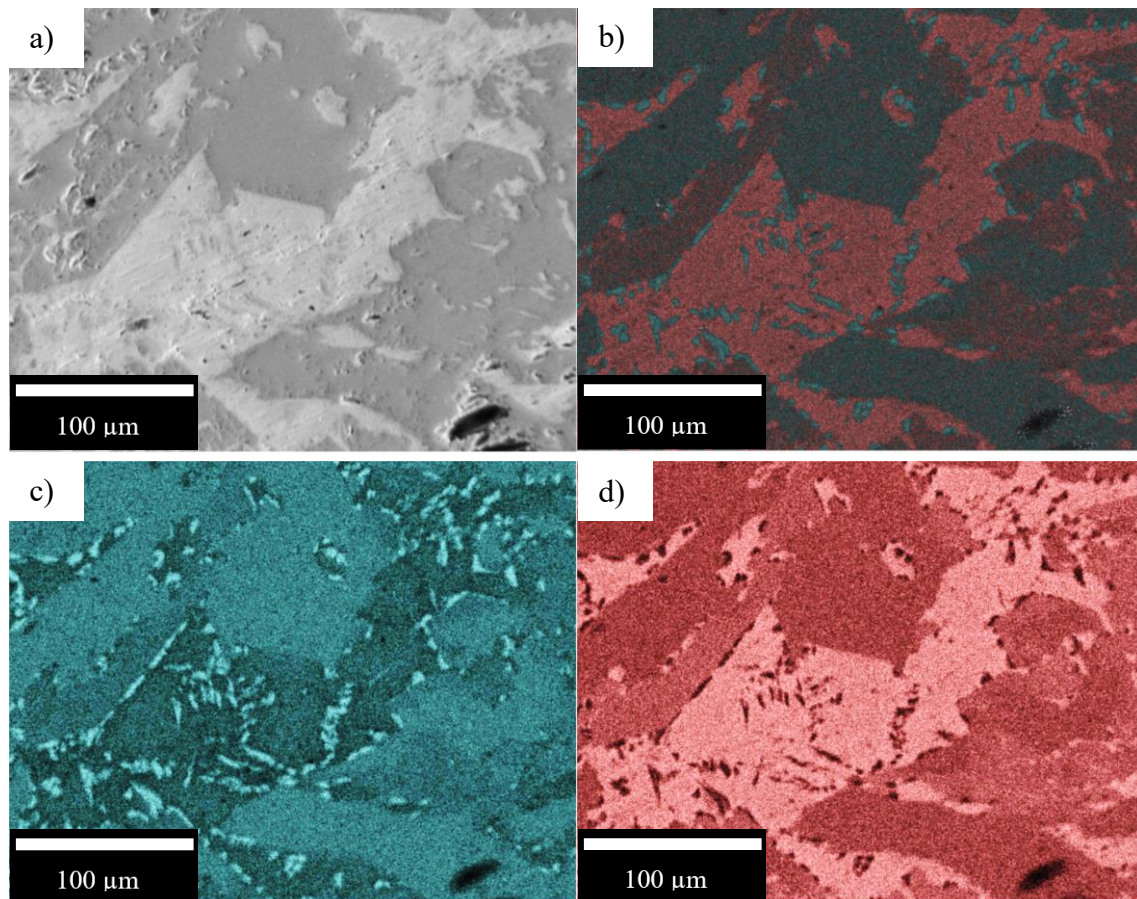


Abbildung 58: EDX-Analyse der Legierung V-40Ti-30B mit a) einer Übersichtaufnahme und b) einem Overlay sowie c) und d) den Elementverteilungen (türkis: Titan; rot: Vanadium)

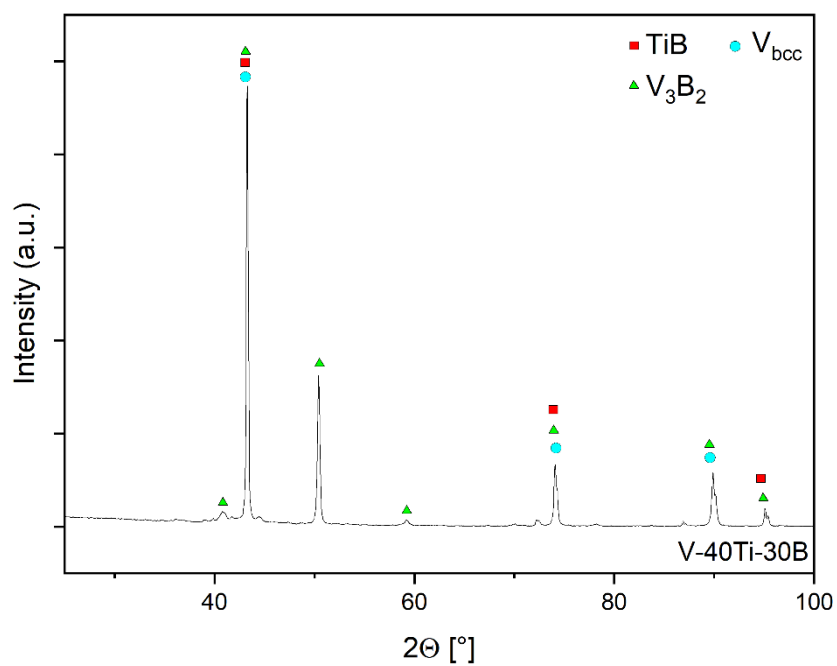


Abbildung 59: Röntgendiffraktometrie der Legierung V-40Ti-30B mit den Phasen TiB, V₃B₂ und VB

Die Ergebnisse der Legierungsuntersuchungen deuten auf eine gute Übereinstimmung der Berechnungen im Phasenübergang zwischen dem dreiphasigen $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}} + \text{TiB} + \text{V}_3\text{B}_2$ Bereich und dem $\text{V}_3\text{B}_2 + \text{VB}$ Gebiet bzw. dem $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}} + \text{V}_3\text{B}_2$ Gebiet hin. Die Legierungen 1, 2 und 8 lassen auf Ungenauigkeiten im Phasenübergang des $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}} + \text{TiB}$ Bereichs und dem $\beta\text{-(V,Ti)}_{\text{krz}} + \text{TiB} + \text{V}_3\text{B}_2$ Gebiet vermuten. Legierung 1 wird korrekt im Phasendiagramm berechnet, wohingegen die Legierungen 2 und 8 im Zweiphasengebiet berechnet werden, jedoch experimentell im dreiphasigen Gebiet liegen. Demnach scheint die Phasengrenze im Bereich der Vanadium- und Titan-reichen Legierungen weiter in Richtung der Titan-reichen Ecke des Phasendiagramms zu liegen. Im Bereich der Titan- und Bor-reichen Legierungen wird die Phasengrenze korrekt berechnet. Tabelle 28 stellt die experimentell bestimmten Phasenanteile den berechneten Phasenanteilen gegenüber. Des Weiteren ist die Differenz zwischen beiden dargestellt und dient als Maß der Ungenauigkeit der Berechnungen. Abbildung 60 zeigt einen Anpassungsvorschlag für die genannte Phasengrenze.

Tabelle 28: Abweichung der berechneten Phasenanteile von den experimentell ermittelten Phasenanteilen ermittelt mit Bildanalyse an Querschliffen

Nr.	Legierung	Phase	Experimentell in %	Berechnet in %	Differenz in %	
1	V-40Ti-40B	bcc	22,03	22,21	-	0,18
		TiB	77,97	77,79	+	0,18
2	V-42Ti-10B	bcc	69,04	83,05	-	14,01
		TiB	18,73	16,95	+	1,78
		V ₃ B ₂	12,23	-	+	12,23
3	V-38Ti-10B	bcc	67,74	82,12	-	14,38
		TiB	13,91	13,61	+	0,30
		V ₃ B ₂	18,35	4,27	+	14,08
4	V-32Ti-10B	bcc	71,71	78,06	-	6,35
		V ₃ B ₂	28,29	21,94	+	6,35
5	V-10Ti-40B	V ₃ B ₂	89,07	99,78	-	10,71
		VB	10,93	0,22	+	10,71
6	V-23Ti-30B	bcc	20,45	25,32	-	4,87
		TiB	9,33	4,53	+	4,80
		V ₃ B ₂	70,22	70,15	+	0,07
7	V-34Ti-30B	bcc	18,49	40,52	-	22,03
		TiB	14,34	44,40	-	30,06
		V ₃ B ₂	67,17	15,08	+	52,09
8	V-40Ti-30B	bcc	22,86	44,48	-	21,62
		TiB	15,00	55,52	-	40,52
		V ₃ B ₂	62,14	-	+	62,14

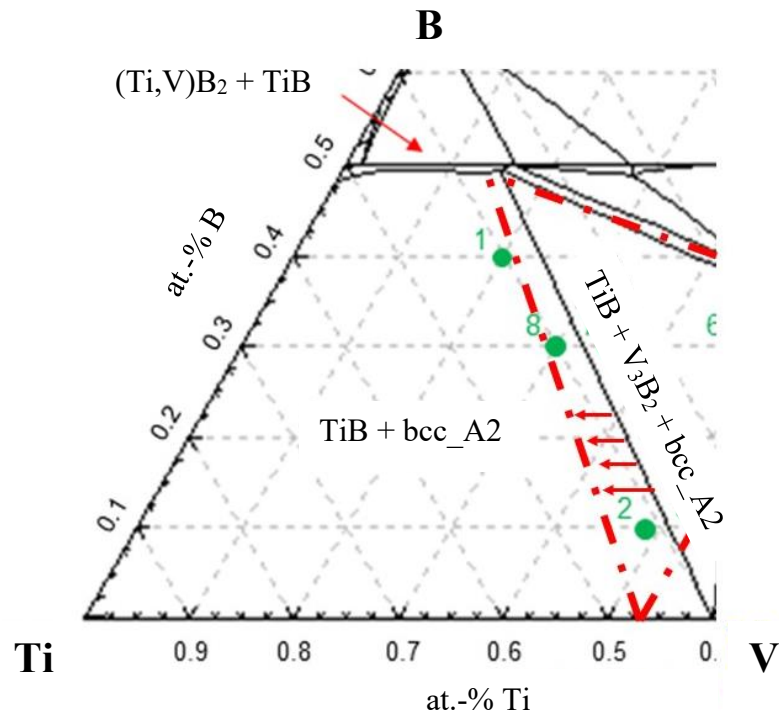


Abbildung 60: Titan-reiche Ecke des hier berechneten V-Ti-B-Systems bei 1400 °C und eingezeichneter Anpassungsvorschlag (rot gestrichelte Linie) der $\beta\text{-(V,Ti)}_{krz} + \text{TiB} + \text{V}_3\text{B}_2$ und $\beta\text{-(V,Ti)}_{krz} + \text{TiB}$ Phasengrenze

Aus Tabelle 28 wird deutlich, dass die Abweichungen zwischen den berechneten und experimentell ermittelten Phasenanteilen der untersuchten Legierungen in einem Bereich von ca. 0 % bis 11 % schwanken. Die drei Legierungen 2, 7 und 8 weisen eine deutlich höhere Abweichung von den experimentellen Ergebnissen auf. Dies liegt insbesondere an der bereits erläuterten Verschiebung der Phasengrenze in Richtung der Titan-reichen Ecke des Phasendiagramms. Es sind weitere Untersuchungen bei Temperaturen über und unter 1400 °C notwendig, um die Genauigkeit des Datensatzes zu verbessern. Ferner ist es notwendig, die thermodynamische Berechnung der Schmelzphase anzupassen und die notwendigen ternären Interaktionen für das V-Ti-B-System zu implementieren. Um die Modifikation der Schmelzphase durchzuführen, ist es notwendig, genauere Kenntnisse über die stattfindenden Reaktionen zu erlangen. Hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit bereits Differenzkalorimetrische (DSC) Messungen durchgeführt, um die Reaktionstemperaturen zu identifizieren. Auf die Ergebnisse der Messungen wird im nächsten Kapitel eingegangen. Die Anpassung der thermodynamischen Parameter zur Berechnung der Schmelze würde die Genauigkeit von Berechnungen bei anderen Temperaturen beeinflussen und weiter verbessern, ist allerdings kein Bestandteil dieser Arbeit.

5.3.3. Kalometrische Untersuchungen der Legierungen als Vorarbeit zur Simulation der Liquidusprojektion

Die Liquidusprojektion des V-Ti-B-Systems wird im aktuellen Zustand der Datenbank nicht korrekt berechnet. Da es sich um eine Vielzahl von Parametern handelt, die miteinander interagieren, sind weitere Untersuchungen bzgl. der stattfindenden Reaktionen notwendig. Um in einem ersten Schritt Reaktionen und deren Temperaturen zu ermitteln, wurden DSC-Versuche als Vorarbeit für eine Anpassung der thermodynamischen Parameter zur Berechnung der Liquidusprojektion durchgeführt. Gleichzeitig kann der Massenverlust der Probe gemessen werden, um eine Oxidation der Proben auszuschließen. Der Massenverlust der untersuchten Proben zeigt über die gesamte Heizkurve jeder Messung (RT – 1400 °C) einen maximalen Wert von weniger als 2 % auf. Dies ist ein Indiz dafür, dass mithilfe des Versuchsaufbaus (Zirkonschild und Purifier), welcher in Kapitel 4 beschrieben wird, eine Oxidation der Probe verhindert werden konnte.

In diesem Teilkapitel werden die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen präsentiert und im Anschluss kurz zusammengefasst. In Abbildung 61 wird die Auswertung des DSC-Signals Anhand der ersten Legierung V-40Ti-40B exemplarisch dargestellt. Abbildung 61 a) zeigt den gemessenen Massenverlust der Legierung über die gesamte Heizdauer und das gemessene DSC-Signal. Abbildung 61 b) zeigt eine vergrößerte Darstellung von 700 °C bis 1100 °C zur Verdeutlichung des Reaktionspeaks. In Abbildung 62 ist das Differenzial des DSC-Signals zur besseren Bestimmung der Reaktionstemperatur und des Reaktionstyps dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Reaktion in dieser Legierung bei ca. 940 °C stattfindet. Die negative Steigung des DSC-Signals deutet auf eine exotherme Reaktion, und somit auf eine Wärmeabgabe während der Reaktion hin. Im Falle dieser Legierung könnte dies auf die Ausscheidung der TiB-Phase hinweisen. Die restlichen Legierungen wurden nach demselben Prinzip ausgewertet. Die gemessenen Reaktionstemperaturen der einzelnen Legierungen sind in Tabelle 29 dargestellt.

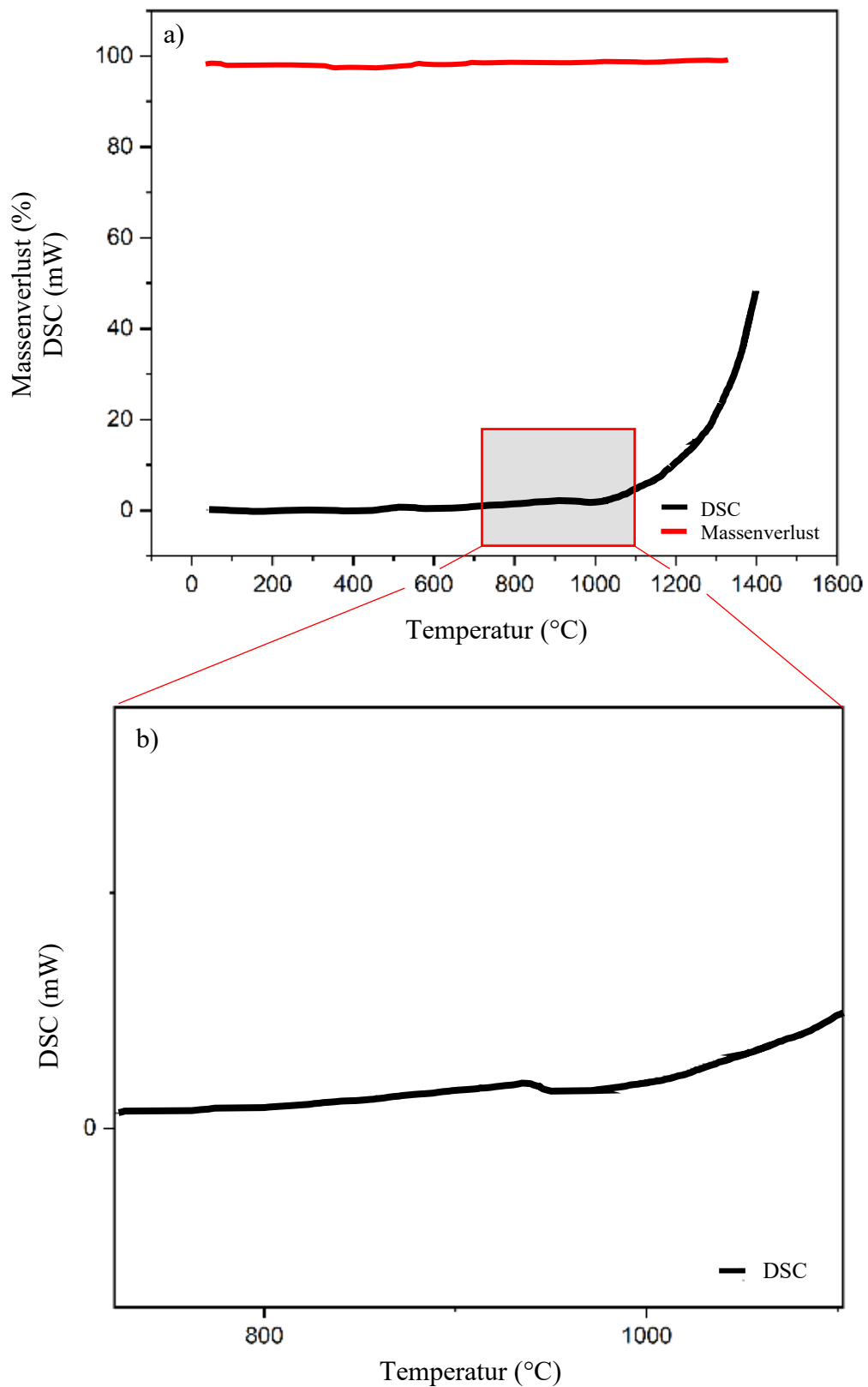


Abbildung 61: Ergebnisse der DSC-Messung an V-40Ti-40B: a) Massenverlust und DSC-Signal der Probe und b) vergrößerter Bereich des Reaktionspeaks

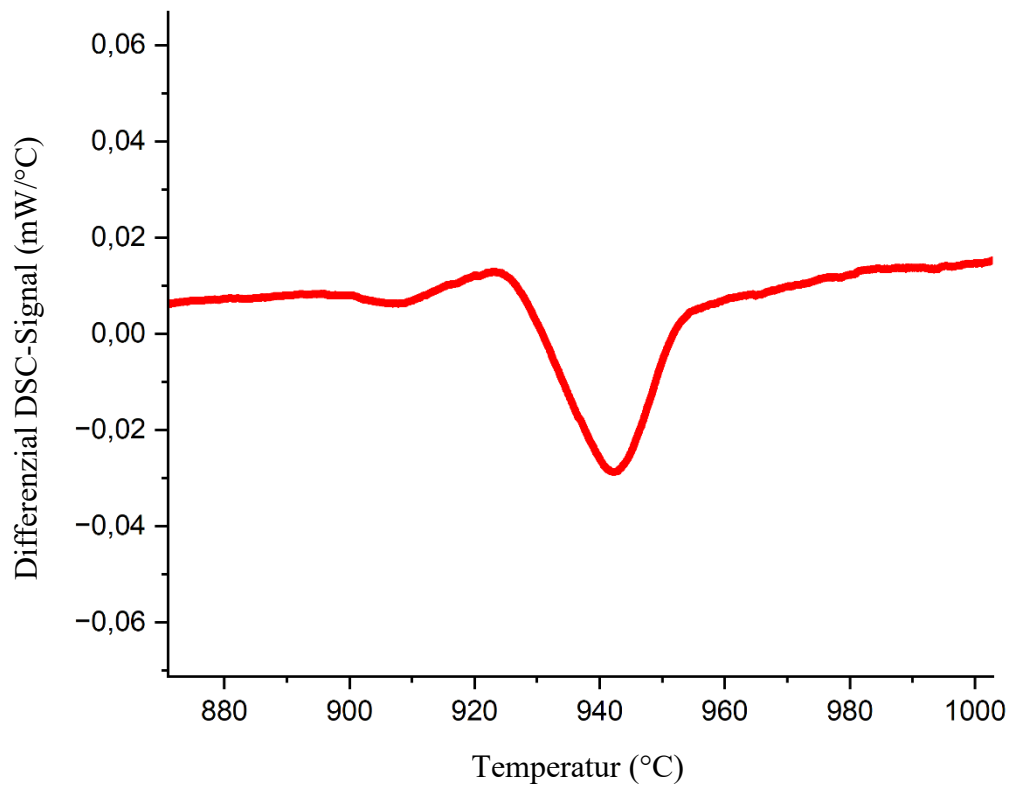


Abbildung 62: Differenzial des DSC-Signals zur Bestimmung der Reaktionstemperatur und besseren Darstellung des Reaktionstyps

Tabelle 29: Temperaturen der Reaktionspeaks der DSC-Messungen der acht gemessenen Legierungen

Nr.	Legierung	Temperatur des Reaktionspeaks in °C
1	V-40Ti-40B	940
2	V-42Ti-10B	920
3	V-38Ti-10B	880
4	V-32Ti-10B	840
5	V-10Ti-40B	930
6	V-23Ti-30B	920
7	V-34Ti-30B	940
8	V-40Ti-30B	870

Werden die Ergebnisse aller DSC-Messungen zusammengefasst betrachtet, kann festgehalten werden, dass ein erhöhter Titangehalt die Reaktionstemperaturen der jeweiligen Legierungen absenkt, wohingegen ein erhöhter Borgehalt diese zu steigern scheint. Es ist weiterhin zu beachten, dass die Heizkurve der DSC-Messungen bedingt durch die Randbedingungen der Messapparatur bei 1400 °C endet. Diese Temperatur wurde zunächst als ausreichend bewertet, da die Wärmebehandlung der Legierung ebenfalls bei 1400 °C stattfindet. Da die Legierung zu Beginn der Messungen im Gusszustand vorlag, sollte die DSC Reaktionen der Form Feststoff-Feststoff identifizieren. Dies könnte weiterhin die Begründung für das Auftreten jeweils nur eines DSC-Peaks sein, da die Probe nicht bis zur Schmelze erhitzt wird und somit keine erneute Erstarrung stattfindet.

Die hier gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen perspektivisch die weiteren Anpassungen der thermodynamischen Parameter des V-Ti-B-Datensatzes. Mithilfe des „Equilib“-Tools der Software „FactSage™“ können die Ausscheidungstemperaturen der Phasen bzw. die Phasenanteile bei verschiedenen Temperaturen berechnet werden. Die gewonnenen Informationen sind der Modifikation der thermodynamischen Daten der bereits generierten Phasen dienlich und sollten der Datenbank eine Möglichkeit bieten, Ergebnisse für verschiedene Temperaturen zu liefern. Für die Simulation der Liquidusprojektion sind allerdings weitere Versuche und Messungen notwendig, welche an Legierungen durchgeführt werden, die nicht nur um die Phasengrenzen des dreiphasigen Bereichs $V_3B_2 + TiB + \beta-(V,Ti)_{krz}$ liegen.

5.1 Generierung und Optimierung der V-Si-B Datenbank: Die thermodynamische Datenbank für das ternäre V-Si-B-System wurde erstellt und basierend auf Literaturdaten und experimentellen Ergebnissen angepasst. Dabei wurden die binären Subsysteme V-Si, V-B und Si-B generiert und iterativ angepasst, um Abweichungen zu minimieren. Die Parameteranpassungen wurden mithilfe der CALPHAD-Methode und FactSage™ durchgeführt.

5.2 Erweiterung um Ti und Cr: Die bestehende V-Si-B-Datenbank wurde um die Elemente Titan und Chrom erweitert. Dabei wurden die entsprechenden binären und ternären Teilsysteme implementiert und auf ihre Übereinstimmung mit der Literatur geprüft. Einige Parameter mussten zur Anpassung der neuen Systeme variiert werden, um präzisere Ergebnisse zu erzielen.

5.3 Entwicklung des V-Ti-B-Systems: Für das V-Ti-B-System existierte keine vollständige Datenbank, daher wurde basierend auf existierenden Daten und dem ternären Mo-Ti-B-System ein neuer Datensatz entwickelt und angepasst. Diese Anpassung erfolgte durch iterative Veränderung der thermodynamischen Parameter und Validierung mittels experimenteller Methoden.

5.4 Validierung des V-Ti-B-Datensatzes: Zur Validierung des V-Ti-B-Datensatzes wurden acht Legierungen hergestellt und bei 1400 °C für 100 h wärmebehandelt. Die Mikrostruktur und Phasenzusammensetzung der Legierungen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Die Ergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell ermittelten Phasen, wobei einige Abweichungen in der Phasengrenze zwischen β (V,Ti) krz + TiB und β (V,Ti) krz + TiB + V₃B₂ festgestellt wurden.

5.5 Experimentelle Untersuchungen zur Verbesserung der Genauigkeit: Differenzkalorimetrische (DSC) Messungen wurden durchgeführt, um die Reaktionstemperaturen der Legierungen zu bestimmen. Die Ergebnisse zeigten, dass ein höherer Titangehalt die Reaktionstemperaturen senkt, während ein höherer Borgehalt diese erhöht. Diese Daten dienen als Basis für die weitere Anpassungen der thermodynamischen Parameter und zur Verbesserung der Berechnung der Liquidusprojektionen.

6. Zusammenfassende Diskussion relevanter Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Erkenntnisse dieser Arbeit, d.h. die Generierung der V-Si-B-Datenbank, die Ergänzung der Datenbank um die Elemente Ti und ansatzweise Cr sowie die Entwicklung des Datensatzes zur Berechnung des V-Ti-B-Systems, zusammengefasst und diskutiert. Hierzu werden mit Hilfe der hier entwickelten Datenbank berechnete Phasendiagramme und -anteile mit den Ergebnissen anderer wissenschaftlicher Untersuchungen verglichen und die Genauigkeit der eigenen Berechnungen und Simulationen beurteilt. Weiter wird anhand mikrostruktureller Untersuchungen sowie mittels Röntgendiffraktometrie und EDX-Analyse generierter Ergebnisse das V-Ti-B-System ausgewertet und die Simulation des Systems dargestellt. In einem letzten Schritt werden die generierten DSC-Messungen zusammenfassend über alle Legierungen diskutiert.

6.1. Das V-Si-B System und dessen Teilsysteme

Zu Beginn dieser Arbeit wurde eine Datenbank für das V-Si-B-System mit den dazugehörigen Teilsystemen V-Si, V-B und Si-B erstellt, welche auf thermodynamischen Daten und Untersuchungen von Pinto da Silva et al. [29] basieren. Die beiden Systeme V-B und Si-B weisen mit einer maximalen Reaktionstemperaturabweichung von 8 °C und einer Elementkonzentrationsabweichung von 1,6 At.-% hinsichtlich der durchgeführten Simulation des Phasendiagramms eine hohe Genauigkeit auf. Das V-Si-System wird im Rahmen der Berechnungen mit einer Reaktionstemperaturabweichung von 33 °C und einer Elementkonzentrationsabweichung von 2,2 At.-% nicht mit derselben Präzision wie die vorherigen Systeme berechnet. Dies liegt insbesondere an der iterativen Anpassung der thermodynamischen Parameter der V_3Si -Phase zur Steigerung der Berechnungsgenauigkeit des ternären V-Si-B-Systems.

In der Generierung erster thermodynamischer Parameter des ternären Systems bezogen sich die Berechnungen auf einen isothermen Schnitt des ternären Phasendiagramms bei 1600 °C. Die von Pinto da Silva et al. [29] verwendeten Proben wurden bei 1500 °C für 48 h wärmebehandelt und dann mit Hilfe der CALPHAD Methode auf 1600 °C extrapoliert. In Untersuchungen von Yang et al. [159] wurden ternäre Legierungen bei 1400 °C für 100 h wärmebehandelt, um das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts zu gewährleisten. Bei den Untersuchungen ergab sich eine neue ternäre Phase mit der Stöchiometrie V_8SiB_4 (T2). Mit der in dieser Arbeit erstellten ternären Datenbank war es nicht möglich, diese Phase bei 1400 °C zu berechnen, da die zugrundeliegenden Daten diese Informationen nicht enthielten.

Im Rahmen der Parameteranpassung wurden beispielsweise die thermodynamischen Interaktionsparameter der Schmelze ${}^{0,1}L_{V:Si:B}^{LIQUID}$ iterativ variiert um die resultierende Berechnungsgenauigkeit zu steigern. Die hochgestellten Ziffern 0,1 stehen in diesem Fall für die in Kapitel 3 beschriebene Art von Interaktionsparametern. Auf den ersten Interaktionsparameter mit dem Zahlenwert 0 konnte vollständig verzichtet werden. Der Index V:Si:B soll die jeweilige Interaktion der Elemente im System darstellen. Des Weiteren wurden alle Phasen in der Umgebung der neuen T2-Phase iterativ modifiziert. Anschließend wurde die sich ergebende Änderung in der Berechnung überprüft. Durch die iterative Modifikation der Datenbank konnte das in den Untersuchungen von Yang et al. [159] bei 1400 °C nicht vorhandene Zweiphasengebiet $V_{krz} + T2$ aus den Berechnungen für diesen isothermen Schnitt eliminiert werden. Besonders großen Einfluss hatten hier die Anpassungen der thermodynamischen Parameter des Untergittermodells der krz Phase der Elemente (in diesem Fall für Vanadium) und der V_3Si -Phase. Da beide Phasen durch die Art des zugrunde liegenden Berechnungsmodells eine Vielzahl an Interaktionen zwischen den Elementen berücksichtigen, war es möglich, die Genauigkeit des Phasendiagramms bei 1400 °C an die gewonnenen und generierten Ergebnisse anzupassen. Für die Anpassung an die neue T2-Phase müsste eine vollständig neue Phase generiert und implementiert werden, da die Untergitterstruktur des verwendeten Modells der bis zu diesem Zeitpunkt bekannten V_5SiB_2 (T2)-Phase die Stöchiometrie $V_5(Si,B)_3$ aufweist. Es ist nicht möglich, die Struktur der neuen T2-Phase, welche sich auf eine Gesamtanzahl von 13 Atomen bezieht, in die bestehende Untergitterstruktur der V_5SiB_2 -Phase zu implementieren, da diese sich auf insgesamt acht Atome bezieht. Die Implementierung einer neuen Phase gestaltet sich als äußerst aufwendig, da die Parameter neu entwickelt werden müssen und die Interaktion mit den generierten Phasen in ihrem Umfeld untersucht werden muss. Aus diesem Grund wurde auf die Generierung einer neuen Phase verzichtet. Außerdem ist die Genauigkeit des berechneten isothermen Schnitts bei 1400 °C bereits durch die durchgeführte Modifikation und die Eliminierung des Zweiphasengebiets $V_{krz} + T2$ äußerst genau und weist nur geringe Abweichungen auf (s. Tabelle 12).

6.2. Ansätze zur Erweiterung der Datenbank um Ti und Cr

Das verwandte Mo-Si-B-System ist bereits in einem vergleichsweise fortgeschrittenem Wissensstand. Bei diesem System wurde bereits das Oxidationsverhalten von Azim et al. [19, 162] untersucht und festgehalten, dass eine Erweiterung des Systems um das Element Ti als sinnvoll betrachtet wird. Titan wirkt als sauerstoffbindender Oxidationsschutz, indem es an der Oberfläche eine schützende Titanoxid-Schicht bildet. Ebenfalls gilt Chrom als guter Schutz vor

Oxidation [163]. Aus diesen Überlegungen ergab sich eine Erweiterung der erstellten V-Si-B-Datenbank um die Elemente Ti und Cr als sinnvoll. Somit würde die im ersten Schritt erstellte Datenbank als ein Teildatensatz in einer höherrangigen Datenbank fungieren. Im Hinblick auf die Analyse und Literaturrecherche bzgl. der bereits generierten Datenbanken/-sätze in anderen Systemen zeigte sich, dass keine Daten zu den Systemen V-B-Cr und B-Ti-Cr vorliegen. Zu dem ternären System V-Ti-B ist lediglich eine Publikation von Enomoto [112] vorhanden, welche einen ersten isothermen Schnitt des Phasendiagramms bei 1400 °C beinhaltet. Um die bereits erstellte Datenbank vollständig um ein Element zu erweitern, wird das B-Ti-Cr-System zum aktuellen Zeitpunkt nicht in Erwägung gezogen. Da es beide Elemente enthält, um die eine Erweiterung der V-Si-B-Datenbank angestrebt wird, würde die Generierung thermodynamischer Daten dieses Systems die Datenbank zwar erweitern, jedoch an der Berechnung des V-Si-B-Ti- oder des V-Si-B-Cr-Systems scheitern. Dies ist damit zu begründen, dass für die Simulation der quaternären Systeme V-Si-B-Ti und V-Si-B-Cr die ternären Datensätze für die Systeme V-Ti-B bzw. V-B-Cr notwendig sind. Des Weiteren sind in der Literatur keine Daten zu diesem System vorhanden, was eine Datengenerierung erheblich erschwert. Das System V-B-Cr wurde ebenfalls zunächst außer Acht gelassen, da es zu diesem System, wie zum B-Ti-Cr-System, keine thermodynamischen Daten gibt. Für das V-Ti-B-System dient der in der Literatur publizierte isotherme Schnitt bei 1400 °C dem visuellen Vergleich der berechneten Daten. Ferner ermöglicht die Generierung des V-Ti-B-Datensatzes eine vollständige Erweiterung des V-Si-B-Systems um das Element Ti und somit erste Berechnungen zum quaternären V-Si-B-Ti-System. Für die Erweiterung der V-Si-B-Datenbank mit Chrom wurden Vorarbeiten durchgeführt, indem alle bereits erforschten binären und ternären Systeme in die Datenbank implementiert wurden.

Die binären Systeme B-Cr, Si-Cr, V-Cr und Ti-Cr wurden in die Datenbank implementiert. Das Ti-Cr-System ist für die Entwicklung der ternären Systeme notwendig, welche sowohl Ti als auch Cr enthalten. Die höchste Genauigkeit in den Berechnungen aller vier erwähnten Systeme zeigt sich mit einer maximalen Elementkonzentrationsabweichung von 5,1 At.-% im B-Cr-System und einer maximalen Reaktionstemperaturabweichung von 46 °C im Si-Cr-System. Alle berechneten Phasendiagramme zeigten eine gute Übereinstimmung mit der Literatur und sind im Anhang beigelegt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf die Modifikation dieser Datensätze verzichtet, da der Fokus auf der Erweiterung um Titan lag. Für die binären Titansysteme wurde in ähnlicher Weise zunächst jedes System aus bereits existierenden Datenbanken implementiert. Hierzu gehören das V-Ti-, Si-Ti- und das B-Ti-System. Die Berechnungsgenauigkeit des Si-Ti-Systems der binären Titansysteme beläuft sich auf eine

maximale Konzentrationsabweichung von 4,5 At.-% und eine maximale Reaktionstemperaturabweichung von 34 °C. Basierend auf den generierten binären Datensätzen wurden die ternären Datensätze implementiert. Falls existent, hätten die thermodynamischen Parameter der ternären Phasen neu generiert und hinzugefügt bzw. die in der Literatur bereits durchgeführten Modifikationen implementiert werden müssen. Zur Steigerung der Berechnungsqualität der Datenbank mussten die Untergitter Modellierungen der entsprechenden Phasen ergänzt werden. Beispielsweise wurden für das V-Si-Ti-System, die bereits generierte krz Phase des Vanadiums aus den binären Systemen um das Element Ti erweitert und in der Untergitterstruktur implementiert. Dementsprechend galt es, die Interaktionsparameter zu modifizieren bzw. anhand der Berechnungen an die experimentellen Ergebnisse anzupassen. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit für die ternären Systeme durchgeführt. Auf Basis von thermodynamischen Daten aus der Literatur wurden die ternären Systeme V-Si-Ti, V-Si-Cr, V-Ti-Cr, Si-B-Ti, Ti-Cr-Si und Si-B-Cr generiert und in die Datenbank implementiert. Die chromhaltigen bzw. chrom- und titanhaltigen Systeme wurden nach der Implementierung lediglich auf die Genauigkeit geprüft und zunächst nicht weiter verändert. Von besonderem Interesse waren die Systeme V-Si-Ti und Si-B-Ti, da diese direkten Einfluss auf die Erweiterung der gesamten Datenbank mit Titan haben.

Die Systeme V-Si-Cr, V-Ti-Cr, Ti-Cr-Si und Si-B-Cr weisen eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten auf. Dennoch sind weitere Anpassungen notwendig, um nicht nur die Genauigkeit der einzelnen ternären Datensätze, sondern auch die Genauigkeit der gesamten Datenbank zu steigern. Besonders das System Ti-Cr-Si weist in den Berechnungen der invarianten Reaktionen Defizite in der Umgebung der ternären τ -Phase auf. Wird allerdings das berechnete Phasendiagramm bei 800 °C betrachtet, so zeigt es eine gute Übereinstimmung mit der Literatur. Somit liefert dieser Datensatz zuverlässige Informationen für den isothermen Schnitt bei 800 °C, allerdings nicht für niedrigere oder höhere Temperaturen. Dies kann besonders problematisch werden, wenn die Erweiterung der Datenbank um das Element Chrom durchgeführt wird. Im Gegensatz zu den chromhaltigen Systemen sind die ternären Datensätze der Systeme V-Si-Ti und Si-B-Ti für die Erweiterung der Datenbank um Titan relevant.

Für das System Si-B-Ti ist eine hohe Genauigkeit erreicht worden. Lediglich die Reaktion $L + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{TiB}_2 + \text{Ti}_5\text{Si}_4$ weicht um ca. 70 °C von den Literaturwerten ab. Die Begründung hierfür liegt in der Parameteranpassung im Datensatz des ternären V-Ti-B-Systems, da die TiB_2 -Phase im Rahmen dieser Arbeit angepasst und zur Berechnung ein Untergittermodell mit Vanadiumatomen besetzt wurde. Im Rahmen weiterer Untersuchungen des quaternären

V-Si-B-Ti-Systems ist es wichtig, den Einfluss dieser Ungenauigkeit zu beurteilen und gegebenenfalls die Phasen erneut iterativ zu modifizieren bzw. an experimentelle Ergebnisse anzupassen.

Bei dem ternären System V-Si-Ti ist für die Berechnungen der invarianten Reaktionen eine gute Genauigkeit erzielt worden. Für die beiden Reaktionen $L + \tau + \text{Ti}_5\text{Si}_4 \rightleftharpoons \text{TiSi}$ und $L + \tau \rightleftharpoons \text{TiSi} + \text{VSi}_2$ ist eine Temperaturabweichung von ca. 160 °C vorhanden. Die Auswirkungen auf die Berechnungen des quaternären Systems müssen in diesem Fall ebenfalls überprüft und gegebenenfalls korrigiert werden. Da die binären Systeme V-Ti, Si-Ti und V-Si mit einer hohen Genauigkeit berechnet werden, liegt die Vermutung nahe, dass die Ungenauigkeit des Datensatzes anhand einer Modifikation der ternären τ -Phase behoben werden kann. Da diese Phase sich nicht auf das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte V-Ti-B System auswirkt, wurde die Anpassung dieser Phase zunächst nicht weiter verfolgt.

Abbildung 63 fasst die Abweichungen der einzelnen Systeme zusammen, wenn diese mit der Literatur verglichen werden können. Es ist deutlich erkennbar, dass die Konzentrationsabweichung über die gesamte Datenbank gesehen bei 9 At.-% liegt. Die Temperaturabweichung im V-Si-Ti-System ist mit ca. 160 °C deutlich höher.

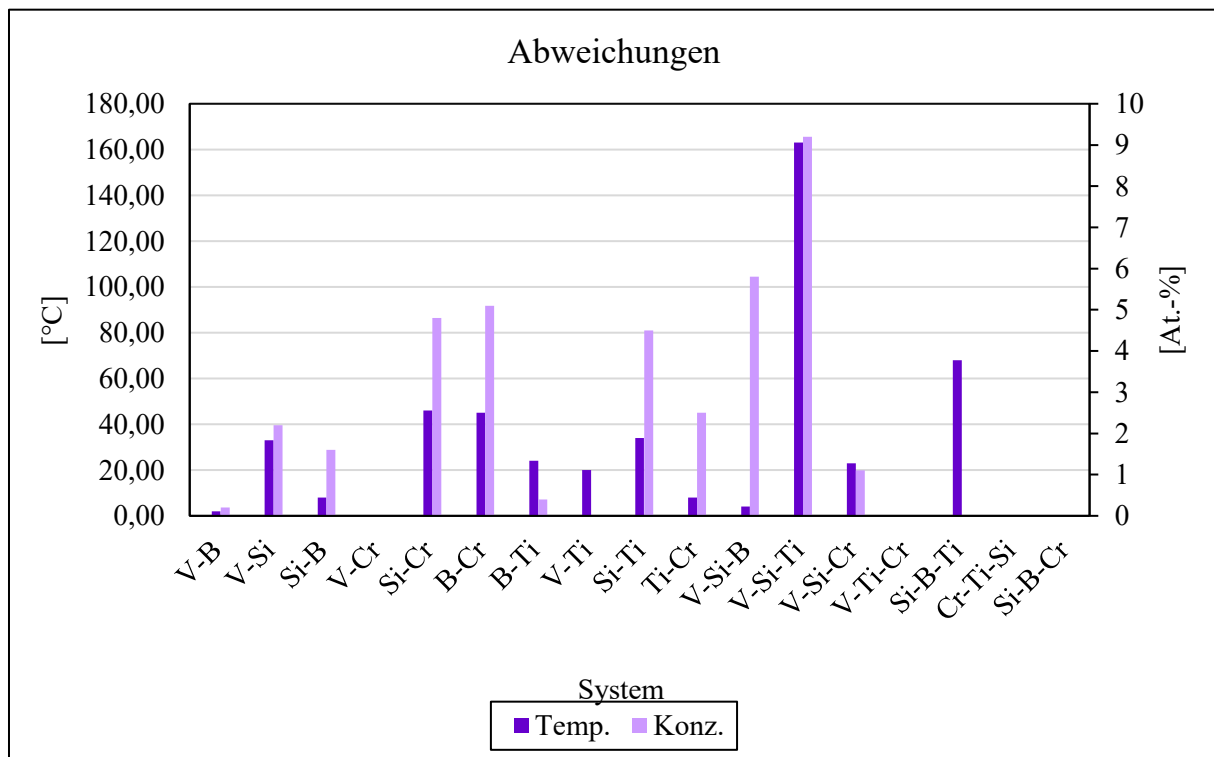


Abbildung 63: Reaktionstemperatur- und Elementkonzentrationsabweichungen der binären und ternären Systeme aus der hier entwickelten Datenbank im Vergleich zur jeweiligen Literatur

6.3. Generierung des Datensatzes zum V-Ti-B Systems

Zur Erweiterung der Datenbank um Titan ist es notwendig, dass ternäre V-Ti-B-System ebenfalls in die Datenbank zu implementieren. Die Generierung dieses Datensatzes wurde ab initio und anhand des Phasendiagramms nach Enomoto [112] durchgeführt. Als Ansatz wurden zunächst die thermodynamischen Daten des verwandten Mo-Ti-B-Systems nach Witusiewicz et al. [92] verwendet. Der entwickelte und modifizierte Datensatz ist in Tabelle 25 dargestellt. Da Vanadium und Molybdän der Gruppe der Refraktärmetalle angehören und sich ähnlich verhalten wurden alle Phasenmodelle identisch gewählt. Lediglich die Parameter zur Berechnung der Gibbsschen Freien Enthalpie wurden an das Element V angepasst. Im Rahmen dieser Anpassung wurden die thermodynamischen Parameter jeder einzelnen Phase und auch deren Interaktionsparameter iterativ soweit modifiziert, dass der isotherme Schnitt des V-Ti-B-Systems bei 1400 °C mit der Literatur übereinstimmt. Werden beispielsweise die thermodynamischen Parameter der Ti_3B_4 -Phase betrachtet, so wurden die Werte der Parameter a bis d (s. Kapitel 2) in dem entwickelten Datensatz im Vergleich zur Mo-Ti-B-Datenbank nahezu verdoppelt. Dies führt zu einem höheren Betrag der Gibbsschen Freien Enthalpie, was wiederum die Bildung der Phase begünstigt.

Das simulierte Phasendiagramm wurde anhand von acht Legierungen im Bereich der Phasengrenzen zwischen dem ternären $\beta\text{-(Ti,V)}_{\text{krz}} + \text{TiB} + \text{V}_3\text{B}_2$ Gebiet und den zweiphasen Gebieten $\beta\text{-(Ti,V)}_{\text{krz}} + \text{TiB}$ und $\beta\text{-(Ti,V)}_{\text{krz}} + \text{V}_5\text{B}_3$ validiert. Hierzu wurden alle acht Legierungen im REM mittels Rückstreuielektronen (BSE)-Detektor untersucht. Durch die Anwendung des BSE-Kontrasts ist es durch den Phasenkontrast möglich, Aussagen bezüglich der chemischen Zusammensetzung zu treffen. In den BSE-Aufnahmen konnten Helligkeitsunterschiede festgestellt werden, die auf unterschiedliche Phasen schließen ließen. Auf diese Weise konnten die jeweiligen Phasenanteile unter Zuhilfenahme eines Softwaretools (Image J), das zwischen hellen und dunklen Pixeln unterscheiden und ihren Anteil am Gesamtbild ermitteln kann, bestimmt werden. Um die sichtbaren Phasen richtig zuzuordnen, wurden EDX-Analysen durchgeführt.

Bei den experimentellen V-Ti-B-Legierungen wurde mittels EDX-Messungen bestimmt, welche der Phasen Titan- und welche Vanadium-reich sind. Da es sich bei Bor um ein sehr leichtes Element niedriger Ordnungszahl handelt, ist die quantitative Messung von Bor nicht ohne Weiteres möglich. Da die vorliegende chemische Zusammensetzung der Legierungen der nominellen Legierungszusammensetzung sehr gut entsprach, wurde bei der Auswertung der EDX-Messungen von einem idealen Borgehalt, gemäß der entsprechenden Stöchiometrie der

Phase, ausgegangen. Der Vanadium- und Titananteil wurden dementsprechend umgerechnet und an den Borgehalt angepasst. Zur Identifikation der Phasen wurden XRD-Analysen durchgeführt. Anhand der generierten Informationen, lässt sich jeder Kontrast eindeutig einer Phase zuweisen. Der Vergleich der berechneten Phasenanteile kann im Anschluss mit den experimentell bestimmten Anteilen verglichen werden. In Abbildung 64 ist der berechnete isotherme Schnitt im Vergleich zum isothermen Schnitt nach Enomoto [112] dargestellt.

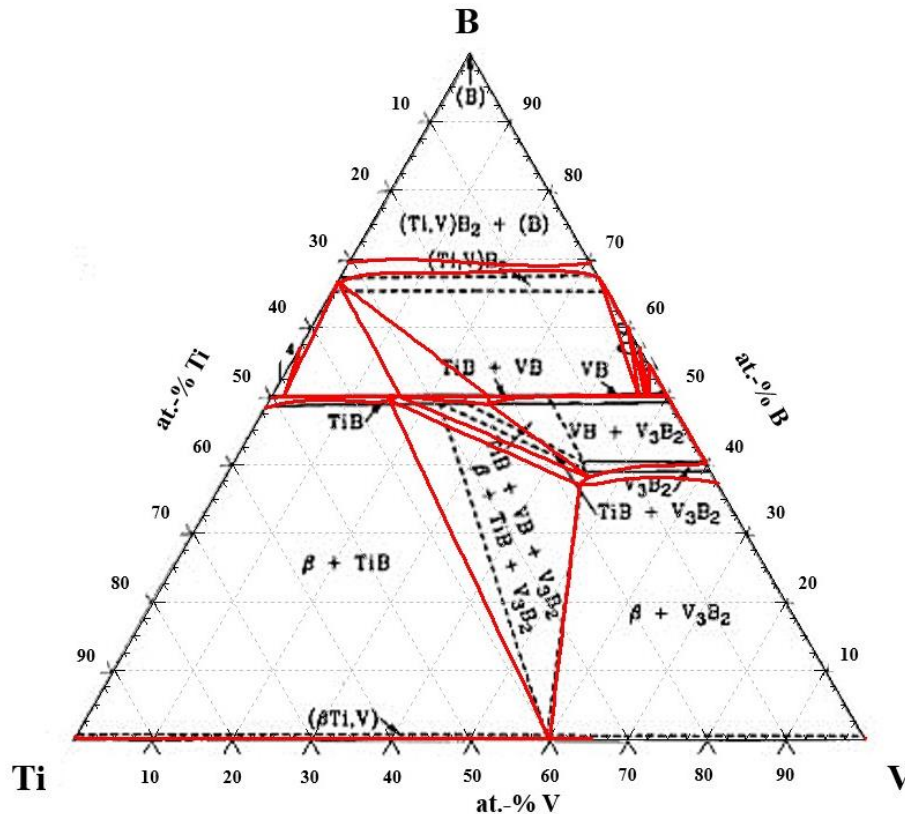


Abbildung 64: Vergleich zwischen dem isothermen Schnitt bei 1400 °C des berechneten V-Ti-B Phasendiagramms (rote Linien) mit dem isothermen Schnitt des Phasendiagramms nach Enomoto [112] (schwarze Linien)

Gemäß der experimentellen Ergebnisse wurde die Phasengrenze zwischen dem β -(Ti,V)_{krz} + TiB + V₃B₂ Gebiet und dem β -(Ti,V)_{krz} + TiB Gebiet im Bereich der Bor- und Titan-reichen Legierungen (beispielsweise V-40Ti-40B) korrekt berechnet. Im Bereich der Bor-armen Legierungen liegt sie zu weit auf der Vanadium-reichen Seite, weshalb eine Anpassung der Parameter notwendig wäre. Des Weiteren wurden im Rahmen dieser Arbeit die Phasengrenzen des dreiphasigen β -(Ti,V)_{krz} + TiB + V₃B₂ Gebiets untersucht. Da das Legierungskonzept in dieser Arbeit eine Vanadium-Basislegierung vorsieht, gilt es zunächst, die Vanadium-reichen Legierungen korrekt zu berechnen. Aus diesem Grund ist im Falle des ternären V-Ti-B-Systems die Bor-reiche Seite des Diagramms zunächst nicht von hoher

Relevanz. In der Vanadium-reichen Ecke weist das Diagramm die $\beta\text{-(Ti,V)}_{\text{krz}}$ - und die V_3B_2 -Phase über einen großen Konzentrationsbereich auf. Um die Berechnungen in diesem Bereich korrekt durchzuführen, ist es essenziell, dass die Phasengrenzen auf der Titan- und Vanadium-reichen Seite des Phasendiagramms korrekt bestimmt werden. Die Resultate der experimentellen Messungen zeigen größtenteils eine gute Übereinstimmung mit dem generierten Datensatz (s. Tabelle 28). Die drei Legierungen V-42Ti-10B, V-34Ti-30B und V-40Ti-30B zeigen hohe Abweichungen der Phasenanteile von 20 At.-% bis zu 60 At.-%.

Aus den bisherigen Erkenntnissen ergibt sich, dass weitere Modifikationen an diesem Datensatz notwendig sind, um die Genauigkeit steigern zu können. In einem ersten Ansatz wurden zu diesem Zweck DSC-Messungen durchgeführt, welche dem besseren Verständnis des Systems dienen sollten. Die acht Legierungen, welche zur Validierung des Systems genutzt wurden, wurden in ihrem Gusszustand mittels DSC auf chemische Reaktionen hinsichtlich der Temperatur untersucht. Diese Reaktionen dienen der Steigerung des simulierten Phasendiagramms, da anhand der CALPHAD Methode die Reaktionen bzw. die resultierenden Phasen berechnet werden können. Die DSC-Messungen sollen außerdem die Simulation der Liquidusprojektion bzw. deren Datengenerierung unterstützen, da diese im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde.

Die Ergebnisse der DSC-Messungen geben eindeutige Hinweise auf das Systemverhalten bei verschiedenen Elementanteilen. Ein erhöhter Titangehalt senkt die Ausscheidungstemperaturen, wohingegen ein erhöhter Borgehalt diese steigert. Dies ist durch die unterschiedlichen Schmelztemperaturen der Elemente mit Titan bei 1668 °C und Bor bei 2076 °C bedingt. Weiterhin ist lediglich ein DSC-Peak pro Messung zu erkennen. Dies hängt mit der Randbedingung der maximalen Heiztemperatur von 1400 °C des genutzten Messgeräts zusammen. Diese Temperatur reicht nicht aus, um die Legierungen zu schmelzen und deren Erstarrungsreaktion zu messen. Aus diesem Grund ist das Erstarrungsverhalten der Legierungen in dieser Arbeit nicht bestimmt worden. Die Reaktionstemperaturen bzw. Temperaturen, bei denen eine der Legierungszusammensetzung entsprechende Phase ausgeschieden wird, wurden gemessen und sind im vorherigen Kapitel tabellarisch aufgelistet (s. Tabelle 29).

7. Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit war die Entwicklung einer thermodynamischen Datenbank für V-basierte Legierungen als unterstützendes Werkzeug für die Entwicklung von V-Basislegierungen. Hierzu wurden bereits publizierte thermodynamische Daten in einer gemeinsamen Datenbank zusammengeführt. Zu Beginn wurde ein thermodynamischer Datensatz zu dem V-Si-B-System erstellt und weiter charakterisiert. Untersuchungen ergaben, dass der Datensatz für 1600 °C sehr gute Ergebnisse liefert, allerdings bei 1400 °C in der Vanadium-reichen Ecke des Phasendiagramms ein experimentell nicht bestätigtes zweiphasiges Gebiet $V_{krz} + T2$ berechnet. Weitere Untersuchungen haben die Existenz einer zweiten T2-Phase mit der Stöchiometrie V_8SiB_4 bestätigt [159]. Die Vanadium-reiche Ecke des berechneten Phasendiagramms wurde entsprechend der neuen Erkenntnisse modifiziert und angepasst. Eine Eliminierung des zweiphasigen Gebiets $V_{krz} + T2$ hatte eine Steigerung der Genauigkeit der Berechnungen zur Folge. Anstelle der Generierung thermodynamischer Parameter einer zweiten T2-Phase wurde im Rahmen dieser Arbeit ein anderer Lösungsweg, der mit ausreichender Vorhersagegenauigkeit verbunden ist, verfolgt. Die ursprüngliche T2-Phase wird mit einer Untergitterstruktur nach $(V)_{0,625}(B,Si)_{0,375}$ berechnet und weist dementsprechend eine Stöchiometrie von $V_5(B,Si)_3$ auf. Die neue T2-Phase bezieht sich aufgrund der Stöchiometrie auf dreizehn Atome und nicht wie die ursprünglich generierte Phase auf acht Atome. Aus diesem Grund lässt sie sich nicht in der alten Struktur darstellen. Weiter müssten alle thermodynamischen Parameter einer neu simulierten Phase auf die thermodynamischen Daten der Phasen in ihrem Umfeld angepasst werden. Anstelle der Generierung einer vollständig neuen Phase wurden die bereits vorhandenen Phasenparameter modifiziert und aneinander angepasst. Durch diese Anpassung der Vanadium-reichen Ecke des Phasendiagramms wurde eine Steigerung der Genauigkeit der V-Si-B-Datenbank erreicht.

Nach der Generierung der Datenbank zum V-Si-B-System, wurde diese um die Elemente Ti und Cr erweitert. Bereits im verwandten Mo-Si-B-System hat ein Zulegieren von Chrom die Oxidationseigenschaften verbessert und Titan die Dichte gesenkt [19, 162]. Da die CALPHAD-Methode bei der Berechnung höherrangiger Systeme auf die thermodynamischen Daten der niederrangigen Subsysteme zurückgreift, wurden die notwendigen binären und ternären Teilsysteme zur Ergänzung der Datenbank erstellt und modifiziert. Thermodynamische Datensätze einiger der notwendigen Systeme wurden bereits generiert, sodass thermodynamische Daten zu diesen Systemen in der Literatur zur Verfügung standen. Diese wurden in die Datenbank implementiert und an die vorhandenen Daten angepasst. Hierzu

zählen die binären Systeme V-Ti, V-Cr, Si-Ti, Si-Cr, B-Ti, B-Cr und Ti-Cr. Zu jedem dieser Systeme gibt es in der Literatur bereits publizierte Datensätze, sodass die thermodynamischen Parameter in die hier entwickelte Datenbank integriert werden konnten. Um die Vanadium-reichen Legierungen mit hoher Präzision berechnen zu können, erfolgte eine Anpassung der thermodynamischen Parameter der binären Systeme zur Steigerung der Berechnungsgenauigkeit.

Folgend auf die Implementierung der binären Systeme wurden die in der Literatur bereits vorhandenen Daten zu den notwendigen ternären Systemen integriert. Hierzu zählen die Systeme V-Si-Ti, V-Si-Cr, V-Ti-Cr, Si-B-Ti, Ti-Cr-Si und Si-B-Cr. Bei der Integration der ternären Daten wurde äquivalent zur Vorgehensweise bei der Integration der binären Systeme vorgegangen. Aufgrund mangelnder Datenlage zu den ternären Systemen V-B-Cr und B-Ti-Cr wurde der Fokus zunächst auf das V-Ti-B-System gelegt. Zu diesem ist ebenfalls wenig Literatur vorhanden, ausgenommen einer Publikation mit einem vorgeschlagenen ternären Phasendiagramm bei 1400 °C von Enomoto [112]. Da mit Hilfe des thermodynamischen Datensatzes des V-Ti-B-Systems Berechnungen zum ersten quaternären System V-Si-B-Ti ermöglicht wären, lag der Fokus zunächst auf dem V-Ti-B-System. Zur Generierung der thermodynamischen Daten des V-Ti-B-Systems wurde ein Datensatz des verwandten Mo-Ti-B-Systems nach Witusiewicz et al. [88, 92] herangezogen, wobei eine Substitution des Elements Mo durch V erfolgte. In einer folgenden Modifikation des Datensatzes wurden die thermodynamischen Parameter iterativ angepasst bis die Genauigkeit der Berechnungen möglichst nah an dem publizierten isothermen Schnitt des V-Ti-B-Systems für 1400 °C lagen. Die Anpassungen wurden an allen Phasen und deren thermodynamischen Parametern durchgeführt.

Um den V-Ti-B-Datensatz experimentell zu validieren, wurden acht Legierungen gewählt, deren Zusammensetzungen im Bereich der Phasengrenzen des dreiphasigen $\beta\text{-(Ti,V)}_{\text{krz}} + \text{TiB} + \text{V}_3\text{B}_2$ -Gebiets liegen. Alle Legierungen wurden mittels REM/EDX, XRD und DSC untersucht und die gebildeten Phasen ermittelt. Aus den kombinierten Messdaten konnten jeder REM-Aufnahme (BSE-Modus) anhand der Elementverteilung, der Röntgendiffraktometriespektren und der computerunterstützten Analyse der Phasenflächenbruchteile die entsprechende Phase einer Legierung zugeordnet werden. Die experimentell bestimmten Phasenanteile wurden mit den thermodynamisch vorhergesagten Phasenanteilen verglichen, um die Güte der Datenbank zu bestimmen.

Die so charakterisierte Genauigkeit der theoretischen Berechnungen dokumentierte, dass die berechnete Phasengrenze zwischen dem dreiphasigen Gebiet $\beta\text{-(Ti,V)}_{\text{krz}} + \text{TiB} + \text{V}_3\text{B}_2$ und dem zweiphasigen Gebiet $\beta\text{-(Ti,V)}_{\text{krz}} + \text{V}_3\text{B}_2$ sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Die berechnete Phasengrenze zwischen dem $\beta\text{-(Ti,V)}_{\text{krz}} + \text{TiB} + \text{V}_3\text{B}_2$ -Gebiet und dem $\beta\text{-(Ti,V)}_{\text{krz}} + \text{TiB}$ -Gebiet wird für Bor- und Titan-reiche Legierungen hinreichend genau berechnet. Um die Genauigkeit für Vanadium- und Titan-reiche Legierungen weiter zu steigern, wurden nachträglich DSC Messungen an den Legierungen im Gusszustand durchgeführt, um die Reaktionstemperaturen zu bestimmen. Durch die Rahmenbedingungen, welche durch die vorhandene Messapparatur vorgegeben war, wurde der Temperaturbereich nur bis 1400 °C abgedeckt und entsprechend konnte nur dieser begrenzte Temperaturbereich zur Anpassung der thermodynamischen Berechnungen verwendet werden.

Das Ziel der Arbeit, einen V-Ti-B-Datensatz zu generieren und Ansätze zur Erweiterung der V-Si-B-Datenbank um die Elemente Ti und Cr aufzuzeigen, wurde umgesetzt. Über dieses Ziel hinaus ist es empfehlenswert die Genauigkeit des generierten V-Ti-B-Datensatzes mit Hilfe von weiteren Untersuchungen zu steigern. Für ein fundamentales Verständnis des Systems würde die Liquidusprojektion erheblich zur weiteren Verbesserung der Berechnungen und zur Legierungsentwicklung beitragen. Nachdem die thermodynamischen Parameter des V-Ti-B-Systems hinreichend modifiziert sind und die Liquidusprojektion berechnet werden kann, sollte die Erweiterung des Systems um das Element Chrom weiter geführt werden. In ihrem aktuellen Stand ist die hier entwickelte Datenbank in der Lage, neben dem angestrebten V-Ti-B-System, alle Teilsysteme des quaternären V-Si-B-Ti-Systems zu berechnen. Gleiches gilt für einige binäre und ternäre chromhaltige Systeme. Weiterer Forschungsbedarf besteht bei den ternären Systemen V-B-Cr und B-Ti-Cr. Die Entwicklung eines Datensatzes zum ternären V-B-Cr-System würde es ermöglichen, das quaternäre V-Si-B-Cr-System zu berechnen. Die Entwicklung eines Datensatzes zum B-Ti-Cr-System würde es ermöglichen, das Si-B-Ti-Cr-System zu berechnen. Wenn beide ternären Datensätze entwickelt und in die hier entwickelte Datenbank integriert werden, besteht durch die Datenbank die Möglichkeit, Berechnungen zum quinären V-Si-B-Ti-Cr inkl. dessen Teilsystemen durchzuführen. Dies würde die Legierungsentwicklung von V-Basislegierungen enorm unterstützen.

Untersuchungen zu den mechanischen Eigenschaften einiger Legierungen des V-Si-B-Systems und zu dessen Oxidationsverhalten wurden bereits von Krüger et al. [164, 165] durchgeführt. Ähnliche Untersuchungen würden nützliche Informationen zur technischen Verwendbarkeit dieser Legierungen und zum Einfluss von Ti auf das Oxidationsverhalten

liefern. Um ebenfalls den wirtschaftlichen Aspekt zu berücksichtigen, wäre es in der heutigen Zeit denkbar, die additive Prozessfähigkeit der Legierungen zu untersuchen. Für das System V-Si-B wurden erste Untersuchungen bereits von Schmelzer et al. [166] durchgeführt.

Literaturverzeichnis

- [1] acatech (Hrsg.): Rahmenbedingungen für die Zukunft der Werkstoffe – Analyse und Handlungsempfehlungen (acatech POSITION), München: utzverlag 2019.
- [2] Bräunling, W. J., Reale Triebwerkskreisprozesse, In: Bräunling, G. (Hrsg.), Flugzeugtriebwerke, Grundlagen, Aero-Thermodynamik, ideale und reale Kreisprozesse, thermische Turbomaschinen, Komponenten, Emissionen und Systeme, Springer, Berlin, Heidelberg, 3. Aufl., 2009, S. 1141–1251, doi: 10.1007/978-3-540-76370-3_14.
- [3] Mensen, H., Handbuch der Luftfahrt, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003, doi: 10.1007/978-3-642-55869-6.
- [4] Arnaldo Valdés, R. M., Burmaoglu, S., Tucci, V., Da Braga Costa Campos, L. M., Mattera, L., Gomez Comendador, V. F., Flight Path 2050 and ACARE Goals for maintaining and extending industrial leadership in aviation: A map of the aviation technology space, Sustainability, 11, 2019, S. 2065, doi: 10.3390/su11072065.
- [5] Acare, ACARE vision - Acare, 16.3.2024, <https://www.acare4europe.org/acare-vision/>, 2024.
- [6] Maier, H. J., Niendorf, T., Bürgel, R., Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik, Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen, Springer Vieweg, Wiesbaden, Heidelberg, 6. Aufl., 2019, doi: 10.1007/978-3-658-25314-1.
- [7] Kellner, T., CMCs | GE News, Space age ceramics are aviation's new cup of tea, 17.3.2024, <https://www.ge.com/news/taxonomy/term/671>, 2024.
- [8] Steibel, J., Ceramic matrix composites taking flight at GE Aviation, Am. Ceram. Soc. Bull., 2019, S. 30–33.
- [9] Kaufman, B., Briant, C. L., Metallurgical design and industry, Prehistory to the space age, Springer, Illinois, 2018.
- [10] Bürgel, R., Maier, H.-J., Niendorf, T., Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik, Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen; mit 66 Tabellen, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 4. Aufl., 2011, doi: 10.1007/978-3-8348-9907-1.
- [11] Kofstad, P., High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, London, 1988.
- [12] Heilmaier, M., Krüger, M., Saage, H., Rösler, J., Mukherji, D., Glatzel, U., Völkl, R., Hüttner, R., Eggeler, G., Somsen, C., Depka, T., Christ, H.-J., Gorr, B., Burk, S.,

- Metallic materials for structural applications beyond nickel-based superalloys, *Journal of the minerals*, 61, 2009, S. 61–67, doi: 10.1007/s11837-009-0106-7.
- [13] Li, B., Gleeson, B., Effects of silicon on the oxidation behavior of Ni-Base chromia-forming alloys, *Oxidation of Metals*, 65, 2006, S. 101–122, doi: 10.1007/s11085-006-9003-4.
- [14] Chan, K. S., Alloying effects on the fracture toughness of Nb-based silicides and Laves phases, *Materials Science and Engineering: A*, 409, 2005, S. 257–269, doi: 10.1016/j.msea.2005.06.077.
- [15] Bewlay, B. P., Jackson, M. R., Lipsitt, H. A., The balance of mechanical and environmental properties of a multielement niobium-niobium silicide-based In Situ composite, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27, 1996, S. 3801–3808, doi: 10.1007/BF02595629.
- [16] Mitra, R., Oxidation behavior of silicides, *Diffusion Foundations*, 21, 2019, S. 127–156, doi: 10.4028/www.scientific.net/DF.21.127.
- [17] Smith, R., The development of oxidation-resistant niobium alloys, *Journal of the Less Common Metals*, 22-4, 1960, S. 191–206, doi: 10.1016/0022-5088(60)90014-X.
- [18] Keller, J. G., Douglass, D. L., The high-temperature oxidation behavior of vanadium-aluminum alloys, *Oxidation of Metals*, 36 5-6, 1991, S. 439–464, doi: 10.1007/BF01151591.
- [19] Azim, M. A., Burk, S., Gorr, B., Christ, H.-J., Schliephake, D., Heilmaier, M., Bornemann, R., Bolívar, P. H., Effect of Ti (Macro-) alloying on the High-Temperature oxidation behavior of ternary Mo–Si–B Alloys at 820–1,300 °C, *Oxidation of Metals*, 80, 2013, S. 231–242, doi: 10.1007/s11085-013-9375-1.
- [20] Saunders, N., Miodownik, A. P., *CALPHAD - Calculation of Phase Diagrams - A Comprehensive Guide*, Pergamon, UK Oxford, 1998.
- [21] Doering, E., *Grundlagen der Technischen Thermodynamik, Lehrbuch für Studierende der Ingenieurwissenschaften*, Springer Vieweg, Wiesbaden, 8. Aufl., 2016, doi: 10.1007/978-3-658-15148-5.
- [22] Müller, F., *Entwicklung und Charakterisierung neuartiger refraktärer Hochentropielegierungen für Hochtemperaturanwendungen*, Dissertation, Universität Siegen, 2021, *Siegener Werkstoffkundliche Berichte*, 29, Christ, H.-J., 2022 doi: 10.25819/UBSI/10046.
- [23] Dinsdale, A. T., SGTE data for pure elements, *Calphad*, 15, 1991, S. 317–425, doi: 10.1016/0364-5916(91)90030-N.

- [24] Guillermet, A. F., Gustafson, P., Hillert, M., The representation of thermodynamic properties at high pressures, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 46, 1985, S. 1427–1429, doi: 10.1016/0022-3697(85)90082-4.
- [25] Kresse, G., Furthmüller, J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational Materials Science*, 6, 1996, S. 15–50, doi: 10.1016/0927-0256(96)00008-0.
- [26] Lukas, H., Fries, S. G., Sundman, B., *Computational Thermodynamics, The Calphad Method*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007, doi: 10.1017/CBO9780511804137.
- [27] Inden, G., Report on the Project Meeting Calphad V, *Proceedings of CALPHAD V*, Düsseldorf, 1976, S. 1–13.
- [28] Hillert, M., Jarl, M., A model for alloying in ferromagnetic metals, *Calphad*, 2, 1978, S. 227–238, doi: 10.1016/0364-5916(78)90011-1.
- [29] Pinto da Silva, A. A. A., Chaia, N., Ferreira, F., Carvalho Coelho, G., Fiorani, J.-M., David, N., Vilasi, M., Nunes, C. A., Thermodynamic modeling of the V-Si-B system, *Calphad*, 59, 2017, S. 199–206, doi: 10.1016/j.calphad.2017.10.001.
- [30] Nunes, C. A., Lima, B. B., Coelho, G. C., Rogl, P., Suzuki, P. A., On the stability of the V5B6-phase, *Journal of Alloys and Compounds*, 370, 2004, S. 164–168, doi: 10.1016/j.jallcom.2003.09.117.
- [31] Zhang, L., Huang, Y., Lin, J., Research status on ultra-high-temperature structural intermetallics of Mo-Si-B ternary system, *J. Nianjing Univ. Aeronaut. Astronaut.*, 48, 2016, S. 1–9.
- [32] Jain, P., Kumar, K. S., Tensile creep of Mo–Si–B alloys, *Acta Materialia*, 58, 2010, S. 2124–2142, doi: 10.1016/j.actamat.2009.11.054.
- [33] Hasemann, G., Microstructure and properties of near-eutectic Mo-Si-B alloys for high temperature applications, *Dissertation, Universität Aachen*, 2014, *Berichte aus der Werkstofftechnik*, Shaker Verlag, Aachen, 2017, S. 28–33, doi: 10.2370/9783844054088.
- [34] Supatarawanich, V., Johnson, D., Liu, C., Oxidation behavior of multiphase Mo–Si–B alloys, *Intermetallics*, 12, 2004, S. 721–725, doi: 10.1016/j.intermet.2004.02.011.
- [35] Helmick, D. A., Meier, G. H., Pettit, F. S., The development of protective borosilicate layers on a Mo-3Si-1B (weight percent) alloy, *Met Mat Trans A*, 36, 2005, S. 3371–3383, doi: 10.1007/s11661-005-0011-9.

- [36] Jéhanno, P., Böning, M., Kestler, H., Heilmaier, M., Saage, H., Krüger, M., Molybdenum alloys for high temperature applications in air, *Powder Metallurgy*, 51, 2008, S. 99–102, doi: 10.1179/174329008X313379.
- [37] Lemberg, J. A., Ritchie, R. O., Mo-Si-B alloys for ultrahigh-temperature structural applications, *Advanced materials*, 24, 2012, S. 3445–3480, doi: 10.1002/adma.201200764.
- [38] Schneibel, J., Kramer, M., Easton, D., A Mo–Si–B intermetallic alloy with a continuous α -Mo matrix, *Scripta Materialia*, 46, 2002, S. 217–221, doi: 10.1016/S1359-6462(01)01227-1.
- [39] Meyer, M. K., Thom, A. J., Akinc, M., Oxide scale formation and isothermal oxidation behavior of Mo–Si–B intermetallics at 600–1000°C, *Intermetallics*, 7, 1999, S. 153–162, doi: 10.1016/S0966-9795(98)00058-2.
- [40] Parthasarathy, T., Mendiratta, M., Dimiduk, D., Oxidation mechanisms in Mo-reinforced Mo₅SiB₂(T₂)–Mo₃Si alloys, *Acta Materialia*, 50, 2002, S. 1857–1868, doi: 10.1016/S1359-6454(02)00039-3.
- [41] Galetz, M. C., Ulrich, A. S., Hasemann, G., Krüger, M., Refractory metal-based high entropy silicide-borides: The future of materials beyond MoSiB?, *Intermetallics*, 148, 2022, S. 107620, doi: 10.1016/j.intermet.2022.107620.
- [42] Ito, K., Kumagai, M., Hayashi, T., Yamaguchi, M., Room temperature fracture toughness and high temperature strength of T₂/Moss and (Mo,Nb)_{ss}/T₁/T₂ eutectic alloys in the Mo–Si–B system, *Scripta Materialia*, 49, 2003, S. 285–290, doi: 10.1016/S1359-6462(03)00289-6.
- [43] Sakidja, R., Myers, J., Kim, S., Perepezko, J. H., The effect of refractory metal substitution on the stability of Mo(ss) + T₂ two-phase field in the Mo–Si–B system, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 18, 2000, S. 193–204, doi: 10.1016/S0263-4368(00)00030-5.
- [44] Sakidja, R., Perepezko, J. H., Alloying and microstructure stability in the high-temperature Mo–Si–B system, *Journal of Nuclear Materials*, 366, 2007, S. 407–416, doi: 10.1016/j.jnucmat.2007.03.029.
- [45] Takata, N., Sekido, N., Takeyama, M., Perepezko, J. H., Follett-Figueroa, M., Zhang, C., Solidification of bcc/T₁/T₂ three-phase microstructure in Mo–Nb–Si–B alloys, *Intermetallics*, 72, 2016, S. 1–8, doi: 10.1016/j.intermet.2016.01.001.
- [46] Olesinski, R. W., Abbaschian, G. J., The B–Si (Boron-Silicon) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 5, 1984, S. 478–484, doi: 10.1007/BF02872900.

- [47] Lukas, H., Fries, S. G., COST 507 Thermochemical database for light metal alloys, EUR 18499 EN 2, 1998, S. 227–233.
- [48] Chen, H. M., Qi, H. Y., Zheng, F., Liu, L. B., Jin, Z. P., Thermodynamic assessment of the B–C–Si system, *Journal of Alloys and Compounds*, 481, 2009, S. 182–189, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.03.044.
- [49] Kocherzhinskii, Y. A., Kulik, O. G., Shishkin, E. A., Ivanov, O. S., Phase diagram of the vanadium-silicon system, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 209, 1974, S. 1347–1349.
- [50] Jorda, J. L., Muller, J., The V3Si phase: Type of formation and homogeneity range, *Journal of the Less Common Metals*, 84, 1982, S. 39–48, doi: 10.1016/0022-5088(82)90126-6.
- [51] Storms, E. K., Myers, C. E., Thermodynamics and Phase Equilibria in the Vanadium-Silicon System, Report, State University of New York at Binghamton Dept of Chemistry, 1984.
- [52] Smith, J. F., The V (Vanadium) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 2, 1981, S. 40–41, doi: 10.1007/BF02873701.
- [53] Smith, J. F., The Si–V (Silicon-Vanadium) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 2, 1981, S. 42–48, doi: 10.1007/BF02873702.
- [54] Zhang, C., Du, Y., Xiong, W., Xu, H., Nash, P., Ouyang, Y., Hu, R., Thermodynamic modeling of the V–Si system supported by key experiments, *Calphad*, 32, 2008, S. 320–325, doi: 10.1016/j.calphad.2007.12.005.
- [55] Nowotny, H., Benesovsky, F., Kieffer, R., Contribution to the structure of the Vanadium-Boron system, *Zeitschrift für Metallkunde*, 50, 1959, S. 258–261.
- [56] Rudy, E., Windisch, S., Related binary systems. Part I, systems V-B, Nb-B and Ta-B, In: Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems, X, 1966, S. 1–104.
- [57] Spear, K. E., Gilles, P. W., Phase and structure relationships in the vanadium-boron system, *High Temperature Sciences*, 1, 1969, S. 86–97.
- [58] Rostoker, W., Yamamoto, A., A survey of Vanadium binary systems, *Transactions ASM*, 46, 1954, S. 1136–1167.
- [59] Spear, K. E., Liao, P. K., Smith, J. F., The B–V (Boron-Vanadium) system, *Journal of Phase Equilibria*, 8, 1987, S. 447–454, doi: 10.1007/BF02893154.
- [60] Lima, B. B., Nunes, C. A., Coelho, G. C., Suzuki, P. A., Rogl, P., Evaluation of the invariant reactions of the V-B System, *Journal of Phase Equilibria & Diffusion*, 25, 2004, S. 134–139, doi: 10.1361/15477030418541.

- [61] Villars, P., Calvert, L. D., Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermediate Phases, American Society of Materials, Metals Park, Ohio: American Society of Metals, 2. Aufl., 1985.
- [62] Spear, K. E., Schaefer, H., Gilles, P. W., Thermodynamics of the Vanadium Borides, Kansas Univ., Lawrence. Dept. of Chemistry, CONF-670935-3; COO-1140-164, Butterworths, London, 1969.
- [63] Topor, L., Kleppa, O. J., Enthalpies of formation of first-row transition-metal diborides by a new calorimetric method, The Journal of Chemical Thermodynamics, 17, 1985, S. 1003–1016, doi: 10.1016/0021-9614(85)90085-0.
- [64] Colinet, C., Tedenac, J.-C., Enthalpies of formation and electronic densities of states of vanadium borides, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 35, 2014, S. 396–405, doi: 10.1007/s11669-014-0293-y.
- [65] Miao, N., Sa, B., Zhou, J., Sun, Z., Theoretical investigation on the transition-metal borides with Ta₃B₄-type structure: A class of hard and refractory materials, Computational Materials Science, 50, 2011, S. 1559–1566, doi: 10.1016/j.commatsci.2010.12.015.
- [66] Shein, I. R., Ivanovskii, A. L., Band structure of ZrB₂, VB₂, NbB₂, and TaB₂ hexagonal diborides: Comparison with superconducting MgB₂, Physics of the Solid State, 44, 2002, S. 1833–1839, doi: 10.1134/1.1514768.
- [67] Tojo, M., Ohtani, H., Hasebe, M., Thermodynamic analysis of the Fe-V-B ternary phase diagram, Japan Inst. Metals, 73, 2009, S. 674–682, doi: 10.2320/jinstmet.73.674.
- [68] Vajeeston, P., Ravindran, P., Ravi, C., Asokamani, R., Electronic structure, bonding, and ground-state properties of AlB₂-type transition-metal diborides, Physical Review B, 63, 2001, S. 45115, doi: 10.1103/PhysRevB.63.045115.
- [69] Kirklin, S., Saal, J. E., Meredig, B., Thompson, A., Doak, J. W., Aykol, M., Rühl, S., Wolverton, C., The Open Quantum Materials Database (OQMD): assessing the accuracy of DFT formation energies, Comput Mater, 1, 2015, S. 1–15, doi: 10.1038/npjcompumats.2015.10.
- [70] Spear, K. E., Blanks, J. H., Wang, M. S., Thermodynamic modeling of the V-B system, Journal of the Less Common Metals, 82, 1981, S. 237–243, doi: 10.1016/0022-5088(81)90224-1.
- [71] Nowotny, H., Lux, B., Kudielka, H., Das Verhalten metallreicher, hochschmelzender Silizide gegenüber Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, Monatshefte für Chemie

- und verwandte Teile anderer Wissenschaften, 87, 1956, S. 447–470, doi: 10.1007/BF00902640.
- [72] Kudielka, H., Nowotny, H., Findeisen, G., Untersuchungen in den Systemen: V-B, Nb-B, V-B-Si und Ta-B-Si, Monatshefte für Chemie, 88, 1958, S. 1048–1055, doi: 10.1007/BF00906084.
- [73] Lima, B. B., Experimental Determination of the Isothermal Section at 1600°C and Liquidus Projection of the V-Si-B System in the V-Rich Region, Dissertation, Escola de Engenharia de Lorena, São Paulo, Brazil, 2014.
- [74] Colinet, C., Tedenac, J.-C., First principles calculations of the stability of the T2 and D88 phases in the V-Si-B system, Intermetallics, 50, 2014, S. 108–116, doi: 10.1016/j.intermet.2014.02.008.
- [75] Yang, Y., Chang, Y. A., Thermodynamic modeling of the Mo-Si-B system, Intermetallics, 13, 2005, S. 121–128, doi: 10.1016/j.intermet.2004.06.007.
- [76] Sun, Z., Yang, Y., Guo, X., Zhang, C., Chang, Y. A., Thermodynamic modeling of the Nb-rich corner in the Nb-Si-B system, Intermetallics, 19, 2011, S. 26–34, doi: 10.1016/j.intermet.2010.09.003.
- [77] Murray, J. L., The Ti-V (Titanium-Vanadium) system, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 2, 1981, S. 48–55, doi: 10.1007/BF02873703.
- [78] Rubtsov, A. N., Olesov, Y. G., Cherkashin, V. I., Suchkov, A. B., Activity of aluminum, vanadium and chromium in binary alloys with titanium, Russian Metallurgy, 6, 1970, S. 56–58.
- [79] Rudy, E., Compendium of phase diagram data, Air Force Materials Laboratory Metals and Ceramics Division, internal Report, Wright-Patterson Air Force Base Ohio, 1969.
- [80] Adenstedt, H. K., Pequignot, J. R., Raymer, J. M., The Titanium-Vanadium system, Transactions ASM, 44, 1952, S. 990–1003.
- [81] Molokanov, V. V., Chernov, D. B., Budberg, P. B., Solubility of vanadium in α -titanium, Metal Science and Heat Treatment, 19, 1977, S. 704–705, doi: 10.1007/BF00673866.
- [82] Ermanis, F., Farrar, P. A., Margolin, H., A reinvestigation of the systems Ti-Cr and Ti-V, Transactions AIME, 221, 1961, S. 904–908.
- [83] Ghosh, G., Thermodynamic and kinetic modeling of the Cr-Ti-V system, Journal of Phase Equilibria, 23, 2002, S. 310–328, doi: 10.1361/105497102770331569.

- [84] Kaufman, L., Uhrenius, B., Birnie, D., Taylor, K., Coupled pair potential, thermochemical and phase diagram data for transition metal binary systems-VII, *Calphad*, 8, 1984, S. 25–66, doi: 10.1016/0364-5916(84)90026-9.
- [85] Murray, J. L., Liao, P. K., Spear, K. E., Phase diagrams of binary titanium alloys, *ASM International*, 2, 1987, S. 340–345.
- [86] Bätzner, C., System B-Ti, In: Ansara, I., Dinsdale A. T., Rand, M. R. (Hrsg.), *Thermochemical database for light metal alloys*, NIST, USA, 1998, S. 129–132.
- [87] Ma, X., Li, C., Du, Z., Zhang, W., Thermodynamic assessment of the Ti–B system, *Journal of Alloys and Compounds*, 370, 2004, S. 149–158, doi: 10.1016/j.jallcom.2003.09.017.
- [88] Witusiewicz, V. T., Bondar, A. A., Hecht, U., Rex, S., Velikanova, T., The Al–B–Nb–Ti system, *Journal of Alloys and Compounds*, 448, 2008, S. 185–194, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.10.034.
- [89] Fenish, R. G., Phase relationships in the Titanium-Boron system, *Natural Resource Modeling*, 138, 1964, S. 1–37.
- [90] Rudy, E., 1969 Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems. Part 5. Compendium of phase diagram data, Air Force Materials Laboratory, Technical Report AFML-TR 5-2, Part V, Ohio.
- [91] Thebault, J., Pailler, R., Bontemps-Moley, G., Bourdeau, M., Naslain, R., Chemical compatibility in boron fiber-titanium composite materials, *Journal of the Less Common Metals*, 47, 1976, S. 221–233, doi: 10.1016/0022-5088(76)90100-4.
- [92] Witusiewicz, V. T., Bondar, A. A., Hecht, U., Potazhevska, O. A., Velikanova, T., Thermodynamic modelling of the ternary B–Mo–Ti system with refined B–Mo description, *Journal of Alloys and Compounds*, 655, 2016, S. 336–352, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.158.
- [93] Ma, X., Li, C., Du, Z., Zhang, W., Thermodynamic assessment of the Ti–B system, *Journal of Alloys and Compounds*, 370, 2004, S. 149–158, doi: 10.1016/j.jallcom.2003.09.017.
- [94] Hansen, M., Kessler, H. D., McPherson, D. J., The Titanium-Silicon system, *Trans. Am. Soc. Met.*, 1952, 44, 1952, S. 518–538.
- [95] Svenchikov, V. N., Kocherzhisky, Y. A., Yupko, L. M., Kulik, O. G., Shishkin, E. A., Phase diagram of the titanium-silicon system, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1970, 193, 1970, S. 393–396.

- [96] Roßteutscher, W., Schubert, K., Strukturuntersuchungen in einigen $T^{4...5}-B^{4...5}$ -Systemen, *International Journal of Materials Research*, 56, 1965, S. 813-822, doi: 10.1515/ijmr-1965-561113.
- [97] Schob, O., Nowotny, H., Benesovsky, F., Die Dreistoffe (Titan, Zirkonium, Hafnium) - Aluminium-Silizium, *Pulvermetall*, 1962, 1, 1962, S. 65–71.
- [98] Nickl, J. J., Sprenger, H., Über neue Phasen im ternären System Titan-Kupfer-Silizium, *International Journal of Materials Research*, 60, 1969, S. 136–139, doi: 10.1515/ijmr-1969-600210.
- [99] Wakelkamp, W., van Loo, F., Metselaar, R., Phase relations in the Ti-Si-C system, *Journal of the European Ceramic Society*, 8, 1991, S. 135–139, doi: 10.1016/0955-2219(91)90067-A.
- [100] Seifert, H. J., Lukas, H. L., Petzow, G., Thermodynamic optimization of the Ti-Si system, *International Journal of Materials Research*, 87, 1996, S. 2–13, doi: 10.1515/ijmr-1996-870102.
- [101] Nowotny, H., Machenschalk, R., Kieffer, R., Benesovsky, F., Untersuchungen an Silizidsystemen, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 85, 1954, S. 241–244, doi: 10.1007/BF00900442.
- [102] Komjathy, S., The constitution of some vanadium-base binary and ternary systems and the ageing characteristics of selected ternary alloys, *Journal of the Less Common Metals*, 3, 1961, S. 468–488, doi: 10.1016/0022-5088(61)90032-7.
- [103] Gladyshevskii, E. I., Markiv, V. Y., Elfimov, Y. V., Savitskii, E. M., Baron, V. V., The titanium-vanadium-silicon system, *IZV Akad. Nauk SSSR*, 1965, S. 1023–1027.
- [104] Enomoto, M., The Si-Ti-V system (silicon-titanium-vanadium), *Journal of Phase Equilibria*, 13, 1992, S. 201–205, doi: 10.1007/BF02667489.
- [105] Bulanova, M., Fartushna, J., Silicon – Titanium – Vanadium, In: Börnstein, R., Effenberg, G., Ilyenko, S., Landolt, H., Martienssen, W. (Hrsg.), *Numerical data and functional relationships in science and technology, New series*, Springer, Berlin, 2010, 2010, S. 625–635, doi: 10.1007/978-3-642-00771-2_49.
- [106] Hu, B., Yao, B., Wang, J., Liu, Y., Wang, C., Du, Y., Yin, H., The phase equilibria of the Ti–V–M (M = Si, Nb, Ta) ternary systems, *Intermetallics*, 118, 2020, S. 106701, doi: 10.1016/j.intermet.2020.106701.
- [107] Meschter, P. J., Thermodynamic stability of transition-metal silicide/refractory ceramic mixtures, In: Lin, R. Y., Arsenault, R. J., Martin, G. P., Fishman, S. G. (Hrsg.),

- Interfaces in metal-ceramics composites: proceedings of the international conference on interfaces in metal-ceramic composites, S. 103–109, TMS; Pennsylvania, 1989.
- [108] Rother, M., Holleck, H., The constitution of multi-component high-tech ceramic systems, *Journal de Chimie Physique*, 90, 1993, S. 333–339, doi: 10.1051/jcp/1993900333.
- [109] Ramos, E., Silva, G., Ramos, A. S., Nunes, C. A., Baptista, C., Microstructure and oxidation behavior of Ti–Si–B alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 363, 2003, S. 297–306, doi: 10.1016/S0921-5093(03)00650-6.
- [110] Ramos, A. S., Nunes, C. A., Rodrigues, G., Suzuki, P. A., Coelho, G. C., Grytsiv, A., Rogl, P., Ti₆Si₂B, a new ternary phase in the Ti–Si–B system, *Intermetallics*, 12, 2004, S. 487–491, doi: 10.1016/j.intermet.2004.01.001.
- [111] Yang, Y., Chang, Y. A., Tan, L., Thermodynamic modeling and experimental investigation of the Ti-rich corner of the Ti–Si–B system, *Intermetallics*, 2005, S. 1110–1115.
- [112] Enomoto, M., The B–Ti–V system, *Journal of Phase Equilibria*, 13, 1992, S. 641–644, doi: 10.1007/BF02667215.
- [113] Tyrrell, M. E., Koster, J., Preparation and Evaluation of the diborides (Ti,V)B₂, (Ti,Nb)B₂ and (Ti,Ta)B₂, U.S. Bureau Mines Report Investigation, 6407, 1964, S. 1–16.
- [114] Kuz'ma, Y. B., Paitash, T. P., Baidala, S. I., Phase equilibria in the Ti–V–B and Ti–Mn–B systems, *Vestn. L'vov Univ.*, 11, 1969, S. 18–20.
- [115] Carlson, O. N., Eash, D. T., Eustice, A. L., Vanadium-chromium alloy system, *Reactive Metals*, 1959, 1959.
- [116] Kocherzhinskii, Y. A., Shishkin, E. A., Melting diagram for the system chromium–vanadium, *Metallofizika*, 1971, 1971, S. 93–94.
- [117] Smith, J. F., Bailey, D. M., Carlson, O. N., The Cr–V (chromium–vanadium) system, *Journal of Phase Equilibria*, 2, 1982, S. 469–473, doi: 10.1007/BF02876166.
- [118] Frilley, R., Alloys of chromium and silicon, *Rev. Metall.*, 8, 1911, S. 476.
- [119] Nowotny, H., Schroth, H., Kieffer, R., Benesovsky, F., Der Aufbau einiger Silizidsysteme von Übergangsmetallen, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 84, 1953, S. 579–584, doi: 10.1007/BF00900790.
- [120] Goldschmidt, H. J., Brand, J. A., The constitution of the chromium–niobium–silicon system, *Journal of the Less Common Metals*, 3, 1961, S. 34–43, doi: 10.1016/0022-5088(61)90041-8.

- [121] Kocherzhinsky, J. A., Differential thermocouple up to 2450°C and thermographic investigation of refractory silicides, In: *Advances in Instrumentation*, Birkhäuser Basel, Basel, 1972, S. 549–559, doi: 10.1007/978-3-0348-7413-7_49.
- [122] Du, Y., Schuster, J. C., Perring, L., Experimental investigation and thermodynamic description of the constitution of the ternary system Cr-Si-C, *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 2000, S. 2067–2073, doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01513.x.
- [123] Gokhale, A. B., Abbaschian, G. J., The Cr–Si (chromium-silicon) system, *Journal of Phase Equilibria*, 8, 1987, S. 474–484, doi: 10.1007/BF02893156.
- [124] Villela, T. F., Modelagem termodinâmica do sistema Cr-Si-B e avaliação experimental de pontos críticos na região rica em cromo, *Dissertation*, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2011, doi: 10.11606/T.97.2011.tde-27082013-094832.
- [125] Liao, P. K., Spear, K. E., The B–Cr (boron-chromium) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 7, 1986, S. 232–237, doi: 10.1007/BF02868996.
- [126] Portnoi, K. I., Romashov, V. M., Romanovich, I. V., Diagram of state of the chromium-boron system, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 4, 1969, S. 51–57.
- [127] Portnoi, K. I., Romashov, V. M., Binary constitution diagrams of systems composed of various elements and boron - A review, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 5, 1972, S. 48–56.
- [128] Guy, C. N., Uraz, A. A., The chromium-boron system, *Journal of the Less Common Metals*, 48, 1976, S. 199–203, doi: 10.1016/0022-5088(76)90002-3.
- [129] Andersson, S., Lundström, T., Andresen, A. F., Pearson, W. B., The crystal structure of CrB₄, *Acta Chemica Scandinavica*, 22, 1968, S. 3103–3110, doi: 10.3891/acta.chem.scand.22-3103.
- [130] Hack, K., Chart, T. G., Estimation and critical assessment of thermodynamic data for the chromium-boron system, In: *Tech. Rep. CEC-EUR 7820 (Hrsg.)*, Division of Materials Applications, Teddington, 3. Aufl., 1982.
- [131] Campbell, C. E., Kattner, U. R., Campbell, C., Kattner, U., Assessment of the Cr-B system and extrapolation to the Ni-Al-Cr-B quaternary system, *Calphad*, 26, 2002, S. 477–490.
- [132] Yamada, K., Ohtani, H., Hasebe, M., Thermodynamic analysis of the Fe-Cr-B ternary system, *High Temperature Materials and Processes*, 27, 2008, S. 269–283, doi: 10.1515/HTMP.2008.27.4.269.
- [133] Murray, J. L., The Cr–Ti (chromium-titanium) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 2, 1981, S. 174–181, doi: 10.1007/BF02881474.

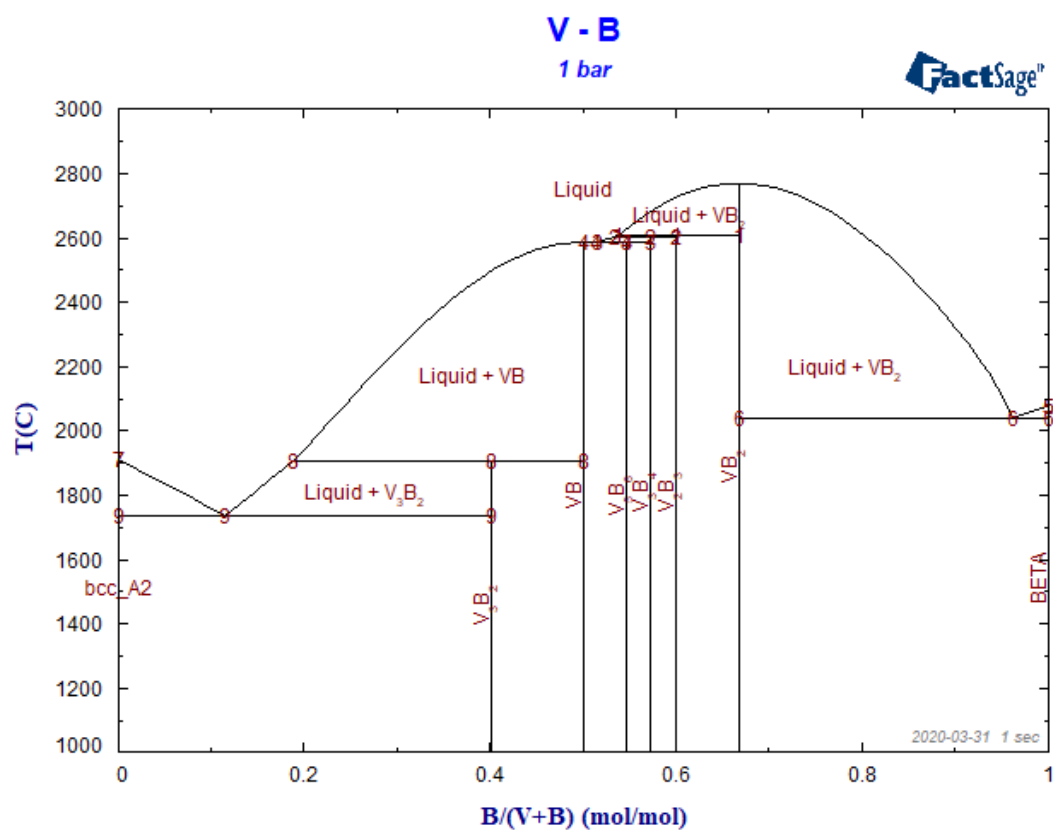
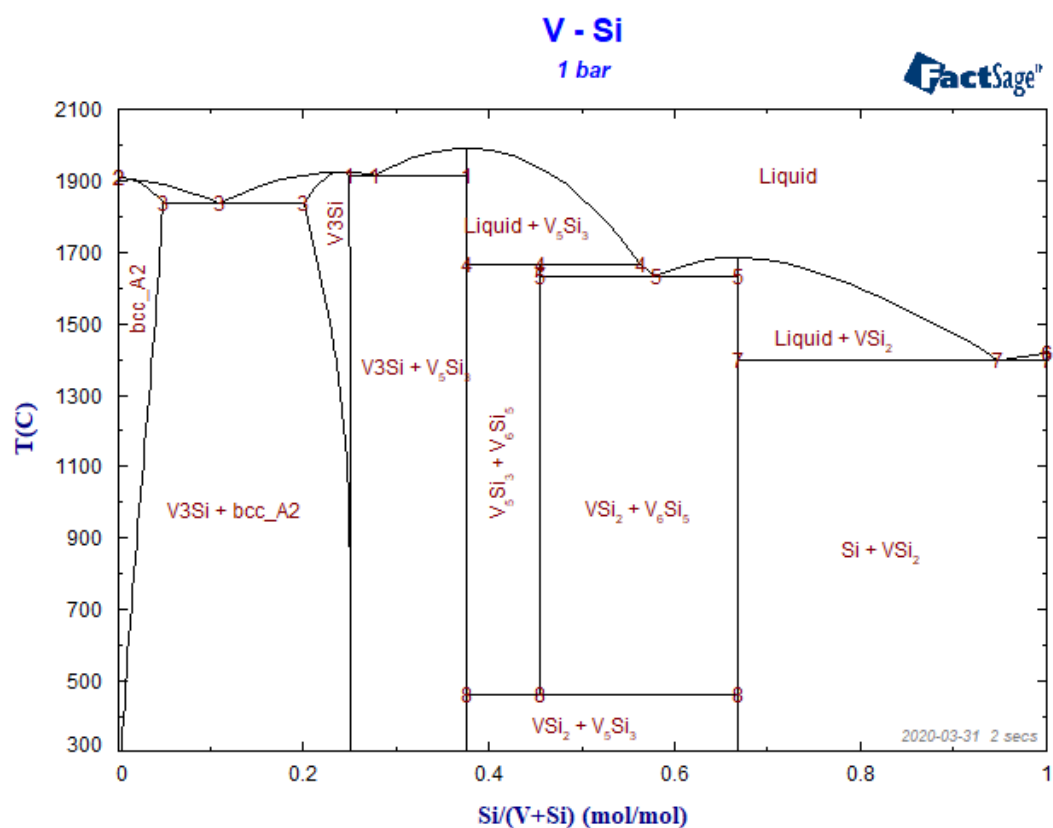
- [134] Minaeva, S. A., Budberg, P. B., Gavze, A. L., Phase structure of Ti-Cr alloys, *Russian Metallurgy*, 4, 1971, S. 144–147.
- [135] Mikheyev, V. S., Chernova, T. S., Solubility of chromium in α -titanium and mechanical properties of the binary system Titanium-Chromium, *Titan i Ego Splavy AN SSSR Inst. Met.*, 7, 1962, S. 68–73.
- [136] Svenchikov, V. N., Teslyuk, M. Y., Kocherzhinsky, J. A., Petkov, V. V., Dabizha, E. A., Three modifications of TiCr_2 , *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR* 32A, 1970, S. 837–841.
- [137] Farrar, P. A., Margolin, H., Titanium-chromium-vanadium system, *Trans. Am. Soc. Met.*, 60, 1967, S. 57–66.
- [138] Pyatkova, T. M., Surikov, V. I., Shtolyts, A. K., Zagrayazhskii, V. L., Gel'd, P. V., Range of homogeneity of the beta phase of the Cr-Si system and mutual solubility of chromium and vanadium silicides, *Inorg. Mater.*, 7, 1971, S. 1567–1570.
- [139] Rykova, M. A., Sabirzyanov, A. V., Gel'd, P. V., Nature of chromium vanadium silicide ($\text{Cr}_{5-x}\text{V}_x\text{Si}_3$) solid solutions with D8m structure, *IZV Akad. Nauk SSSR*, 10, 1974, S. 148–149.
- [140] Gladyshevskii, E. I., Lakh, V. I., Skolozdra, R. V., Stadnyk, B. I., Mutual solubility of disilicides of group IV, V, and VI transition metals, *Poroshk. Metall.*, 4, 1964, S. 15–20.
- [141] Zelenin, L. P., Radovskii, I. Z., Sidorenko, F. A., Gel'd, P. V., Rabinovich, B. S., Structural characteristics of solid solutions of chromium disilicide with vanadium and titanium disilicides, *Powder Metall Met Ceram*, 5, 1966, S. 896–900, doi: 10.1007/BF00775503.
- [142] Chaia, N., David, N., Mathieu, S., Vilasi, M., Experimental isothermal section at 1200 °C of V–Cr–Si system, *Intermetallics*, 49, 2014, S. 115–120, doi: 10.1016/j.intermet.2014.01.017.
- [143] Chaia, N., David, N., Coelho, G. C., Nunes, C. A., Mathieu, S., Vilasi, M., Experimental study of the liquid–solid phase equilibria of the V–Cr–Si system, *Journal of Alloys and Compounds*, 615, 2014, S. 882–885, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.07.026.
- [144] Chaia, N., David, N., Fiorani, J. M., Mathieu, S., Vilasi, M., Thermodynamic modeling of the V–Cr–Si system, *Calphad*, 48, 2015, S. 166–174, doi: 10.1016/j.calphad.2015.01.004.
- [145] Enomoto, M., The Cr-Ti-V system (chromium-titanium-vanadium), *Journal of Phase Equilibria*, 13, 1992, S. 195–200, doi: 10.1007/BF02667488.

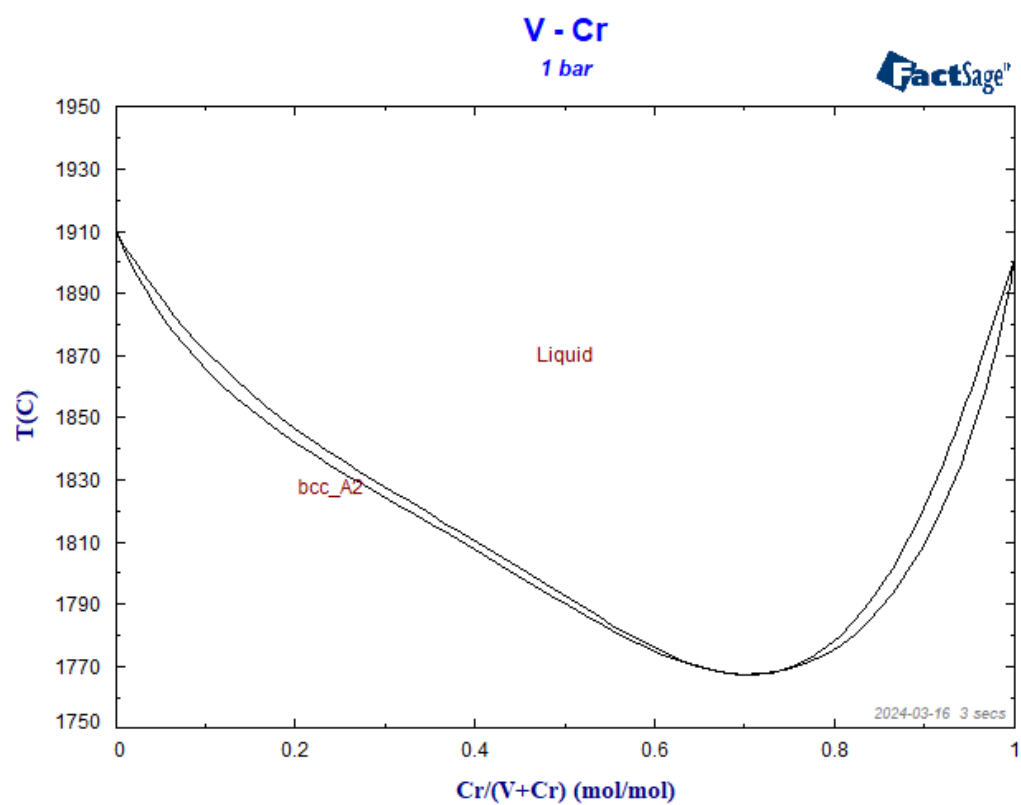
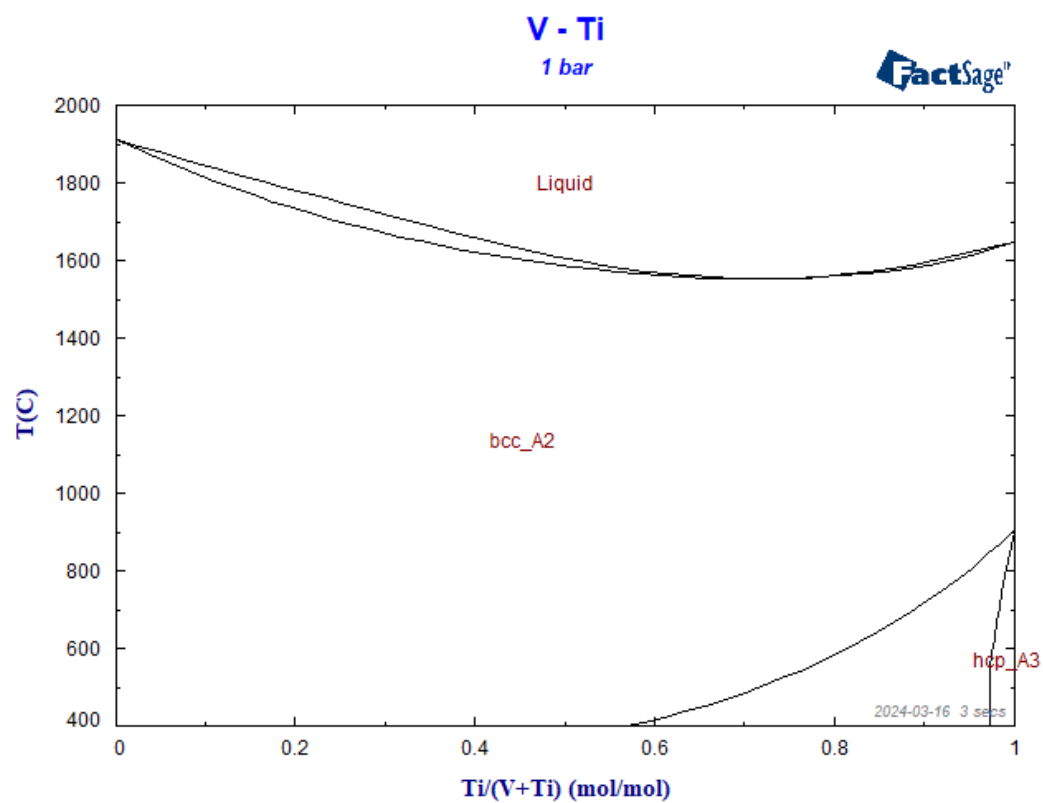
- [146] Samsonova, N. N., Budberg, P. B., Investigation of Alloys of the Titanium-vanadium-chromium system, *Inorg. Mater.*, 1, 1965, S. 1420–1425.
- [147] Samsonova, N. N., Budberg, P. B., Effect of V and Mo on the properties and phase transformations of the intermetallic compound TiCr₂, *Poroshk. Metall.*, 8, 1966, S. 49.
- [148] Samsonova, N. N., Budberg, P. B., Kornilov, I. I., Asanov, U. A., Interaction of the metallide TiCr₂ with vanadium, *Inorg. Mater.*, 2, 1966, S. 1628–1632.
- [149] Samsonova, N. N., Budberg, P. B., Study of the phase equilibria in alloys of the titanium-vanadium-chromium system, *Inorg. Mater.*, 3, 1967, 730–735.
- [150] Jansson, B., Evaluation of parameters in thermochemical models using different types of experimental data simultaneously, Internal Technical Report, Division of Physical Metallurgy, Stockholm, 1984.
- [151] Hallais, J., Spinat, P., Fruchart, R., Sur un nouveau germaniure de titane de formule Ti₆Ge₅, *C. R. Acad. Sci. Paris C*, 1968, S. 387–390.
- [152] Lysenko, L. A., Markiv, V. Y., Tsybukh, O. V., Gladyshevskii, E. I., The system titanium-chromium-silicon, *Inorg. Mater.*, 7, 1971, S. 157–159.
- [153] Du, Y., Schuster, J. C., Experimental investigation and thermodynamic description of the Cr-Si-Ti system, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 31, 2002, S. 25–33, doi: 10.1034/j.1600-0692.2002.310105.x.
- [154] Chad, V. M., Avaliação Experimental da Seção Isotérmica a 1200°C e da Projeção Liquidus na Região Rica em Cr do Sistema Cr–Si–B., Dissertation, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2008.
- [155] Chad, V. M., Chaia, N., Villela, T. F., Nunes, C. A., Coelho, G. C., Experimental determination of liquidus projection in the Cr rich region of the Cr-Si-B system, *Journal of Alloys and Compounds*, 772, 2019, S. 735–739, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.09.139.
- [156] Spieß, L., Teichert, G., Schwarzer, R., Behnken, H., Genzel, C., *Moderne Röntgenbeugung, Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, Springer Spektrum, Wiesbaden, Heidelberg, 3. Aufl., 2019, doi: 10.1007/978-3-8348-8232-5.
- [157] Goldstein, J., Newbury, D. E., Echlin, P., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, New York, 2008.
- [158] Yang, W. G., Hasemann, G., Yazlak, M., Gorr, B., Schwaiger, R., Krüger, M., Ternary Vss-V₃Si-V₅SiB₂ eutectic formation in the V-Si-B system, *Journal of Alloys and Compounds*, 902, 2022, S. 163722, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.163722.

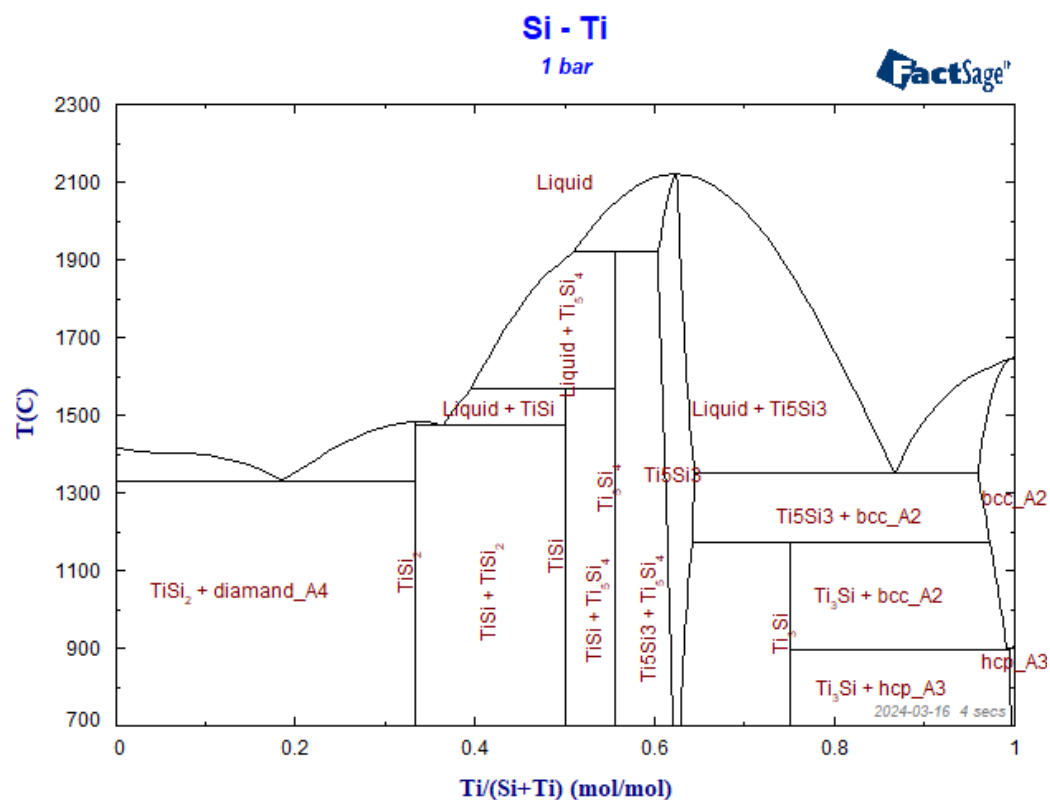
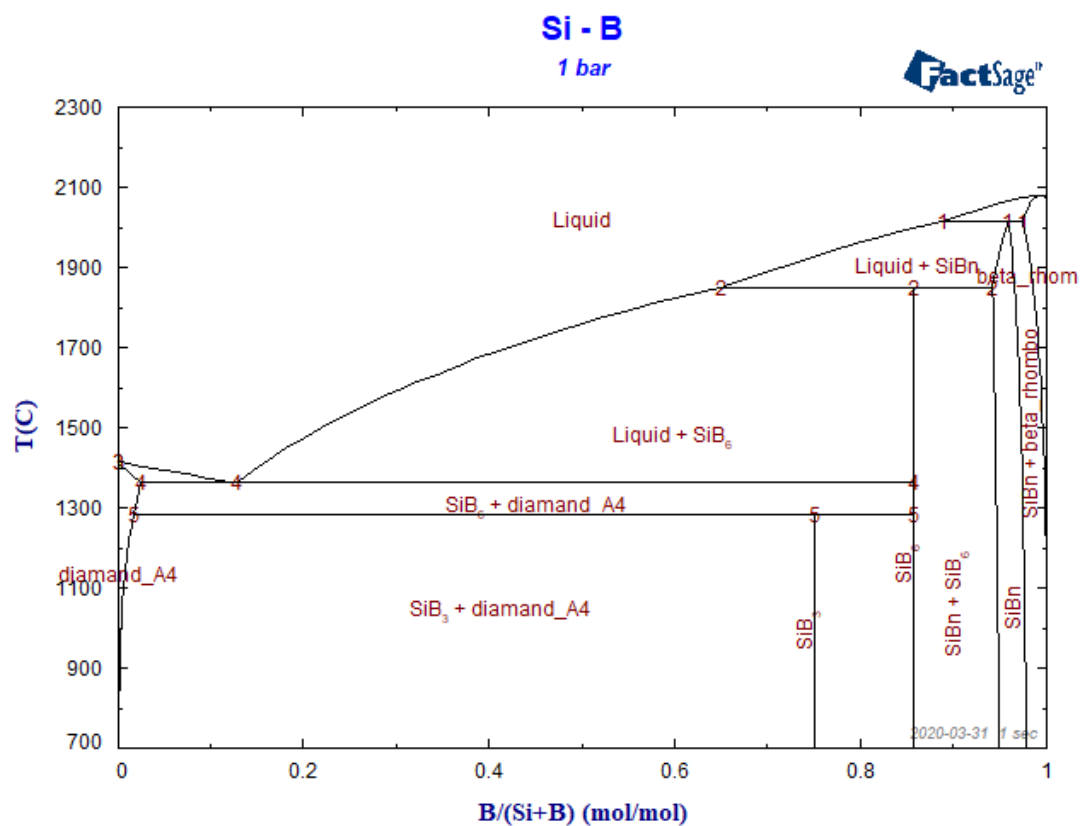
- [159] Yang, W. G., Touzani, R. S., Hasemann, G., Yazlak, M., Ziegner, M., Gorr, B., Schwaiger, R., Krüger, M., V8SiB4 — A new ternary phase in the V–Si–B system, *Intermetallics*, 151, 2022, S. 107691, doi: 10.1016/j.intermet.2022.107691.
- [160] Hasemann, G., Experimental study of the liquidus surface in the V-rich portion of the V-Si-B system, *Journal of Alloys and Compounds*, 824, 2020, S. 153843, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.153843.
- [161] Wittmann, A., Nowotny, H., Boller, H., Ein Beitrag zum Dreistoff Titan-Molybdn-Bor, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 91, 1960, S. 608–615, doi: 10.1007/BF00899796.
- [162] Azim, M. A., Schliephake, D., Hochmuth, C., Gorr, B., Christ, H.-J., Glatzel, U., Heilmaier, M., Creep resistance and oxidation behavior of novel Mo-Si-B-Ti Alloys, *Journal of the minerals*, 67, 2015, S. 2621–2628, doi: 10.1007/s11837-015-1560-z.
- [163] Natesan, K., Uz, M., Oxidation performance of V-Cr-Ti alloys, *Fusion Engineering and Design*, 51-52, 2000, S. 145–152, doi: 10.1016/S0920-3796(00)00308-2.
- [164] Krüger, M., High temperature compression strength and oxidation of a V-9Si-13B alloy, *Scr Mat*, 121, 2016, S. 75–78, doi: 10.1016/j.scriptamat.2016.04.042.
- [165] Krüger, M., Bolbut, V., Gang, F., Hasemann, G., Microstructure variations and creep properties of novel high temperature V-Si-B materials, *Journal of the minerals*, 68, 2016, S. 2811–2816, doi: 10.1007/s11837-016-2096-6.
- [166] Schmelzer, J., Rittinghaus, S.-K., Gruber, K., Veit, P., Weisheit, A., Krüger, M., Printability and microstructural evolution of a near-eutectic three-phase V-based alloy, *Add. Man.*, 34, 2020, S. 101208, doi: 10.1016/j.addma.2020.101208.

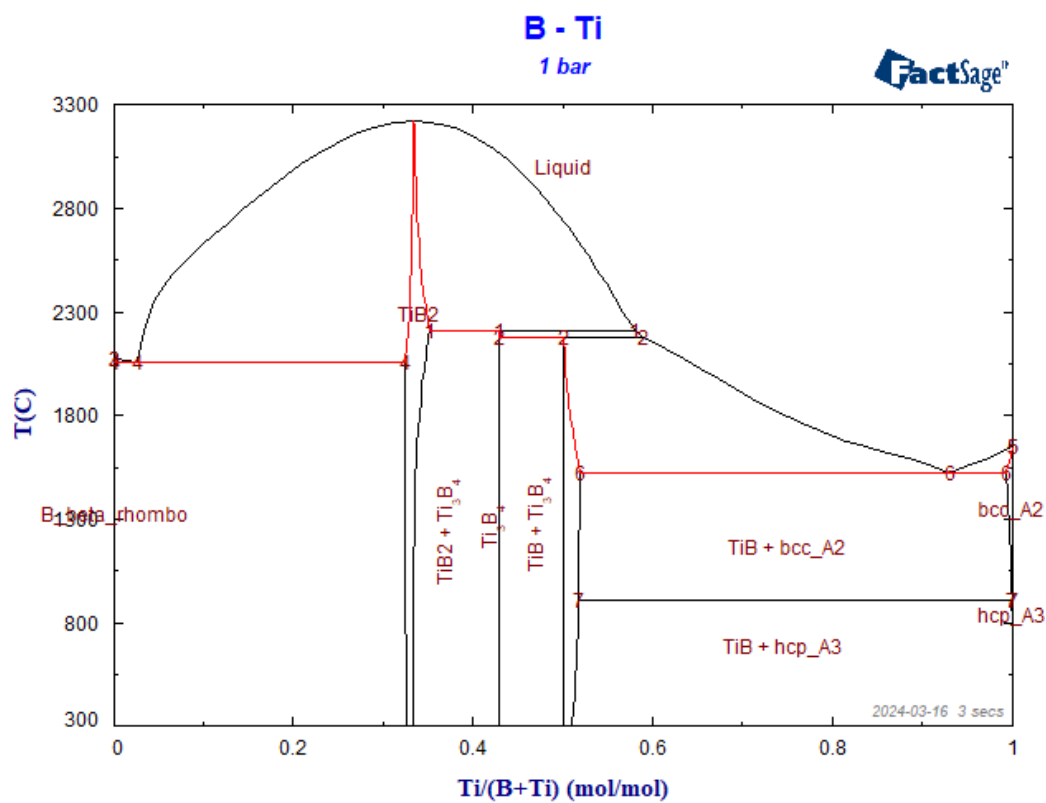
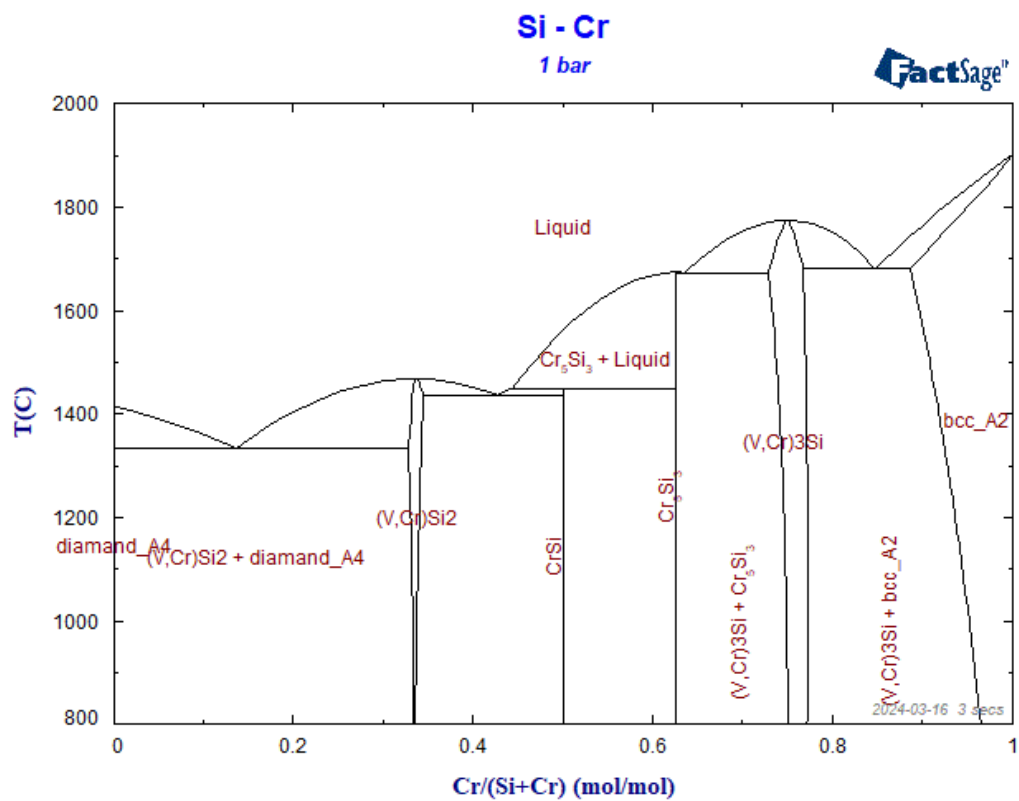
Anhang

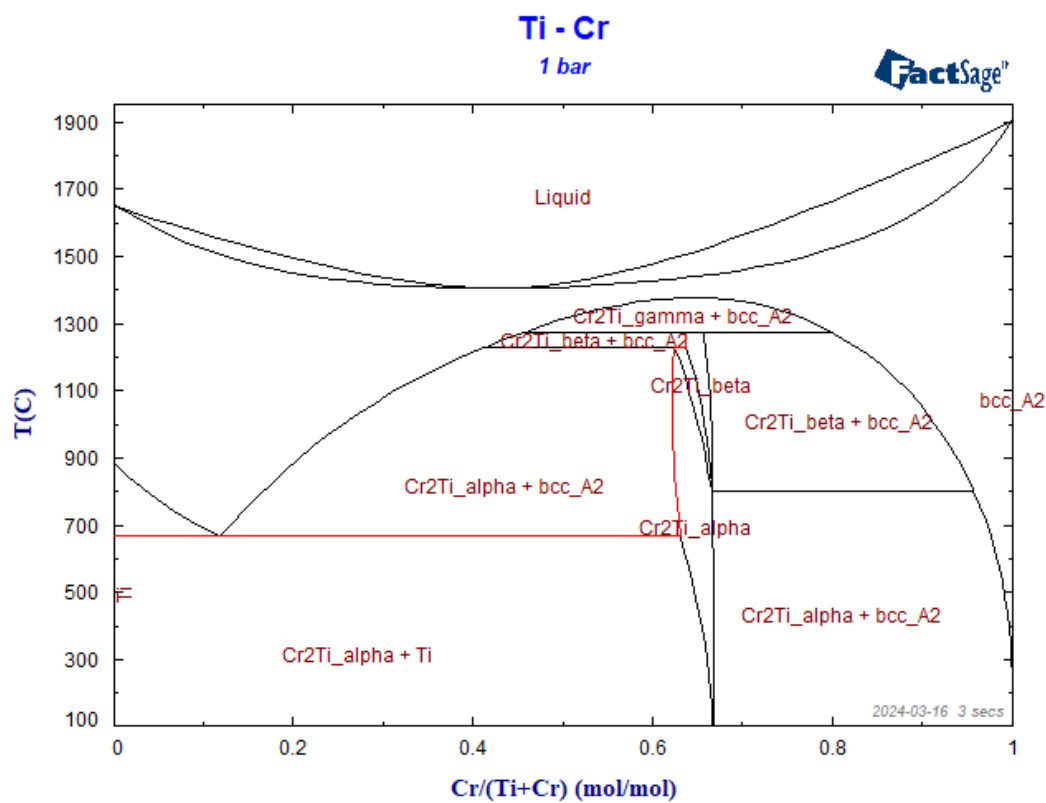
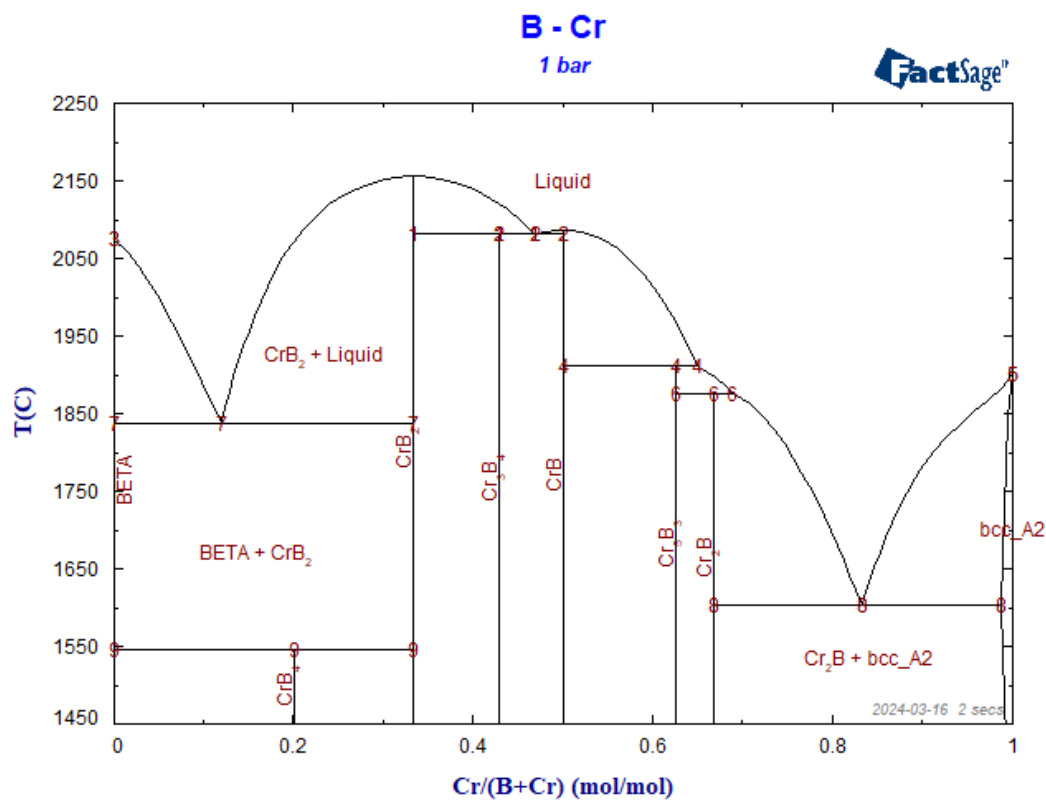
Anhang A1 – berechnete binäre Phasendiagramme



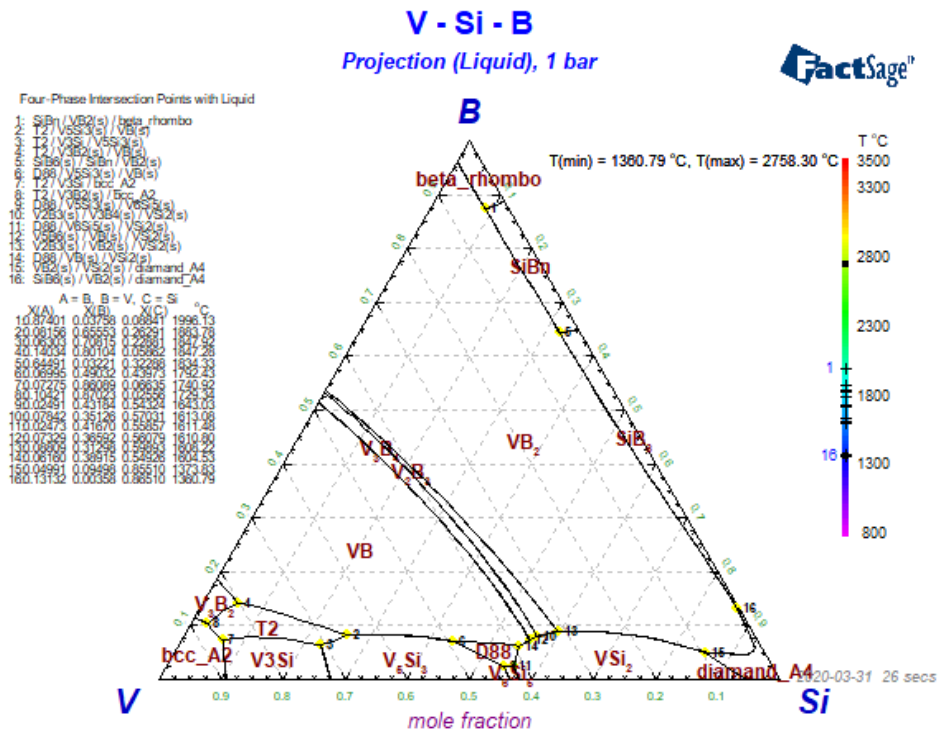
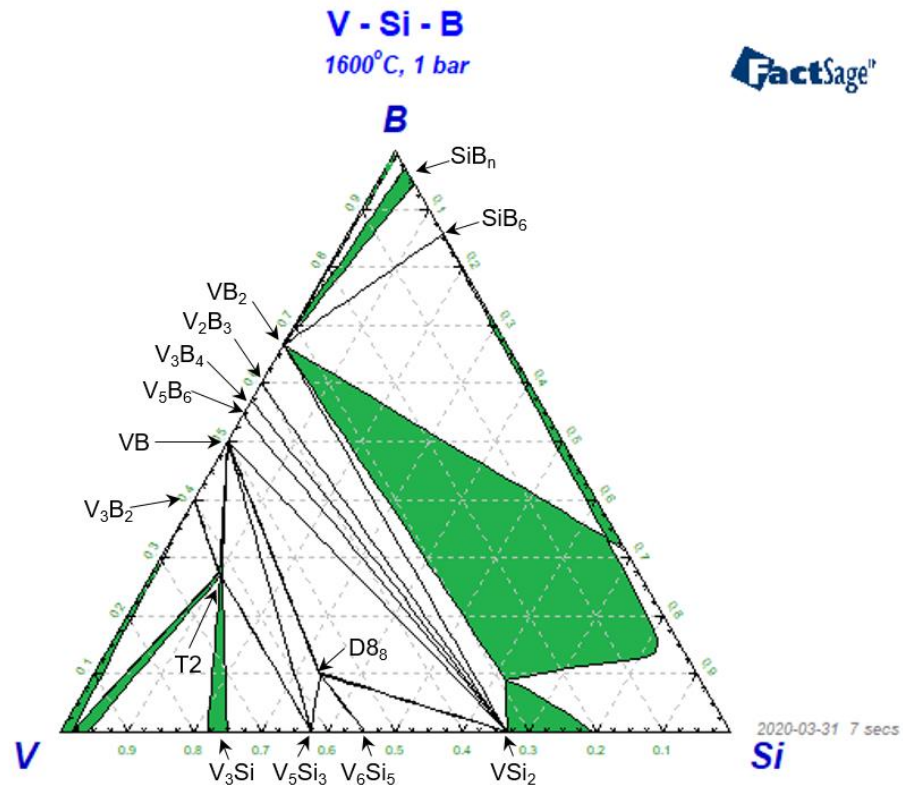


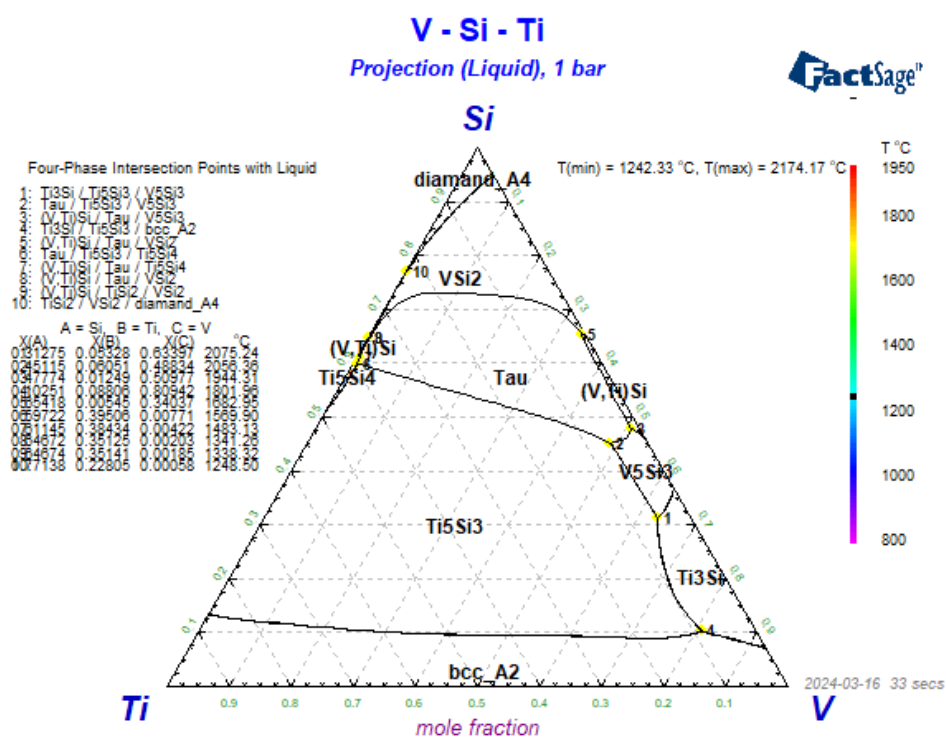
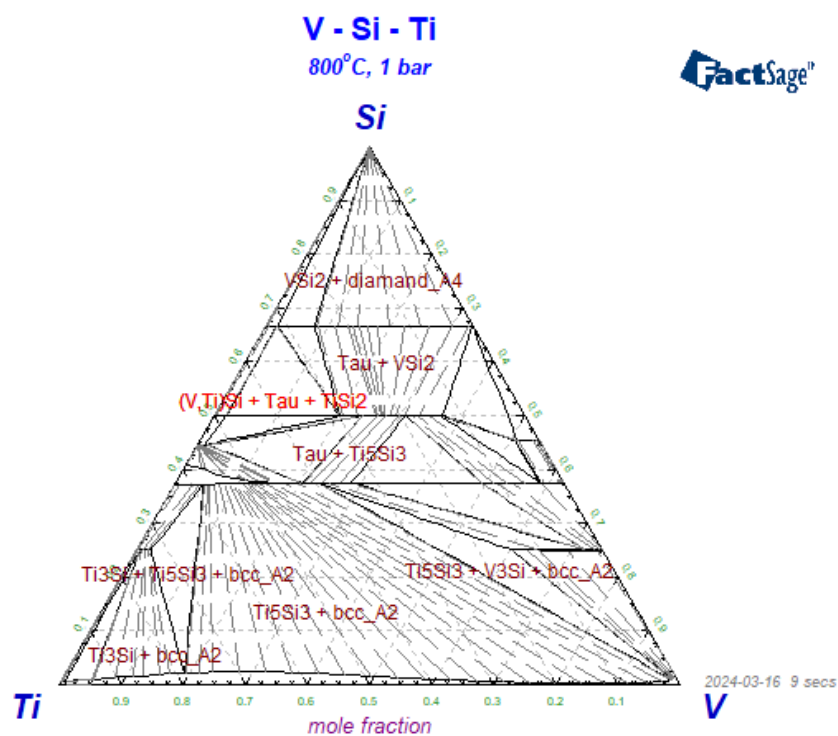


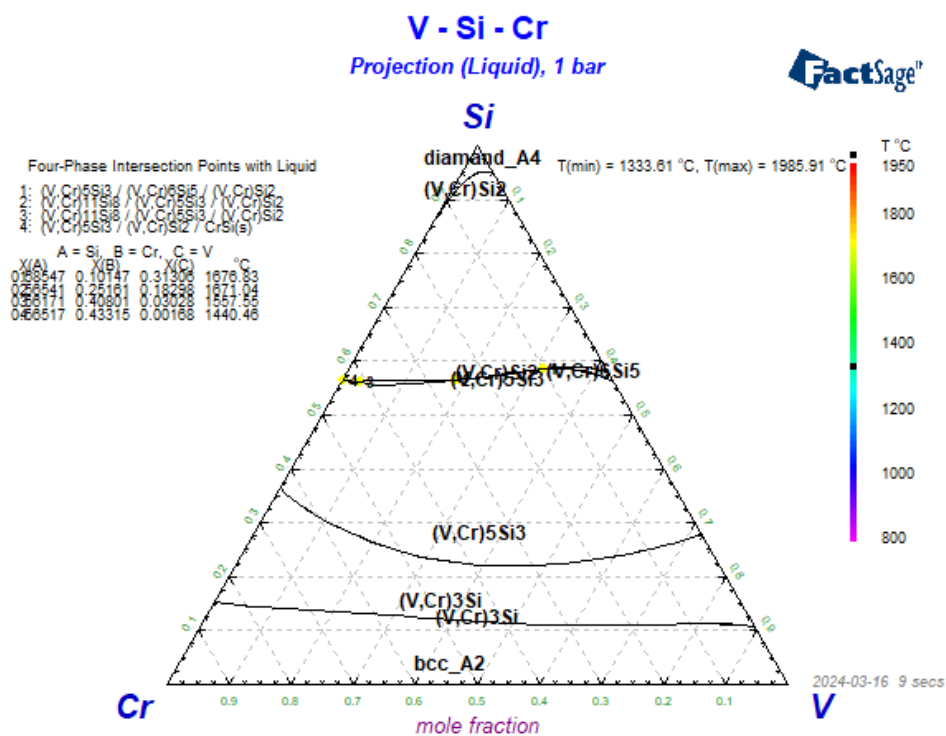
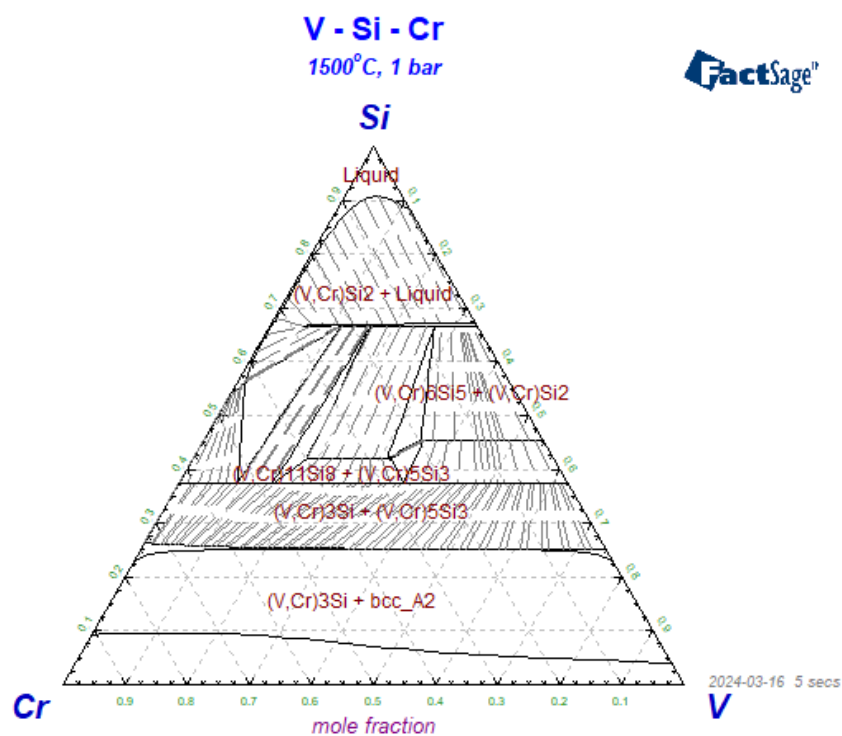




Anhang A2 – berechnete ternäre Phasendiagramme

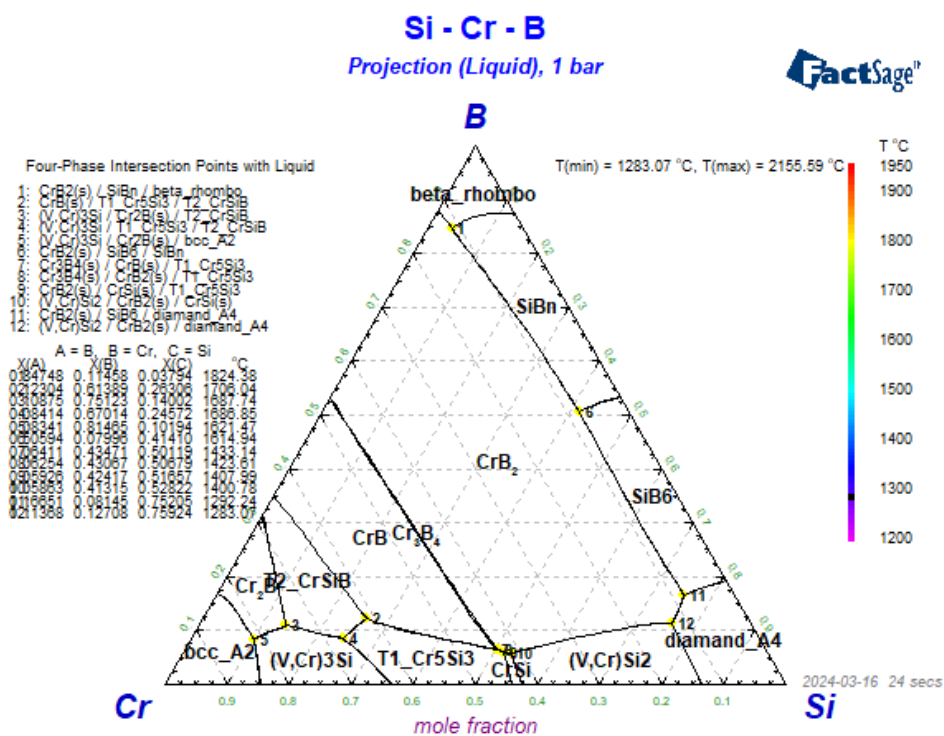


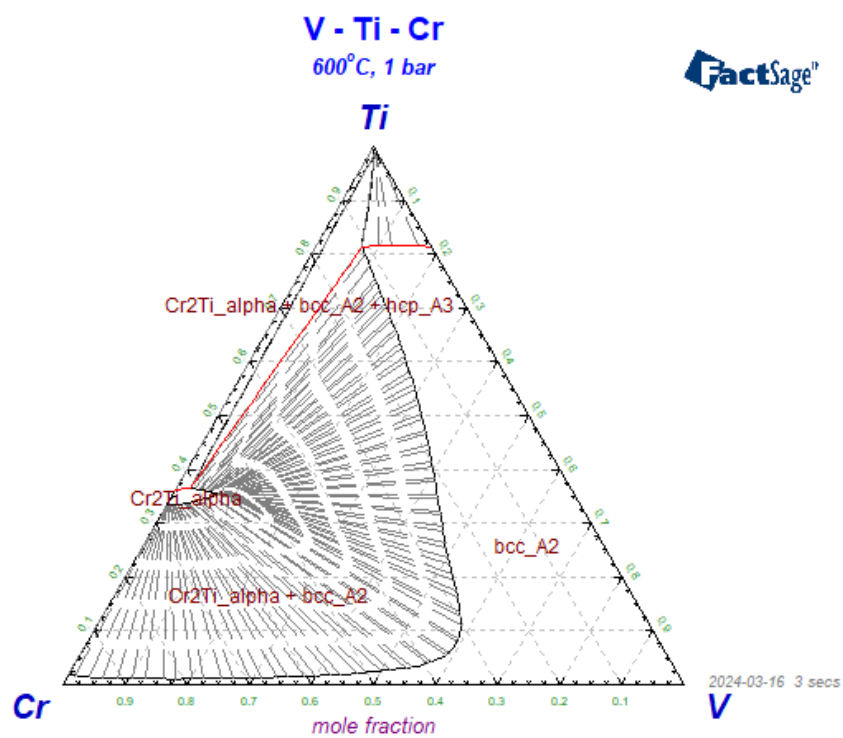












Anhang A3 – Thermodynamische Datenbank

Functions

Formula: B

Formula weight: 10.811 g/mol

Function Name: B#BETA_RHOMBO

References:

DH298: -0.000277113859965539 J

S298: 5.89999943289972 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

$C_p(T) = 15.6641 + 0.01372903 \cdot T - 741686/T^2 - 3.713268E-6 \cdot T^2$
(298.15K < T < 1100K)

$C_p(T) = 26.6047 + 0.00159618 \cdot T - 3496540/T^2 + 1.5336E-7 \cdot T^2$
(1100K < T < 2348K)

$C_p(T) = 31.5957527 + 0.00318976 \cdot T - 22411766/T^2 - 8.08314E-7 \cdot T^2$
(2348K < T < 3000K)

$C_p(T) = 31.4$ (3000K < T < 6000K)

Function Name: B#LIQUID

References:

DH298: 48458.5587228861 J

S298: 26.1680244328997 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

$C_p(T) = 15.6641 + 0.01372903 \cdot T - 741686/T^2 - 3.713268E-6 \cdot T^2$
(298.15K < T < 500K)

$C_p(T) = 14.9827763 + 0.014191338 \cdot T - 670968/T^2 - 3.044082E-6 \cdot T^2$
(500K < T < 2348K)

$C_p(T) = 31.4$ (2348K < T < 6000K)

Formula: Si

Formula weight: 28.0855 g/mol

Function Name: Si#BCC_A2

References:

DH298: 46999.9991541895 J

S298: 41.3100312025421 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

$C_p(T) = 22.8317533 + 0.003825808 \cdot T - 353334/T^2 + 2.1312E-8 \cdot T^2$
(298.15K < T < 1687K)

$C_p(T) = 27.196 + 3.783321E32/T^{10}$ (1687K < T < 3600K)

Function Name: Si#DIAMOND_A4

References:

DH298: -0.000845810535793134 J

S298: 18.8100312025421 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

$C_p(T) = 22.8317533 + 0.003825808 \cdot T - 353334/T^2 + 2.1312E-8 \cdot T^2$
(298.15K < T < 1687K)

$C_p(T) = 27.196 + 3.783321E32/T^{10}$ (1687K < T < 3600K)

Function Name: Si#HCP_A3

References: 501

DH298: 49199.9991541895 J

S298: 39.6100312025421 J/(mol K)

Density: 2.32904 g/cc

Molar volume: 12.0588311063786 cc/mol

$C_p(T) = 22.8317533 + 0.003825808 \cdot T - 353334/T^2 + 2.1312E-8 \cdot T^2$
(298.15K < T < 1687K)

$C_p(T) = 27.196 + 3.783321E32/T^{10}$ (1687K < T < 3600K)

Function Name: Si#LIQUID

References:

DH298: 50696.397369861 J

S298: 30.0993897082157 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

$C_p(T) = -8.790894E-20 \cdot T^6$ (298.15K < T < 1687K)

$C_p(T) = -3.783321E32/T^{10}$ (1687K < T < 6000K)

Reference #501

Empty

Formula: Ti

Formula weight: 47.867 g/mol

Function Name: Ti#BCC_A2

References:

DH298: 6475.8004 J

S298: 37.0682 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

$C_p(T) = 25.5768 + 0.00132769 \cdot T - 14416/T^2 + 1.672818E-6 \cdot T^2$
(298.15K < T < 1155K)

$C_p(T) = 22.3771 - 0.00243414 \cdot T + 4005500/T^2 + 5.07204E-6 \cdot T^2$
(1155K < T < 1941K)

$C_p(T) = -19.090091 + 0.04401664 \cdot T - 2801002/T^2 - 7.373178E-6 \cdot T^2$
(1941K < T < 6000K)

Function Name: Ti#HCP_A3

References:

DH298: -8.99202004802646E-5 J

S298: 30.7200000414049 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

$C_p(T) = 23.9933 + 0.00955595 \cdot T - 145272/T^2 - 6.40296E-7 \cdot T^2$
(298.15K < T < 900K)

$C_p(T) = 23.9887 + 0.0084066 \cdot T - 85360/T^2 + 5.45256E-7 \cdot T^2$ (900K < T < 1155K)

$C_p(T) = 14.9466 + 0.016293 \cdot T + 2955320/T^2 - 1.21629E-6 \cdot T^2$
(1155K < T < 1941K)

$C_p(T) = 87.218246 - 0.016409698 \cdot T - 73399610/T^2 + 1.828482E-6 \cdot T^2$
(1941K < T < 4000K)

Function Name: Ti#LIQUID

References: 501 509

DH298: 12194.4149100798 J

S298: 37.7009380414049 J/(mol K)

Density: 4.53981 g/cc

Molar volume: 10.543833332232 cc/mol

Thermal expansion: 5.6E-5 /K

$C_p(T) = 23.9933 + 0.00955595 \cdot T - 145272/T^2 - 6.40296E-7 \cdot T^2$

(298.15K < T < 900K)

$C_p(T) = 23.9887 + 0.0084066 \cdot T - 85360/T^2 + 5.45256E-7 \cdot T^2$ (900K < T < 1155K)

$C_p(T) = 14.9466 + 0.016293 \cdot T + 2955320/T^2 - 1.21629E-6 \cdot T^2$

(1155K < T < 1300K)

$C_p(T) = -342.059267 + 0.32681871 \cdot T + 134069032/T^2 - 7.4742702E-5 \cdot T^2$

(1300K < T < 1941K)

$C_p(T) = 46.29$ (1941K < T < 4000K)

Reference #501

Empty

Reference #509

Empty

Formula: TiB2

Formula weight: 69.489 g/mol

Function Name: TiB2#Exc

References:

DH298: -85422.850433675 J

S298: -0.717032540179676 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

$C_p(T) = -0.14 + 0.00074 \cdot T$ (298.15K < T < 6000K)

Formula: V

Formula weight: 50.9415 g/mol

Function Name: V#BCC_A2

References:

DH298: 0.000265761693299282 J

S298: 30.8900003578926 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

$C_p(T) = 24.134 + 0.006196 \cdot T - 138920/T^2 - 7.305E-7 \cdot T^2$ (298.15K < T < 790K)

$C_p(T) = 25.9 - 0.000125 \cdot T + 4.08E-6 \cdot T^2$ (790K < T < 2183K)

$C_p(T) = 47.43 - 5.799501E33/T^{10}$ (2183K < T < 4000K)

Function Name: V#HCP_A3

References:

DH298: 4000.0002657617 J

S298: 28.4900003578926 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

$C_p(T) = 24.134 + 0.006196 \cdot T - 138920/T^2 - 7.305E-7 \cdot T^2$ (298.15K < T < 790K)

$C_p(T) = 25.9 - 0.000125 \cdot T + 4.08E-6 \cdot T^2$ (790K < T < 2183K)

$C_p(T) = 47.43 - 5.799501E33/T^{10}$ (2183K < T < 4000K)

Function Name: V#LIQUID

References:

DH298: 20764.1179181048 J

S298: 40.3455549105238 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

$C_p(T) = 24.134 + 0.006196 \cdot T - 138920/T^2 - 7.305E-7 \cdot T^2 + 2.1803712E-20 \cdot T^6$
(298.15K < T < 790K)

$C_p(T) = 25.9 - 0.000125 \cdot T + 4.08E-6 \cdot T^2 + 2.1803712E-20 \cdot T^6$
(790K < T < 2183K)

$C_p(T) = 47.43$ (2183K < T < 4000K)

Formula: Cr

Formula weight: 51.9961 g/mol

Function Name: Cr#BCC_A2

References:

DH298: 9.68121100157532 J

S298: 23.5429387498347 J/(mol K)

Density: 7.2 g/cc

Molar volume: 7.22168055555556 cc/mol

$C_p(T) = 26.908 - 0.0037887 \cdot T - 278500/T^2 + 8.86326E-6 \cdot T^2$

(298.15K < T < 2180K)

$C_p(T) = 50 + 2.596734E34/T^{10}$ (2180K < T < 6000K)

Function Name: Cr#LIQUID

References:

DH298: 24349.63322515 J

S298: 34.98997 J/(mol K)

Density: 7.2 g/cc

Molar volume: 7.22168055555556 cc/mol

$C_p(T) = 26.908 - 0.0037887 \cdot T - 278500/T^2 + 8.86326E-6 \cdot T^2 - 9.97983E-20 \cdot T^6$

(298.15K < T < 2180K)

$C_p(T) = 50$ (2180K < T < 6000K)

Function Name: #A

References:

DH298: 1 J

S298: 0 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

Function Name: #B

References:

DH298: 0 J

S298: 1 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

Function Name: #bcc_Ti_B

References:

DH298: 0 J

S298: -34 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

Function Name: #Cr5Si3_Cr_Cr_Si

References: 57

DH298: -259752.71397292 J

S298: 171.865353267401 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

$C_p(T) = 182.578184 + 0.047839376 \cdot T + 1.3390368E-5 \cdot T^2$ (298.15K < T < 6000K)

Function Name: #CrSi2_Cr_Si

References:

DH298: -78245.9837180011 J

S298: 62.1589965069657 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

$C_p(T) = 57.855747 + 0.02645538 \cdot T + 2.59218E-6 \cdot T^2$ (298.15K < T < 6000K)

Function Name: #CrSi2_V_Si

References:

DH298: -46404.4928281203 J

S298: 17.9965526587138 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

$C_p(T) = 22.6 + 0.005 \cdot T - 220000/T^2$ (298.15K < T < 6000K)

Function Name: #CrSi_Cr_Si

References:

DH298: -60316.4743295081 J

S298: 41.2737725063738 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

$C_p(T) = 51.62865 + 0.0089471 \cdot T - 782660/T^2$ (298.15K < T < 6000K)

Reference #57

Empty

Function Name: #D88_V_Si_B

References:

DH298: 0 J
 S298: -10.1752 J/(mol K)
 Density: 0 g/cc

Function Name: #M3Si_Si_V

References:

DH298: 54274.7994320825 J
 S298: 28.3019134913797 J/(mol K)
 Density: 0 g/cc
 $C_p(T) = 23.157314975 + 0.004418356 \cdot T - 299730.5/T^2 - 1.66641E-7 \cdot T^2$
 (298.15K < T < 790K)
 $C_p(T) = 23.598814975 + 0.002838106 \cdot T - 265000.5/T^2 + 1.035984E-6 \cdot T^2$
 (790K < T < 1687K)
 $C_p(T) = 26.872 - 3.125E-5 \cdot T + 1.02E-6 \cdot T^2 + 2.83749075E32/T^{10}$
 (1687K < T < 2183K)
 $C_p(T) = 32.2545 - 1.166126175E33/T^{10}$ (2183K < T < 3600K)
 $C_p(T) = 11.8575 - 1.44987525E33/T^{10}$ (3600K < T < 6000K)

Function Name: #M3Si_V_Si

References:

DH298: -44274.8000121314 J
 S298: 21.3981180690549 J/(mol K)
 Density: 0 g/cc
 $C_p(T) = 23.808438325 + 0.005603452 \cdot T - 192523.5/T^2 - 5.42547E-7 \cdot T^2$
 (298.15K < T < 790K)
 $C_p(T) = 25.132938325 + 0.000862702 \cdot T - 88333.5/T^2 + 3.065328E-6 \cdot T^2$
 (790K < T < 1687K)
 $C_p(T) = 26.224 - 9.375E-5 \cdot T + 3.06E-6 \cdot T^2 + 9.4583025E31/T^{10}$
 (1687K < T < 2183K)
 $C_p(T) = 42.3715 - 4.255042725E33/T^{10}$ (2183K < T < 3600K)
 $C_p(T) = 35.5725 - 4.34962575E33/T^{10}$ (3600K < T < 6000K)

Function Name: #M5Si3_V_Si

References:

DH298: -55417.1001510779 J

S298: 19.6845219246361 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

$C_p(T) = 23.6456574875 + 0.005307178 \cdot T - 219325.25/T^2 - 4.485705E-7 \cdot T^2$
(298.15K < T < 790K)

$C_p(T) = 24.7494074875 + 0.001356553 \cdot T - 132500.25/T^2 + 2.557992E-6 \cdot T^2$
(790K < T < 1687K)

$C_p(T) = 26.386 - 7.8125E-5 \cdot T + 2.55E-6 \cdot T^2 + 1.418745375E32/T^{10}$
(1687K < T < 2183K)

$C_p(T) = 39.84225 - 3.4828135875E33/T^{10}$ (2183K < T < 3600K)

$C_p(T) = 29.64375 - 3.624688125E33/T^{10}$ (3600K < T < 4000K)

Function Name: #SiBn_B_Si_B

References:

DH298: 0 J

S298: -8.981986 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

Function Name: #SiBn_B_Si_Si

References:

DH298: 0 J

S298: -17.66597 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

Function Name: #T2_V_B

References:

DH298: 0 J

S298: -5.2423 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

Function Name: #T2_V_Si

References:

DH298: 0 J
S298: 21.4912 J/(mol K)
Density: 0 g/cc

Function Name: #Ti5Si3_Si_Si_Ti_Va

References:

DH298: 0 J
S298: -16.49531 J/(mol K)
Density: 0 g/cc

Function Name: #Ti5Si3_Si_Ti_Ti_Va

References:

DH298: 0 J
S298: -33.81017 J/(mol K)
Density: 0 g/cc

Function Name: #Ti5Si3_Ti_Si_Ti_Va

References:

DH298: 0 J
S298: -2.68514 J/(mol K)
Density: 0 g/cc

Function Name: #Ti5Si3_Ti_Ti_Ti_Va

References:

DH298: 0 J
S298: -20 J/(mol K)
Density: 0 g/cc

Function Name: #TiB2_Ti_B

References:

DH298: -314193.685398582 J
S298: 24.3685820501443 J/(mol K)
Density: 0 g/cc

$$C_p(T) = 56.4 + 0.0259 \cdot T - 1750000/T^2 - 2.502 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (298.15 \text{ K} < T < 6000 \text{ K})$$

Function Name: #TiB2_Ti_B_T

References:

$$\text{DH298:} \quad -279491.199591553 \text{ J}$$

$$\text{S298:} \quad 28.4850013276218 \text{ J/(mol K)}$$

$$\text{Density:} \quad 0 \text{ g/cc}$$

$$C_p(T) = 26.02632 + 0.1137061 \cdot T - 824900.7/T^2 - 7.16468202 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \\ (298.15 \text{ K} < T < 600 \text{ K})$$

$$C_p(T) = 82.93901 - 0.02031215 \cdot T - 4020460/T^2 + 1.828278 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \\ (600 \text{ K} < T < 1000 \text{ K})$$

$$C_p(T) = 48.2646 + 0.0340642 \cdot T + 56469.36/T^2 - 5.457693 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \\ (1000 \text{ K} < T < 2400 \text{ K})$$

$$C_p(T) = 78.41193 + 0.008398292 \cdot T + 63136.98/T^2 - 4.372948998 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 \\ (2400 \text{ K} < T < 4000 \text{ K})$$

Function Name: #TiB_Ti_B

References:

$$\text{DH298:} \quad -179686.649405339 \text{ J}$$

$$\text{S298:} \quad 30.4550195836367 \text{ J/(mol K)}$$

$$\text{Density:} \quad 0 \text{ g/cc}$$

$$C_p(T) = 53.23 + 0.00057227 \cdot T - 2181680/T^2 \quad (298.15 \text{ K} < T < 6000 \text{ K})$$

Function Name: #TiB_Ti_B_T

References:

$$\text{DH298:} \quad -160247.200155468 \text{ J}$$

$$\text{S298:} \quad 34.7270009777513 \text{ J/(mol K)}$$

$$\text{Density:} \quad 0 \text{ g/cc}$$

$$C_p(T) = 33.18021 + 0.06087092 \cdot T - 1556034/T^2 - 4.670139 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \\ (298.15 \text{ K} < T < 600 \text{ K})$$

$$C_p(T) = 72.53926 - 0.03052031 \cdot T - 3814189/T^2 + 1.371025998 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \\ (600 \text{ K} < T < 1000 \text{ K})$$

$$C_p(T) = 57.11076 - 0.004470018 \cdot T - 2188370/T^2 + 1.462684998 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

(1000K < T < 1800K)

$$C_p(T) = 50.71845 + 0.00133893 \cdot T - 7.603792/T^2 - 1.117354002 \cdot 10^{-11} \cdot T^2$$

(1800K < T < 4000K)

Function Name: #TiSi2_V_Si

References:

DH298: 0 J

S298: -20 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

Function Name: #V3Si_Si_Si

References:

DH298: 0 J

S298: 20 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

Function Name: #V3Si_Si_V

References:

DH298: 0 J

S298: 6.47189 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

Function Name: #V3Si_V_Si

References:

DH298: 0 J

S298: -6.47189 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

Function Name: #V5Si3_V_Si

References:

DH298: 0 J

S298: -6.67549 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

Function Name: #V6Si5_V_Si

References:

DH298: 0 J

S298: -5.91316 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

Function Name: #VBal_V_B

References:

DH298: -55079.445 J

S298: -1.91127901467073 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

$C_p(T) = -0.3 \quad (298.15\text{K} < T < 6000\text{K})$

Function Name: #VBbe_Ti_B

References:

DH298: -79820.4912072929 J

S298: -1.77740735102737 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

$C_p(T) = -1.691 + 0.0001953 \cdot T \quad (298.15\text{K} < T < 6000\text{K})$

Function Name: #VSi2_V_Si

References:

DH298: 7698.30717187971 J

S298: 17.9965526587138 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

$C_p(T) = 22.6 + 0.005 \cdot T - 220000/T^2 \quad (298.15\text{K} < T < 6000\text{K})$

Function Name: #Zero

References:

DH298: 0 J

S298: 0 J/(mol K)

Density: 0 g/cc

Solutions

Base VSiA VSiA

Date Created: 43567.4262288889 Modified: 44797.4907594907 2019.04.12 2022.08.24

Vers 7.00

Desc V-Si-B-Ti-Cr

SolB bcc 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0.4

Date Created: 43749.4089699421 Modified: 44518.5374475579 2019.10.11 2021.11.18

Name bcc_A2

Desc bcc_A2

SubL A 4

Spec A0 0 Si

Spec A1 0 V

Spec A2 0 Ti Ti

Spec A3 0 Cr Cr

SubL B 2

Site 3

Spec B0 0 B

Spec B1 0 Va

EndM 0 A0B0 Si1B3

Amnt 1 3

Name Si//B

CpXp 100000*#A

EndM 0 A1B0 V1B3

Amnt 1 3

Name V//B

CpXp V#BCC_A2 +3*B#BETA_RHOMBO +50000*#A

EndM 0 A0B1 Si1Va3

Amnt 1 3

Name Si//Va

CpXp Si#BCC_A2

EndM 0 A1B1 V1Va3

Amnt 1 3

Name V//Va

CpXp V#BCC_A2

EndM 0 A2B1 Ti1Va3

Amnt 1 3

Name Ti//Va

CpXp Ti#BCC_A2

EndM 0 A2B0 Ti1B3

Amnt 1 3

Name Ti//B

CpXp Ti#HCP_A3 +3*B#BETA_RHOMBO -174000.24*#A +#bcc_Ti_B

EndM 0 A3B1 Cr1Va3

Amnt 1 3

Name Cr//Va

Magn -0.01 -311.5

CpXp Cr#BCC_A2

EndM 0 A3B0 CrB3

Amnt 1 3

Name Cr//B

CpXp Cr#BCC_A2 +3*B#BETA_RHOMBO -2657*#A -4.24*#B

Exss BGK A0A1B1

Powr 0

GXss -205373.1 +61.02211*T

Exss BGK A0A2B1

Powr 0

GXss -178746.08 +4.24663*T

Exss BGK A2B0B1

Powr 0

GXss -160162.96 +30*T

Exss BGK A1A2B1

Powr 0

GXss 6523.17

Exss BGK A1A2B1

Powr 1

GX_{ss} 2025.39

Ex_{ss} BGH A0A1A2B1 A2

GX_{ss} -180092

Ex_{ss} BGK A2A3B1

Powr 0

GX_{ss} -2247.87 +9.14144*T

Ex_{ss} BGK A2A3B1

Powr 1

GX_{ss} 198.73

Ex_{ss} BGH A1A2A3B1 A3

GX_{ss} -31683.57 +77.85716*T

Ex_{ss} BGH A1A2A3B1 A2

GX_{ss} -29472.15 +40.11438*T

Ex_{ss} BGH A1A2A3B1 A1

GX_{ss} 96150.43 -50.14293*T

Ex_{ss} BGK A0A3B1

Powr 0

GX_{ss} -104537.94 +10.69527*T

Ex_{ss} BGK A0A3B1

Powr 1

GX_{ss} 47614.7 -12.17363*T

Ex_{ss} BGK A3B0B1

Powr 0

GX_{ss} -28702 +13.9*T

Ex_{ss} BGH A0A2A3B1 A2

GX_{ss} -525170 +28.67963*T

Ex_{ss} BGK A1A3B1

Powr 0

GX_{ss} -8253.85 -3.61592*T

Ex_{ss} BGK A1A3B1

Powr 1

GX_{ss} -7494.82 +8.69424*T

Exss BGK A1A3B1

Powr 2

GXss -17599.07 +10.13142*T

Exss BGK A1A3B1

Powr 3

GXss -1042.58

SolE bcc -----

SolB beta 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43749.4557000926 Modified: 44050.5644272222 2019.10.11 2020.08.07

Name beta_rhombo

Desc beta_rhombo

SubL A 1

Site 93

Spec A0 0 B

SubL B 2

Site 12

Spec B0 0 B

Spec B1 0 Si

EndM 0 A0B0 B93B12

Amnt 93 12

Name B//B

CpXp 105*B#BETA_RHOMBO

EndM 0 A0B1 B93Si12

Amnt 93 12

Name B//Si

CpXp 93*B#BETA_RHOMBO +12*Si#DIAMOND_A4 -6160.245*#A -0.6160245*#B

Exss BGK A0B0B1

Powr 0

GXss -725614 +72.5614*T

SolE beta -----

SolB SiBn 12 3 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43749.4618427546 Modified: 44050.4119032292 2019.10.11 2020.08.07

Name SiBn

Desc SiBn

SubL A 1

Site 61

Spec A0 0 B

SubL B 1

Spec B0 0 Si

SubL C 2

Site 8

Spec C0 0 B

Spec C1 0 Si

EndM 0 A0B0C0 B61Si1B8

Amnt 61 1 8

Name B//Si//B

CpXp 69*B#BETA_RHOMBO +Si#DIAMOND_A4 -89819.86*#A +SiBn_B_Si_B

EndM 0 A0B0C1 B61Si1Si8

Amnt 61 1 8

Name B//Si//Si

CpXp 61*B#BETA_RHOMBO +9*Si#DIAMOND_A4 -176659.7*#A +SiBn_B_Si_Si

Exss BGK A0B0C0C1

Powr 0

GXss -281573.6 +28.15736*T

SolE SiBn -----

SolB D88 12 3 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43749.4651974306 Modified: 43925.6433656134 2019.10.11 2020.04.04

Name D88

Desc D88

SubL A 1

Site 0.5556

Spec A0 0 V

SubL B 2

Site 0.3333

Spec B0 0 B

Spec B1 0 Si

SubL C 2

Site 0.1111

Spec C0 0 B

Spec C1 0 Va

EndM 0 A0B0C0 V0.5556B0.3333B0.1111

Amnt 0.5556 0.3333 0.1111

Name V//B//B

CpXp 0.5556*V#BCC_A2 +0.4444*B#BETA_RHOMBO

EndM 0 A0B1C0 V0.5556Si0.3333B0.1111

Amnt 0.5556 0.3333 0.1111

Name V//Si//B

CpXp 0.5556*V#BCC_A2 +0.3333*Si#DIAMOND_A4 +0.1111*B#BETA_RHOMBO -
67031*#A +#D88_V_Si_B

EndM 0 A0B0C1 V0.5556B0.3333Va0.1111

Amnt 0.5556 0.3333 0.1111

Name V//B//Va

CpXp 0.5556*V#BCC_A2 +0.3333*B#BETA_RHOMBO

EndM 0 A0B1C1 V0.5556Si0.3333Va0.1111

Amnt 0.5556 0.3333 0.1111

Name V//Si//Va

CpXp 0.5556*V#BCC_A2 +0.3333*Si#DIAMOND_A4

Exss BGK A0B1C0C1

Powr 0

GXss -45211

SolE D88 -----

SolB diam 7 1 One-lattice R-K/Muggianu only

Stat Solid 0

Date Created: 43749.4707575116 Modified: 44050.4861288426 2019.10.11 2020.08.07

Name diamand_A4

Desc diamand_A4

SubL A 5
Spec A0 0 B
Spec A1 0 Si
Spec A2 0 Ti
Spec A3 0 V V
Spec A4 0 Cr Cr
EndM 0 A0 B1
Amnt 1
Name B
CpXp B#BETA_RHOMBO +20*#A
EndM 0 A1 Si1
Amnt 1
Name Si
CpXp Si#DIAMOND_A4
EndM 0 A2 Ti
Amnt 1
Name Ti
CpXp Ti#HCP_A3 +25000*#A
EndM 0 A3 V
Amnt 1
Name V
CpXp #Zero
EndM 0 A4 Cr
Amnt 1
Name Cr
CpXp #Zero
Exss BGK A0A1
Powr 0
GXss 57978.16
Exss BGK A1A2
Powr 0
GXss 80*T
Exss BGK A1A3

Powr 0

GXss 5000

SolE diam -----

SolB T2_V 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43749.5141964352 Modified: 44797.4907594907 2019.10.11 2022.08.24

Name T2

Desc T2_VSiB

SubL A 1

Site 0.625

Spec A0 0 V

SubL B 2

Site 0.375

Spec B0 0 B

Spec B1 0 Si

EndM 0 A0B0 V0.625B0.375

Amnt 0.625 0.375

Name V//B

CpXp 0.625*V#BCC_A2 +0.375*B#BETA_RHOMBO -34659*#A +#T2_V_B

EndM 0 A0B1 V0.625Si0.375

Amnt 0.625 0.375

Name V//Si

CpXp 0.625*V#BCC_A2 +0.375*Si#DIAMOND_A4 +243737*#A +#T2_V_Si

Exss BGK A0B0B1

Powr 0

GXss -554138 +49.6657*T

Exss BGK A0B0B1

Powr 1

GXss 40286 +17.7777*T

SolE T2_V -----

SolB V3Si 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43749.5174100694 Modified: 43925.6433656134 2019.10.11 2020.04.04

Name V3Si

Desc V3Si

SubL A 3

Site 0.75

Spec A0 0 Si

Spec A1 0 V

Spec A2 0 Ti Ti

SubL B 3

Site 0.25

Spec B0 0 Si

Spec B1 0 V

Spec B2 0 Ti Ti

EndM 0 A0B0 Si0.75Si0.25

Amnt 0.75 0.25

Name Si//Si

CpXp Si#DIAMOND_A4 +52000*#A +#V3Si_Si_Si

EndM 0 A1B0 V0.75Si0.25

Amnt 0.75 0.25

Name V//Si

CpXp 0.75*V#BCC_A2 +0.25*Si#DIAMOND_A4 -44274.8*#A +#V3Si_V_Si

EndM 0 A0B1 Si0.75V0.25

Amnt 0.75 0.25

Name Si//V

CpXp 0.75*Si#DIAMOND_A4 +0.25*V#BCC_A2 +54274.8*#A +#V3Si_Si_V

EndM 0 A1B1 V0.75V0.25

Amnt 0.75 0.25

Name V//V

CpXp V#BCC_A2 +5000*#A

EndM 0 A0B2 Si0.75Ti0.25

Amnt 0.75 0.25

Name Si//Ti

CpXp 0.75*Si#DIAMOND_A4 +0.25*Ti#HCP_A3 +4133*#A

EndM 0 A1B2 V0.75Ti0.25

Amnt 0.75 0.25

Name V//Ti

CpXp 0.75*V#BCC_A2 +0.25*Ti#HCP_A3 +8479*#A

EndM 0 A2B0 Ti0.75Si0.25

Amnt 0.75 0.25

Name Ti//Si

CpXp 0.75*Ti#HCP_A3 +0.25*Si#DIAMOND_A4 -46237*#A

EndM 0 A2B1 Ti0.75V0.25

Amnt 0.75 0.25

Name Ti//V

CpXp 0.75*Ti#HCP_A3 +0.25*V#BCC_A2 +16144*#A

EndM 0 A2B2 Ti0.75Ti0.25

Amnt 0.75 0.25

Name Ti//Ti

CpXp Ti#HCP_A3 +15557*#A

Exss BGK A0A1B0

Powr 0

GXss -38908.4

Exss BGK A0B0B1

Powr 0

GXss 16043.1 -6.91487*T

Exss BGK A1B0B1

Powr 0

GXss 16043.1 -6.91487*T

Exss BGK A0A1B1

Powr 0

GXss -38908.4

Exss BGK A1A2B0

Powr 0

GXss -10293

SolE V3Si -----

SolB Liqu 7 1 One-lattice R-K/Muggianu only

Stat Liquid 0

Date Created: 43749.5319727431 Modified: 44797.4795699190 2019.10.11 2022.08.24

Name Liquid

Desc Liquid

SubL A 5

Spec A0 0 B

Spec A1 0 Si

Spec A2 0 V

Spec A3 0 Cr

Spec A4 0 Ti

EndM 0 A0 B1

Amnt 1

Name B

CpXp B#LIQUID

EndM 0 A1 Si1

Amnt 1

Name Si

CpXp Si#DIAMOND_A4 +Si#LIQUID

EndM 0 A2 V1

Amnt 1

Name V

CpXp V#LIQUID

EndM 0 A3 Cr1

Amnt 1

Name Cr

CpXp Cr#LIQUID

EndM 0 A4 Ti1

Amnt 1

Name Ti

CpXp Ti#LIQUID

Exss BGK A0A2

Powr 0

GXss -148389.1

Exss BGK A0A2

Powr 1

GXss -17722.7

Exss BGK A0A2

Powr 2

GXss 36585.5 +0.09604*T

Exss BGK A0A1

Powr 0

GXss 11008.088 -6.45944029*T

Exss BGH A0A1A2 A1

GXss 43353 -65*T

Exss BGH A0A1A2 A2

GXss -21101

Exss BGK A1A2

Powr 0

GXss -190326.8 +44.06262*T

Exss BGK A1A2

Powr 1

GXss 6265.4

Exss BGK A1A2

Powr 2

GXss 39546.5

Exss BGK A0A3

Powr 0

GXss -134482 +26.8*T

Exss BGK A0A3

Powr 1

GXss 14347

Exss BGK A0A3

Powr 2

GXss -1674

Exss BGH A0A1A3 A0

GXss 108335.746

Exss BGH A0A1A3 A1

GX_{ss} 44972.2014

Ex_{ss} BGH A0A1A3 A3

GX_{ss} 107739.995

Ex_{ss} BGK A1A4

Powr 0

GX_{ss} -255852.17 +21.87411*T

Ex_{ss} BGK A1A4

Powr 1

GX_{ss} 25025.35 -2.00203*T

Ex_{ss} BGK A1A4

Powr 2

GX_{ss} 83940.65 -6.71526*T

Ex_{ss} BGK A0A4

Powr 0

GX_{ss} -302969.81 +35.437*T

Ex_{ss} BGK A0A4

Powr 1

GX_{ss} -227621.89 +69.09*T

Ex_{ss} BGK A0A4

Powr 2

GX_{ss} 57879.33

Ex_{ss} BGK A0A4

Powr 3

GX_{ss} 53127.73

Ex_{ss} BGK A2A4

Powr 0

GX_{ss} -368.55

Ex_{ss} BGK A2A4

Powr 1

GX_{ss} 2838.63

Ex_{ss} BGH A0A1A4 A0

GX_{ss}

Ex_{ss} BGH A0A1A4 A1

GXss

Exss BGH A0A1A4 A4

GXss -220000

Exss BGK A3A4

Powr 0

GXss -365.81

Exss BGK A3A4

Powr 1

GXss -3030.23

Exss BGK A3A4

Powr 2

GXss 1549.08

Exss BGK A2A3

Powr 0

GXss -20224.86

Exss BGK A2A3

Powr 1

GXss 13469.9

Exss BGH A1A2A3 A1

GXss 162696

Exss BGK A1A3

Powr 0

GXss -119216.9 +16.11445*T

Exss BGK A1A3

Powr 1

GXss 47614.7 -12.17363*T

Exss BGH A1A3A4 A3

GXss -170909.9

Exss BGK A0A3

Powr 3

GXss -43361

Exss BGK A0A1

Powr 1

GXss -3526.99 +0.3527*T

SolE Liqu -----

SolB hcp 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0.28

Date Created: 43907.6019672454 Modified: 44518.5370855093 2020.03.17 2021.11.18

Name hcpsoln

Desc hcp_A3

SubL A 4

Spec A0 0 Si Si

Spec A1 0 Ti Ti

Spec A2 0 V V

Spec A3 0 Cr Cr

SubL B 2

Site 0.5

Spec B0 0 Va Va

Spec B1 0 B B

EndM 0 A0B0 Si1

Amnt 1 0.5

Name Si//Va

CpXp Si#HCP_A3

EndM 0 A1B0 Ti

Amnt 1 0.5

Name Ti//Va

CpXp Ti#HCP_A3

EndM 0 A1B1 TiB0.5

Amnt 1 0.5

Name Ti//B

CpXp Ti#HCP_A3 +0.5*B#BETA_RHOMBO -50000*#A

EndM 0 A2B0 V

Amnt 1 0.5

Name V//Va

CpXp V#HCP_A3

EndM 0 A3B0 Cr

Amnt 1 0.5

Name Cr//Va

Magn -2.46 -1109

CpXp Cr#BCC_A2 +4438*#A

Exss BGK A0A1B0

Powr 0

GXss -237432.47 +55.64938*T

Exss BGK A1B0B1

Powr 0

GXss -5071.6

Exss BGK A1A2B0

Powr 0

GXss 13233

Exss BGK A1A3B0

Powr 0

GXss 23900

Exss BGK A2A3B0

Powr 0

GXss 5000

SolE hcp -----

SolB TiB 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43914.4505491667 Modified: 44379.3871917361 2020.03.24 2021.07.02

Name TiB

Desc TiB

SubL A 2

Spec A0 0 Ti Ti

Spec A1 0 V V

SubL B 3

Spec B0 0 B B

Spec B1 0 Ti Ti

Spec B2 0 V V

EndM 0 A0B0 TiB

Amnt 1 1

Name Ti//B

CpXp #TiB_Ti_B

EndM 0 A0B1 Ti2

Amnt 1 1

Name Ti//Ti

CpXp 2*Ti#HCP_A3 +40000*#A

EndM 0 A1B0 VB

Amnt 1 1

Name V//B

CpXp V#BCC_A2 +B#BETA_RHOMBO -60000*#A

EndM 0 A1B2 V2

Amnt 1 1

Name V//V

CpXp 2*V#BCC_A2 +30000*#A

EndM 0 A0B2 VTi

Amnt 1 1

Name Ti//V

CpXp V#BCC_A2 +Ti#HCP_A3 +90000*#A

EndM 0 A1B1 VTi

Amnt 1 1

Name V//Ti

CpXp V#BCC_A2 +Ti#HCP_A3 +75000*#A

Exss BGK A0B0B1

Powr 0

GXss -35924.76 +24*T

Exss BGK A0A1B0

Powr 0

GXss -255209

Exss BGK A0A1B0

Powr 1

GXss -75347

SolE TiB -----

SolB TiB2 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43914.5162284259 Modified: 44379.3832139931 2020.03.24 2021.07.02

Name TiB2

Desc TiB2

SubL A 2

Spec A0 0 B B

Spec A1 0 Ti Ti

SubL B 2

Site 2

Spec B0 0 B B

Spec B1 0 Ti Ti

EndM 0 A0B0 B3

Amnt 1 2

Name B//B

CpXp 3*B#BETA_RHOMBO +100000*#A

EndM 0 A0B1 Ti2B

Amnt 1 2

Name B//Ti

CpXp B#BETA_RHOMBO +2*Ti#HCP_A3

EndM 0 A1B0 TiB2

Amnt 1 2

Name Ti//B

CpXp #TiB2_Ti_B

EndM 0 A1B1 Ti3

Amnt 1 2

Name Ti//Ti

CpXp 3*Ti#HCP_A3 +18000*#A

Exss BGK A0B0B1

Powr 0

GXss -10273.55 +10*T

Exss BGK A1B0B1

Powr 0

GXss -10273.55 +10*T

Exss BGK A0A1B0

Powr 0

GXss -103672.21 +30*T

Exss BGK A0A1B1

Powr 0

GXss -103672.21 +30*T

SolE TiB2 -----

SolB TiSi2 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43916.7001147685 Modified: 43925.6433656134 2020.03.26 2020.04.04

Name TiSi2

Desc TiSi2

SubL A 2

Spec A0 0 Ti Ti

Spec A1 0 V V

SubL B 1

Site 2

Spec B0 0 Si Si

EndM 0 A0B0 TiSi2

Amnt 1 2

Name Ti//Si

CpXp Ti#HCP_A3 +2*Si#DIAMOND_A4 -156558.39*#A

EndM 0 A1B0 VSi2

Amnt 1 2

Name V//Si

CpXp V#BCC_A2 +2*Si#DIAMOND_A4 -132069*#A +#TiSi2_V_Si

SolE TiSi2 -----

SolB MSi 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43916.7041183796 Modified: 43994.4037925463 2020.03.26 2020.06.12

Name TiSi

Desc (V,Ti)Si

SubL A 2

Spec A0 0 Ti Ti

Spec A1 0 V V

SubL B 1

Spec B0 0 Si Si

EndM 0 A0B0 TiSi

Amnt 1 1

Name Ti//Si

CpXp Si#DIAMOND_A4 +Ti#HCP_A3 -136964.86*#A

EndM 0 A1B0 VSi

Amnt 1 1

Name V//Si

CpXp V#BCC_A2 +Si#DIAMOND_A4 -88000*#A

SolE MSi -----

SolB Si4Ti5 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43916.7069619213 Modified: 43925.6433656134 2020.03.26 2020.04.04

Name Ti5Si4soln

Desc Ti5Si4

SubL A 2

Site 5

Spec A0 0 Ti Ti

Spec A1 0 V V

SubL B 1

Site 4

Spec B0 0 Si Si

EndM 0 A0B0 Ti5Si4

Amnt 5 4

Name Ti//Si

CpXp 5*Ti#HCP_A3 +4*Si#DIAMOND_A4 -657481.68*#A

EndM 0 A1B0 V5Si4

Amnt 5 4

Name V//Si

CpXp 5*V#BCC_A2 +4*Si#DIAMOND_A4 -380000*#A

SolE Si4Ti5 -----

SolB Ti3Si 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43917.3521422569 Modified: 44043.2823494907 2020.03.27 2020.07.31

Name Ti3Si

Desc Ti3Si

SubL A 2

Site 3

Spec A0 0 Ti Ti

Spec A1 0 V V

SubL B 1

Spec B0 0 Si Si

EndM 0 A0B0 Ti3Si

Amnt 3 1

Name Ti//Si

CpXp 3*Ti#HCP_A3 +Si#DIAMOND_A4 -200000*#A -3.19924*#B

EndM 0 A1B0 V3Si

Amnt 3 1

Name V//Si

CpXp 3*V#BCC_A2 +Si#DIAMOND_A4 -133000*#A

SolE Ti3Si -----

SolB VSi2 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43917.3553290857 Modified: 43925.6433656134 2020.03.27 2020.04.04

Name VSi2

Desc VSi2

SubL A 2

Site 0.333333

Spec A0 0 Ti Ti

Spec A1 0 V V

SubL B 1

Site 0.666667

Spec B0 0 Si Si

EndM 0 A1B0 V0.333333Si0.666667

Amnt 0.333333 0.666667

Name V//Si

CpXp #VSi2_V_Si -54102.8*#A

EndM 0 A0B0 Ti0.333333Si0.666667

Amnt 0.333333 0.666667

Name Ti//Si

CpXp 0.333333*Ti#HCP_A3 +0.666667*Si#DIAMOND_A4 -51562*#A

SolE VSi2 -----

SolB V6Si5 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43917.3587294097 Modified: 44042.6150969560 2020.03.27 2020.07.30

Name V5Si5

Desc (V,Cr)6Si5

SubL A 3

Site 0.545455

Spec A0 0 Ti Ti

Spec A1 0 V V

Spec A2 0 Cr Cr

SubL B 1

Site 0.454545

Spec B0 0 Si Si

EndM 0 A1B0 V0.545455Si0.454545

Amnt 0.545455 0.454545

Name V//Si

CpXp 0.545455*V#BCC_A2 +0.454545*Si#DIAMOND_A4 -52763.8*#A +#V6Si5_V_Si

EndM 0 A0B0 Ti0.545455Si0.454545

Amnt 0.545455 0.454545

Name Ti//Si

CpXp 0.545455*Ti#HCP_A3 +0.454545*Si#DIAMOND_A4 -50030*#A

EndM 0 A2B0 Cr0.545455Si0.454545

Amnt 0.545455 0.454545

Name Cr//Si

CpXp 0.545455*Cr#BCC_A2 +0.454545*Si#DIAMOND_A4 -27979*#A

Exss BGK A0A1B0

Powr 0

GXss -35010

Exss BGK A1A2B0

Powr 0

GXss -11708 +2.4141*T

Exss BGK A1A2B0

Powr 1

GXss 3448

SolE V6Si5 -----

SolB V5Si3 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43917.4022002662 Modified: 43925.6433656134 2020.03.27 2020.04.04

Name V5Si3

Desc V5Si3

SubL A 2

Site 0.625

Spec A0 0 Ti Ti

Spec A1 0 V V

SubL B 1

Site 0.375

Spec B0 0 Si Si

EndM 0 A1B0 V0.625Si0.375

Amnt 0.625 0.375

Name V//Si

CpXp 0.625*V#BCC_A2 +0.375*Si#DIAMOND_A4 -55417.1*#A +#V5Si3_V_Si

EndM 0 A0B0 Ti0.625Si0.375

Amnt 0.625 0.375

Name Ti//Si

CpXp 0.625*Ti#HCP_A3 +0.375*Si#DIAMOND_A4 -52715*#A

Exss BGK A0A1B0

Powr 0

GXss -37091

SolE V5Si3 -----

SolB Tau 12 3 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43917.4310490278 Modified: 43925.6433656134 2020.03.27 2020.04.04

Name Tausoln

Desc Tau

SubL A 2

Spec A0 0 Ti Ti

Spec A1 0 V V

SubL B 2

Spec B0 0 Ti Ti

Spec B1 0 V V

SubL C 1

Site 2

Spec C0 0 Si Si

EndM 0 A0B1C0 VTiSi2

Amnt 1 1 2

Name Ti//V//Si

CpXp Ti#HCP_A3 +V#BCC_A2 +2*Si#DIAMOND_A4 -252198*#A

EndM 0 A1B0C0 VTiSi2

Amnt 1 1 2

Name V//Ti//Si

CpXp Ti#HCP_A3 +V#BCC_A2 +2*Si#DIAMOND_A4

EndM 0 A0B0C0 Ti2Si2

Amnt 1 1 2

Name Ti//Ti//Si

CpXp 2*Ti#HCP_A3 +2*Si#DIAMOND_A4 -260143*#A

EndM 0 A1B1C0 V2Si2

Amnt 1 1 2

Name V//V//Si

CpXp 2*V#BCC_A2 +2*Si#DIAMOND_A4 -162102*#A

Exss BGK A0A1B1C0

Powr 0

GXss -50000

SolE Tau -----

SolB Ti5Si3 12 4 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43920.4976615162 Modified: 44032.3303817824 2020.03.30 2020.07.20

Name TEST

Desc Ti5Si3

SubL A 3

Site 2

Spec A0 0 Si Si

Spec A1 0 Ti Ti

Spec A2 0 V V

SubL B 2

Site 3

Spec B0 0 Si Si

Spec B1 0 Ti Ti

SubL C 2

Site 3

Spec C0 0 Ti Ti

Spec C1 0 V V

SubL D 1

Spec D0 0 Va Va

EndM 0 A0B0C0D0 Ti3Si5

Amnt 2 3 3 1

Name Si//Si//Ti//Va

CpXp 3*Ti#HCP_A3 +5*Si#DIAMOND_A4 -206191.45*#A +#Ti5Si3_Si_Si_Ti_Va

EndM 0 A1B0C0D0 Ti5Si3

Amnt 2 3 3 1

Name Ti//Si//Ti//Va

CpXp 5*Ti#HCP_A3 +3*Si#DIAMOND_A4 -583564.31*#A +#Ti5Si3_Ti_Si_Ti_Va

EndM 0 A0B1C0D0 Ti6Si2

Amnt 2 3 3 1

Name Si//Ti//Ti//Va

CpXp 6*Ti#HCP_A3 +2*Si#DIAMOND_A4 +417372.85*#A +#Ti5Si3_Si_Ti_Ti_Va

EndM 0 A1B1C0D0 Ti8

Amnt 2 3 3 1

Name Ti//Ti//Ti//Va

CpXp 8*Ti#HCP_A3 +40000*#A +#Ti5Si3_Ti_Ti_Ti_Va

EndM 0 A0B0C1D0 V3Si5

Amnt 2 3 3 1

Name Si//Si//V//Va

CpXp 5*Si#DIAMOND_A4 +3*V#BCC_A2 +214372*#A

EndM 0 A2B0C0D0 V2Ti3Si3

Amnt 2 3 3 1

Name V//Si//Ti//Va

CpXp 2*V#BCC_A2 +3*Si#DIAMOND_A4 +3*Ti#HCP_A3 -564736*#A

EndM 0 A2B0C1D0 V5Si3

Amnt 2 3 3 1

Name V//Si//V//Va

CpXp 5*V#BCC_A2 +3*Si#DIAMOND_A4 -236997*#A

EndM 0 A1B0C1D0 V3Ti2Si3

Amnt 2 3 3 1

Name Ti//Si//V//Va

CpXp 2*Ti#HCP_A3 +3*V#BCC_A2 +3*Si#DIAMOND_A4 -306408*#A

EndM 0 A0B1C1D0 V3Ti3Si2

Amnt 2 3 3 1

Name Si//Ti//V//Va

CpXp 2*Si#DIAMOND_A4 +3*Ti#HCP_A3 +3*V#BCC_A2 +13048*#A

EndM 0 A1B1C1D0 V3Ti5

Amnt 2 3 3 1

Name Ti//Ti//V//Va

CpXp 5*Ti#HCP_A3 +3*V#BCC_A2 +215461*#A

EndM 0 A2B1C0D0 V2Ti6

Amnt 2 3 3 1

Name V//Ti//Ti//Va

CpXp $2*V\#BCC_A2 + 6*Ti\#HCP_A3 + 132158* \#A$

EndM 0 A2B1C1D0 V5Ti3

Amnt 2 3 3 1

Name V//Ti//V//Va

CpXp $5*V\#BCC_A2 + 3*Ti\#HCP_A3 + 121768* \#A$

Exss BGK A0A1B0C0D0

Powr 0

GXss $-500000 + 40*T$

Exss BGK A0A1B1C0D0

Powr 0

GXss $-500000 + 40*T$

Exss BGK A0B0B1C0D0

Powr 0

GXss $43024.29 - 3.44194*T$

Exss BGK A1B0B1C0D0

Powr 0

GXss $43024.29 - 3.44194*T$

Exss BGK A0A2B0C0D0

Powr 0

GXss -103571

Exss BGK A1B0C0C1D0

Powr 0

GXss -201844

Exss BGK A1A2B0C0D0

Powr 0

GXss -15318

Exss BGK A2B0C0C1D0

Powr 0

GXss -136526

Exss BGK A2B0B1C0D0

Powr 0

GXss 35152.62

SolE Ti5Si3 -----

SolB VBal 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43925.9935040857 Modified: 44384.5721633449 2020.04.04 2021.07.07

Name VB

Desc VB_alpha

SubL A 3

Site 0.5

Spec A0 0 V V

Spec A1 0 Ti Ti

Spec A2 0 Va

SubL B 2

Site 0.5

Spec B0 0 B B

Spec B1 0 Va Va

EndM 0 A0B0 V0.5B0.5

Amnt 0.5 0.5

Name V//B

CpXp 0.5*V#BCC_A2 +0.5*B#BETA_RHOMBO +#VBal_V_B

EndM 0 A1B0 Ti0.5B0.5

Amnt 0.5 0.5

Name Ti//B

CpXp 0.5*Ti#HCP_A3 +0.5*B#BETA_RHOMBO -50000*#A

EndM 0 A2B0 B0.5

Amnt 0.5 0.5

Name Va//B

CpXp 0.5*B#BETA_RHOMBO +28579*#A

EndM 0 A0B1 V0.5

Amnt 0.5 0.5

Name V//Va

CpXp 0.5*V#BCC_A2 +88805*#A

EndM 0 A1B1 Ti0.5

Amnt 0.5 0.5

Name Ti//Va

CpXp 0.5*Ti#HCP_A3 +25000*#A

EndM 0 A2B1 Va

Amnt 0.5 0.5

Name Va//Va

CpXp -4108.4*#B

Exss BGK A0A1B0

Powr 0

GXss -195770 +17*T

Exss BGK A0A1B0

Powr 1

GXss -5000

Exss BGK A0B0B1

Powr 0

GXss -90000

SolE VBal -----

SolB MB2 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43927.3706254977 Modified: 44384.5761629398 2020.04.06 2021.07.07

Name VB2

Desc (Ti,V)B2

SubL A 3

Spec A0 0 B B

Spec A1 0 V V

Spec A2 0 Ti Ti

SubL B 3

Site 2

Spec B0 0 B B

Spec B1 0 V V

Spec B2 0 Ti Ti

EndM 0 A0B0 B3

Amnt 1 2

Name B//B

CpXp 3*B#BETA_RHOMBO +79628*#A

EndM 0 A0B1 B1V2

Amnt 1 2

Name B//V

CpXp B#BETA_RHOMBO +2*V#BCC_A2 -29580*#A

EndM 0 A1B0 V1B2

Amnt 1 2

Name V//B

CpXp V#BCC_A2 +2*B#BETA_RHOMBO -138325*#A -12.281*#B

EndM 0 A1B1 V3

Amnt 1 2

Name V//V

CpXp 3*V#BCC_A2 +165000*#A

EndM 0 A0B2 Ti2B

Amnt 1 2

Name B//Ti

CpXp 2*Ti#HCP_A3 +B#BETA_RHOMBO

EndM 0 A2B2 Ti3

Amnt 1 2

Name Ti//Ti

CpXp 3*Ti#HCP_A3 +18000*#A

EndM 0 A2B0 TiB2

Amnt 1 2

Name Ti//B

CpXp #TiB2_Ti_B -31600*#A

EndM 0 A2B1 V2Ti

Amnt 1 2

Name Ti//V

CpXp Ti#HCP_A3 +2*V#BCC_A2 +65000*#A

EndM 0 A1B2 VTi2

Amnt 1 2

Name V//Ti

CpXp V#BCC_A2 +2*Ti#HCP_A3 +65000*#A

Exss BGK A0B0B2

Powr 0

GXss 98091

Exss BGK A2B0B2

Powr 0

GXss 98091

Exss BGK A0A2B0

Powr 0

GXss -103672.21 +30*T

Exss BGK A0A2B2

Powr 0

GXss -103672.21 +30*T

Exss BGK A0A1B0

Powr 0

GXss -103672.21 +30*T

Exss BGK A0A1B1

Powr 0

GXss -103672.21 +30*T

Exss BGK A1A2B0

Powr 0

GXss 246400 -236*T +0.0538*T^2

Exss BGK A1A2B0

Powr 1

GXss -81315 +34.26*T

SolE MB2 -----

SolB VBbe 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43927.4983325463 Modified: 44379.3251115509 2020.04.06 2021.07.02

Name V3B2

Desc VB_beta

SubL A 3

Site 0.5

Spec A0 0 V V

Spec A1 0 Ti Ti

Spec A2 0 Va Va

SubL B 3

Site 0.5

Spec B0 0 B B

Spec B1 0 Ti Ti

Spec B2 0 Va Va

EndM 0 A0B0 V0.5B0.5

Amnt 0.5 0.5

Name V//B

CpXp 0.5*V#BCC_A2 +0.5*B#BETA_RHOMBO -55317*#A -0.947*#B

EndM 0 A1B0 Ti0.5B0.5

Amnt 0.5 0.5

Name Ti//B

CpXp 0.5*Ti#HCP_A3 +0.5*B#BETA_RHOMBO +#VBbe_Ti_B

EndM 0 A2B0 B0.5

Amnt 0.5 0.5

Name Va//B

CpXp 0.5*B#BETA_RHOMBO +11000*#A

EndM 0 A0B1 V0.5Ti0.5

Amnt 0.5 0.5

Name V//Ti

CpXp 0.5*V#BCC_A2 +0.5*Ti#HCP_A3 +10000*#A

EndM 0 A1B1 Ti

Amnt 0.5 0.5

Name Ti//Ti

CpXp Ti#HCP_A3 +35000*#A

EndM 0 A2B1 Ti0.5

Amnt 0.5 0.5

Name Va//Ti

CpXp 0.5*Ti#HCP_A3 +53000*#A

EndM 0 A0B2 V0.5

Amnt 0.5 0.5

Name V//Va

CpXp 0.5*V#BCC_A2 +24000*#A

EndM 0 A1B2 Ti0.5

Amnt 0.5 0.5

Name Ti//Va

CpXp 0.5*Ti#HCP_A3 +53000*#A

EndM 0 A2B2 Va

Amnt 0.5 0.5

Name Va//Va

CpXp -15*#B

Exss BGK A0A1B0

Powr 0

GXss -53000 +9.7*T

Exss BGK A0A1B0

Powr 1

GXss -59500 +20*T

Exss BGK A0A1B0

Powr 2

GXss -16500

Exss BGK A0B0B2

Powr 0

GXss 3000

SolE VBbe -----

SolB La14 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43941.4134777315 Modified: 43964.3320777199 2020.04.20 2020.05.13

Name Cr2Ti_gamma

Desc Cr2Ti_gamma

Desc

Desc Laves_C14

SubL A 2

Site 2

Spec A0 0 Cr Cr

Spec A1 0 Ti Ti

SubL B 2

Spec B0 0 Cr Cr

Spec B1 0 Ti Ti

EndM 0 A0B0 Cr3

Amnt 2 1

Name Cr//Cr

CpXp 3*Cr#BCC_A2 +15000*#A

EndM 0 A0B1 Cr2Ti

Amnt 2 1

Name Cr//Ti

CpXp 2*Cr#BCC_A2 +Ti#HCP_A3 -26611.83*#A -5.31422*#B

EndM 0 A1B0 CrTi2

Amnt 2 1

Name Ti//Cr

CpXp Cr#BCC_A2 +2*Ti#HCP_A3 +56611.83*#A +5.31422*#B

EndM 0 A1B1 Ti3

Amnt 2 1

Name Ti//Ti

CpXp 3*Ti#HCP_A3 +15000*#A

Exss BGK A0B0B1

Powr 0

GXss 60000

Exss BGK A1B0B1

Powr 0

GXss 60000

Exss BGK A0A1B0

Powr 0

GXss 50000

Exss BGK A0A1B1

Powr 0

GXss 50000

SolE La14 -----

SolB La36 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43941.4649971296 Modified: 43941.5376923495 2020.04.20 2020.04.20

Name Cr2Ti_beta

Desc Cr2Ti_beta

Desc

Desc Laves_C36

SubL A 3

Site 2

Spec A0 0 Cr Cr

Spec A1 0 Ti Ti

Spec A2 0 V V

SubL B 3

Spec B0 0 Cr Cr

Spec B1 0 Ti Ti

Spec B2 0 V V

EndM 0 A0B0 Cr3

Amnt 2 1

Name Cr//Cr

CpXp 3*Cr#BCC_A2 +15000*#A

EndM 0 A0B1 Cr2Ti

Amnt 2 1

Name Cr//Ti

CpXp 2*Cr#BCC_A2 +Ti#HCP_A3 -28472.77*#A -6.51846*#B

EndM 0 A1B0 CrTi2

Amnt 2 1

Name Ti//Cr

CpXp Cr#BCC_A2 +2*Ti#HCP_A3 +58472.77*#A +6.51846*#B

EndM 0 A0B2 Cr2V

Amnt 2 1

Name Cr//V

CpXp 2*Cr#BCC_A2 +V#BCC_A2 +4378*#A -14*#B

EndM 0 A2B0 CrV2

Amnt 2 1

Name V//Cr

CpXp Cr#BCC_A2 +2*V#BCC_A2 +25622*#A +14*#B

EndM 0 A1B2 VTi2

Amnt 2 1

Name Ti//V

CpXp 2*Ti#HCP_A3 +V#BCC_A2 +4378*#A -14*#B

EndM 0 A2B1 V2Ti

Amnt 2 1

Name V//Ti

CpXp 2*V#BCC_A2 +Ti#HCP_A3 +25622*#A +14*#B

EndM 0 A1B1 Ti3

Amnt 2 1

Name Ti//Ti

CpXp 3*Ti#HCP_A3 +15000*#A

EndM 0 A2B2 V3

Amnt 2 1

Name V//V

CpXp 3*V#BCC_A2 +15000*#A

Exss BGK A0B0B1

Powr 0

GXss 60000

Exss BGK A1B0B1

Powr 0

GXss 60000

Exss BGK A0A1B0

Powr 0

GXss 50000

Exss BGK A0A1B1

Powr 0

GXss 50000

Exss BGK A2B0B1

Powr 0

GXss 22514 -18*T

Exss BGK A0A1B2

Powr 0

GXss 22514 -18*T

Exss BGK A0A2B0

Powr 0

GXss 26406 -22*T

Exss BGK A0A2B1

Powr 0

GXss 26406 -22*T

Exss BGK A0A2B2

Powr 0

GXss 26406 -22*T

Exss BGK A0B0B2

Powr 0

GXss 26406 -22*T

Exss BGK A1B0B2

Powr 0

GXss 26406 -22*T

Exss BGK A2B0B2

Powr 0

GXss 26406 -22*T

Exss BGK A1A2B0

Powr 0

GXss 5000

Exss BGK A1A2B1

Powr 0

GXss 5000

Exss BGK A1A2B2

Powr 0

GXss 5000

Exss BGK A1B1B2

Powr 0

GXss 5000

Exss BGK A0B1B2

Powr 0

GXss 5000

Exss BGK A2B1B2

Powr 0

GXss 5000

SolE La36 -----

SolB La15 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43941.4865219329 Modified: 43941.5380621181 2020.04.20 2020.04.20

Name La_C15soln

Desc Cr2Ti_alpha

Desc

Desc Laves_C15

SubL A 3

Site 2

Spec A0 0 Cr Cr

Spec A1 0 Ti Ti

Spec A2 0 V V

SubL B 3

Spec B0 0 Cr Cr

Spec B1 0 Ti Ti

Spec B2 0 V V

EndM 0 A0B0 Cr3

Amnt 2 1

Name Cr//Cr

CpXp 3*Cr#BCC_A2 +15000*#A

EndM 0 A0B1 Cr2Ti

Amnt 2 1

Name Cr//Ti

CpXp 2*Cr#BCC_A2 +Ti#HCP_A3 -29567.59*#A -7.55767*#B

EndM 0 A1B0 CrTi2

Amnt 2 1

Name Ti//Cr

CpXp Cr#BCC_A2 +2*Ti#HCP_A3 +59567.59*#A +7.55767*#B

EndM 0 A0B2 Cr2V

Amnt 2 1

Name Cr//V

CpXp 2*Cr#BCC_A2 +V#BCC_A2 +4378*#A -14*#B

EndM 0 A2B0 CrV2

Amnt 2 1

Name V//Cr

CpXp Cr#BCC_A2 +2*V#BCC_A2 +25622*#A +14*#B

EndM 0 A1B2 VTi2

Amnt 2 1

Name Ti//V

CpXp V#BCC_A2 +2*Ti#HCP_A3 +4378*#A -14*#B

EndM 0 A2B1 V2Ti

Amnt 2 1

Name V//Ti

CpXp 2*V#BCC_A2 +Ti#HCP_A3 +25622*#A +14*#B

EndM 0 A1B1 Ti3

Amnt 2 1

Name Ti//Ti

CpXp 3*Ti#HCP_A3 +15000*#A

EndM 0 A2B2 V3

Amnt 2 1

Name V//V

CpXp 3*V#BCC_A2 +15000*#A

Exss BGK A0B0B1

Powr 0

GXss 50000

Exss BGK A1B0B1

Powr 0

GXss 50000

Exss BGK A0A1B0

Powr 0

GXss 21340.62 +13.54203*T

Exss BGK A0A1B1

Powr 0

GXss 21340.62 +13.54203*T

Exss BGK A2B0B1

Powr 0

GXss 22514 -18*T

Exss BGK A0A1B2

Powr 0

GXss 22514 -18*T

Exss BGK A0A2B0

Powr 0

GXss 26406 -22*T

Exss BGK A0A2B1

Powr 0

GXss 26406 -22*T

Exss BGK A0A2B2

Powr 0

GXss 26406 -22*T

Exss BGK A0B0B2

Powr 0

GXss 26406 -22*T

Exss BGK A1B0B2

Powr 0

GXss 26406 -22*T

Exss BGK A2B0B2

Powr 0

GXss 26406 -22*T

Exss BGK A1A2B0

Powr 0

GXss 5000

Exss BGK A1A2B1

Powr 0

GXss 5000

Exss BGK A1A2B2

Powr 0

GXss 5000

Exss BGK A0B1B2

Powr 0

GXss 5000

Exss BGK A1B1B2

Powr 0

GXss 5000

Exss BGK A2B1B2

Powr 0

GXss 5000

SolE La15 -----

SolB Cr2B 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43941.6104812616 Modified: 44043.4030625579 2020.04.20 2020.07.31

Name Cr2B

Desc Cr2B

Desc

Desc Orthorhombic

SubL A 1

Site 0.667

Spec A0 0 Cr Cr

SubL B 1

Site 0.333

Spec B0 0 B B

EndM 0 A0B0 Cr0.667B0.333

Amnt 0.667 0.333

Name Cr//B

CpXp 0.667*Cr#BCC_A2 +0.333*B#BETA_RHOMBO -30848*#A -1.48*#B

SolE Cr2B -----

SolB Cr3B4 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43941.6120775463 Modified: 43941.6142362847 2020.04.20 2020.04.20

Name Cr3B4

Desc Cr3B4

SubL A 1

Site 0.429

Spec A0 0 Cr Cr

SubL B 1

Site 0.571

Spec B0 0 B B

EndM 0 A0B0 Cr0.429B0.571

Amnt 0.429 0.571

Name Cr//B

CpXp 0.429*Cr#BCC_A2 +0.571*B#BETA_RHOMBO -40515.9*#A -3.91*#B

SolE Cr3B4 -----

SolB M3Si 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43941.6141275579 Modified: 44053.4728037269 2020.04.20 2020.08.10

Name Cr3Si

Desc (V,Cr)3Si

SubL A 3

Site 3

Spec A0 0 Cr Cr

Spec A1 0 Si Si

Spec A2 0 V V

SubL B 3

Spec B0 0 Cr Cr

Spec B1 0 Si Si

Spec B2 0 V V

EndM 0 A0B0 Cr4

Amnt 3 1

Name Cr//Cr

CpXp 4*Cr#BCC_A2 +20000*#A -10*#B

EndM 0 A1B0 CrSi3

Amnt 3 1

Name Si//Cr

CpXp Cr#BCC_A2 +3*Si#DIAMOND_A4 +233507.47*#A +74.15051*#B

EndM 0 A0B1 Cr3Si

Amnt 3 1

Name Cr//Si

CpXp 3*Cr#BCC_A2 +Si#DIAMOND_A4 -126369.35*#A -4.15051*#B

EndM 0 A1B1 Si4

Amnt 3 1

Name Si//Si

CpXp 4*Si#DIAMOND_A4 +208000*#A +80*#B

EndM 0 A1B2 VSi3

Amnt 3 1

Name Si//V

CpXp 4*#M3Si_Si_V

EndM 0 A2B1 V3Si

Amnt 3 1

Name V//Si

CpXp 4*#M3Si_V_Si

EndM 0 A2B2 V4

Amnt 3 1

Name V//V

CpXp 4*V#BCC_A2 +20000*#A

EndM 0 A2B0 CrV3

Amnt 3 1

Name V//Cr

CpXp #Zero

EndM 0 A0B2 Cr3V

Amnt 3 1

Name Cr//V

CpXp #Zero

Exss BGK A0A1B0

Powr 0

GXss -107840.95

Exss BGK A0A1B1

Powr 0

GXss -107840.95

Exss BGK A0B0B1

Powr 0

GXss -13020.93

Exss BGK A1B0B1

Powr 0

GXss -13020.93

Exss BGK A1A2B1

Powr 0

GXss -155633.6

Exss BGK A1A2B2

Powr 0

GXss -155633.6

Exss BGK A1B1B2

Powr 0

GXss 64172.4 -27.65948*T

Exss BGK A2B1B2

Powr 0

GXss 64172.4 -27.65948*T

SolE M3Si -----

SolB CrB 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43941.6186501157 Modified: 43941.6202304282 2020.04.20 2020.04.20

Name CrB

Desc CrB

SubL A 1

Site 0.5

Spec A0 0 Cr Cr

SubL B 1

Site 0.5

Spec B0 0 B B

EndM 0 A0B0 Cr0.5B0.5

Amnt 0.5 0.5

Name Cr//B

CpXp 0.5*Cr#BCC_A2 +0.5*B#BETA_RHOMBO -40992.1*#A -3.65*#B

SolE CrB -----

SolB CrB2 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43941.6217921528 Modified: 43941.6425160880 2020.04.20 2020.04.20

Name CrB2soln

Desc CrB2

SubL A 1

Site 0.333

Spec A0 0 Cr Cr

SubL B 1

Site 0.667

Spec B0 0 B B

EndM 0 A0B0 Cr0.333B0.667

Amnt 0.333 0.667

Name Cr//B

CpXp 0.333*Cr#BCC_A2 +0.667*B#BETA_RHOMBO -39687*#A -4.184*#B

SolE CrB2 -----

SolB CrB4 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43941.6412040278 Modified: 43941.6425805671 2020.04.20 2020.04.20

Name CrB4

Desc CrB4

SubL A 1

Site 0.2

Spec A0 0 Cr Cr

SubL B 1

Site 0.8

Spec B0 0 B B

EndM 0 A0B0 Cr0.2B0.8

Amnt 0.2 0.8

Name Cr//B

CpXp 0.2*Cr#BCC_A2 +0.8*B#BETA_RHOMBO -24957*#A -3.14*#B

SolE CrB4 -----

SolB CrSi 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43941.6423522569 Modified: 43994.4036376389 2020.04.20 2020.06.12

Name CrSi

Desc (V,Cr)Si

SubL A 2

Spec A0 0 Cr Cr

Spec A1 0 V V

SubL B 1

Spec B0 0 Si Si

EndM 0 A0B0 CrSi

Amnt 1 1

Name Cr//Si

CpXp #CrSi_Cr_Si

EndM 0 A1B0 VSi

Amnt 1 1

Name V//Si

CpXp V#BCC_A2 +Si#DIAMOND_A4 +5000*#A

Exss BGK A0A1B0

Powr 0

GXss -89411

SolE CrSi -----

SolB MSi2 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43941.6463780208 Modified: 44043.4203919560 2020.04.20 2020.07.31

Name CrSi2

Desc (V,Cr)Si2

SubL A 3

Spec A0 0 Cr Cr

Spec A1 0 Si Si

Spec A2 0 V V

SubL B 2

Site 2

Spec B0 0 Cr Cr

Spec B1 0 Si Si

EndM 0 A0B0 Cr3

Amnt 1 2

Name Cr//Cr

CpXp 3*Cr#BCC_A2 +10000*#A +#B

EndM 0 A1B0 Cr2Si

Amnt 1 2

Name Si//Cr

CpXp 2*Cr#BCC_A2 +Si#DIAMOND_A4 +148569.93*#A +12.65342*#B

EndM 0 A0B1 CrSi2

Amnt 1 2

Name Cr//Si

CpXp #CrSi2_Cr_Si

EndM 0 A1B1 Si3

Amnt 1 2

Name Si//Si

CpXp 3*Si#DIAMOND_A4 +78860.26*#A +15.77206*#B

EndM 0 A2B1 VSi2

Amnt 1 2

Name V//Si

CpXp 3*#CrSi2_V_Si

EndM 0 A2B0 Cr2V

Amnt 1 2

Name V//Cr

CpXp #Zero

Exss BGK A0B0B1

Powr 0

GXss -35879.97 +7.17599*T

Exss BGK A1B0B1

Powr 0

GXss -35879.97 +7.17599*T

SolE MSi2 -----

SolB Cr5Si3 12 3 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43941.6615943981 Modified: 43994.4905364815 2020.04.20 2020.06.12

Name T1_Cr5Si3

Desc T1_Cr5Si3

Desc

Desc Cr5Si3_alpha

SubL A 1

Site 4

Spec A0 0 Cr Cr

SubL B 1

Spec B0 0 Cr Cr

SubL C 2

Site 3

Spec C0 0 B B

Spec C1 0 Si Si

EndM 0 A0B0C1 Cr5Si3

Amnt 4 1 3

Name Cr//Cr//Si

CpXp #Cr5Si3_Cr_Cr_Si

EndM 0 A0B0C0 Cr5B3

Amnt 4 1 3

Name Cr//Cr//B

CpXp 5*Cr#BCC_A2 +3*B#BETA_RHOMBO -259008*#A -18.056*#B

Exss BGK A0B0C0C1

Powr 0

GXss 211729.474 -79.7491792*T

SolE Cr5Si3 -----

SolB T2_C 12 3 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43941.6670850926 Modified: 44047.5185683912 2020.04.20 2020.08.04

Name T2_CrSiB

Desc T2_CrSiB

SubL A 1

Site 5

Spec A0 0 Cr Cr

SubL B 2

Site 2

Spec B0 0 B B

Spec B1 0 Si Si

SubL C 1

Spec C0 0 B B

EndM 0 A0B0C0 Cr5B3

Amnt 5 2 1

Name Cr//B//B

CpXp 5*Cr#BCC_A2 +3*B#BETA_RHOMBO -274008*#A -18.056*#B

EndM 0 A0B1C0 Cr5Si2B

Amnt 5 2 1

Name Cr//Si//B

CpXp 5*Cr#BCC_A2 +2*Si#DIAMOND_A4 +B#BETA_RHOMBO -292278.942*#A -
32.1377848*#B

Exss BGK A0B0B1C0

Powr 0

GXss 1.7734548 +0.709097775*T

SolE T2_C -----

SolB M11Si8 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43943.5312432523 Modified: 44042.6068478356 2020.04.22 2020.07.30

Name (Cr,V)11Si8

Desc (V,Cr)11Si8

SubL A 2

Site 11

Spec A0 0 Cr Cr

Spec A1 0 V V

SubL B 1

Site 8

Spec B0 0 Si Si

EndM 0 A0B0 Cr11Si8

Amnt 11 8

Name Cr//Si

CpXp 11*Cr#BCC_A2 +8*Si#DIAMOND_A4 -603138*#A -6.5627*#B

EndM 0 A1B0 V11Si8

Amnt 11 8

Name V//Si

CpXp 11*V#BCC_A2 +8*Si#DIAMOND_A4 -972949*#A -111.5627*#B

Exss BGK A0A1B0

Powr 0

GXss -208895 +30*T

Exss BGK A0A1B0

Powr 1

GXss -38571

SolE M11Si8 -----

SolB rhom 7 1 One-lattice R-K/Muggianu only

Stat Solid 0

Date Created: 43951.4492176968 Modified: 43964.3324967477 2020.04.30 2020.05.13

Name rhom

Desc B_beta_rhombo

SubL A 3

Spec A0 0 V V

Spec A1 0 B B

Spec A2 0 Ti Ti

EndM 0 A0 V

Amnt 1

Name V

CpXp V#BCC_A2 +5000*#A

EndM 0 A1 B

Amnt 1

Name B

CpXp B#BETA_RHOMBO

EndM 0 A2 Ti

Amnt 1

Name Ti

CpXp Ti#HCP_A3 +10000*#A

Exss BGK A0A1

Powr 0

GXss -27457

SolE rhom -----

SolB V3B2 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43965.3857661690 Modified: 44384.5122710764 2020.05.14 2021.07.07

Name TESTsoln

Desc V3B2

SubL A 3

Site 0.6

Spec A0 0 V V

Spec A1 0 Ti Ti

Spec A2 0 Va Va

SubL B 2

Site 0.4

Spec B0 0 B B

Spec B1 0 Va Va

EndM 0 A0B0 V0.6B0.4

Amnt 0.6 0.4

Name V//B

CpXp 0.6*V#BCC_A2 +0.4*B#BETA_RHOMBO -54479.445*#A +1.585*#B

EndM 0 A1B0 Ti0.6B0.4

Amnt 0.6 0.4

Name Ti//B

CpXp 0.6*Ti#HCP_A3 +0.4*B#BETA_RHOMBO -1000*#A

EndM 0 A2B0 B0.4

Amnt 0.6 0.4

Name Va//B

CpXp 0.4*B#BETA_RHOMBO +28579*#A

EndM 0 A0B1 V0.6

Amnt 0.6 0.4

Name V//Va

CpXp 0.6*V#BCC_A2 +71805*#A

EndM 0 A1B1 Ti0.6

Amnt 0.6 0.4

Name Ti//Va

CpXp 0.6*Ti#HCP_A3 +10000*#A

EndM 0 A2B1 Va

Amnt 0.6 0.4

Name Va//Va

CpXp -1108.4*#B

Exss BGK A0A1B0

Powr 0

GXss -169970 +17*T

Exss BGK A0A1B0

Powr 1

GXss -49500

Exss BGK A0B0B1

Powr 0

GXss -75000

SolE V3B2 -----

SolB V2B3 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43991.4057688079 Modified: 43991.4787529167 2020.06.09 2020.06.09

Name V2B3

Desc V2B3

SubL A 3

Site 0.4

Spec A0 0 V V

Spec A1 0 Va Va

Spec A2 0 Ti Ti

SubL B 2

Site 0.6

Spec B0 0 B B

Spec B1 0 Va Va

EndM 0 A0B0 V0.4B0.6

Amnt 0.4 0.6

Name V//B

CpXp $0.4 * V \# BCC_A2 + 0.6 * B \# BETA_RHOMBO - 48079.445 * \#A - 2 * \#B$

EndM 0 A0B1 V0.4

Amnt 0.4 0.6

Name V//Va

CpXp $0.4 * V \# BCC_A2 + 88805 * \#A$

EndM 0 A1B0 B0.6

Amnt 0.4 0.6

Name Va//B

CpXp $0.6 * B \# BETA_RHOMBO + 28579 * \#A$

EndM 0 A1B1 Va

Amnt 0.4 0.6

Name Va//Va

CpXp $-3108.4 * \#B$

EndM 0 A2B0 Ti0.4B0.6

Amnt 0.4 0.6

Name Ti//B

CpXp $0.4 * Ti \# HCP_A3 + 0.6 * B \# BETA_RHOMBO - 25000 * \#A$

EndM 0 A2B1 Ti0.4

Amnt 0.4 0.6

Name Ti//Va

CpXp 0.4*Ti#HCP_A3 +10000*#A

Exss BGK A0B0B1

Powr 0

GXss -75000

Exss BGK A0A2B0

Powr 0

GXss -109970 +17*T

SolE V2B3 -----

SolB V3B4 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43991.4749877662 Modified: 43991.4892361921 2020.06.09 2020.06.09

Name V3B4

Desc V3B4

SubL A 3

Site 0.43

Spec A0 0 V V

Spec A1 0 Ti Ti

Spec A2 0 Va Va

SubL B 2

Site 0.57

Spec B0 0 B B

Spec B1 0 Va Va

EndM 0 A0B0 V0.43B0.57

Amnt 0.43 0.57

Name V//B

CpXp 0.43*V#BCC_A2 +0.57*B#BETA_RHOMBO -50379.445*#A -2*#B

EndM 0 A0B1 V0.43

Amnt 0.43 0.57

Name V//Va

CpXp 0.43*V#BCC_A2 +88805*#A

EndM 0 A2B0 B0.57

Amnt 0.43 0.57

Name Va//B

CpXp 0.57*B#BETA_RHOMBO +28579*#A

EndM 0 A2B1 Va

Amnt 0.43 0.57

Name Va//Va

CpXp -3108.4*#B

EndM 0 A1B0 Ti0.43B0.57

Amnt 0.43 0.57

Name Ti//B

CpXp 0.43*Ti#HCP_A3 +0.57*B#BETA_RHOMBO -25000*#A

EndM 0 A1B1 Ti0.43

Amnt 0.43 0.57

Name Ti//Va

CpXp 0.43*Ti#HCP_A3 +10000*#A

Exss BGK A0B0B1

Powr 0

GXss -75000

SolE V3B4 -----

SolB V5B6 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43991.4896055440 Modified: 43991.4987649769 2020.06.09 2020.06.09

Name V5B6

Desc V5B6

SubL A 3

Site 0.4545

Spec A0 0 V V

Spec A1 0 Ti Ti

Spec A2 0 Va Va

SubL B 2

Site 0.5455

Spec B0 0 B B

Spec B1 0 Va Va

EndM 0 A0B0 V0.4545B0.5455

Amnt 0.4545 0.5455

Name V//B

CpXp 0.4545*V#BCC_A2 +0.5455*B#BETA_RHOMBO -52179.445*#A -2*#B

EndM 0 A0B1 V0.4545

Amnt 0.4545 0.5455

Name V//Va

CpXp 0.4545*V#BCC_A2 +88805*#A

EndM 0 A2B0 B0.5455

Amnt 0.4545 0.5455

Name Va//B

CpXp 0.5455*B#BETA_RHOMBO +28579*#A

EndM 0 A2B1 Va

Amnt 0.4545 0.5455

Name Va//Va

CpXp -3108.4*#B

EndM 0 A1B0 Ti0.4545B0.5455

Amnt 0.4545 0.5455

Name Ti//B

CpXp 0.4545*Ti#HCP_A3 +0.5455*B#BETA_RHOMBO -25000*#A

EndM 0 A1B1 Ti0.4545

Amnt 0.4545 0.5455

Name Ti//Va

CpXp 0.4545*Ti#HCP_A3 +10000*#A

SolE V5B6 -----

SolB M5Si3 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 43994.4911580093 Modified: 44061.5712522917 2020.06.12 2020.08.18

Name (V,Cr)5Si3

Desc (V,Cr)5Si3

SubL A 2

Site 5

Spec A0 0 Cr Cr

Spec A1 0 V V

SubL B 1

Site 3

Spec B0 0 Si Si

EndM 0 A0B0 Cr5Si3

Amnt 5 3

Name Cr//Si

CpXp #Cr5Si3_Cr_Cr_Si

EndM 0 A1B0 V5Si3

Amnt 5 3

Name V//Si

CpXp 8*#M5Si3_V_Si

SolE M5Si3 -----

SolB T2_4 12 3 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 44027.3095543866 Modified: 44028.3927024074 2020.07.15 2020.07.16

Name T2_4

Desc T2_4

SubL A 1

Site 0.625

Spec A0 0 V V

SubL B 2

Site 0.125

Spec B0 0 Si Si

Spec B1 0 B B

SubL C 2

Site 0.25

Spec C0 0 Si Si

Spec C1 0 B B

EndM 0 A0B0C0 V0.625Si0.375

Amnt 0.625 0.125 0.25

Name V//Si//Si

CpXp 0.625*V#BCC_A2 +0.375*Si#DIAMOND_A4 +243737*#A +#T2_V_Si

EndM 0 A0B1C1 V0.625B0.375

Amnt 0.625 0.125 0.25

Name V//B//B

CpXp 0.625*V#BCC_A2 +0.375*B#BETA_RHOMBO -34659*#A +#T2_V_B

EndM 0 A0B0C1 V0.625Si0.125B0.25

Amnt 0.625 0.125 0.25

Name V//Si//B

CpXp 0.625*V#BCC_A2 +0.125*Si#DIAMOND_A4 +0.25*B#BETA_RHOMBO -
58950*#A -5*#B

EndM 0 A0B1C0 V0.625Si0.25B0.125

Amnt 0.625 0.125 0.25

Name V//B//Si

CpXp 0.625*V#BCC_A2 +0.25*Si#DIAMOND_A4 +0.125*B#BETA_RHOMBO
+50000*#A

Exss BGK A0B0C0C1

Powr 0

GXss -154138 +49.6657*T

Exss BGK A0B1C0C1

Powr 0

GXss -154138 +49.6657*T

Exss BGK A0B1C0C1

Powr 1

GXss 46286 +17.7777*T

Exss BGK A0B0C0C1

Powr 1

GXss 46286 +17.7777*T

SolE T2_4 -----

SolB SiB3 12 3 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 44043.4669923032 Modified: 44050.5618420370 2020.07.31 2020.08.07

Name SiB3

Desc SiB3

SubL A 1

Site 6

Spec A0 0 B B

SubL B 1

Site 2

Spec B0 0 Si Si

SubL C 2

Site 6

Spec C0 0 B B

Spec C1 0 Si Si

EndM 0 A0B0C0 Si2B12

Amnt 6 2 6

Name B//Si//B

CpXp 12*B#BETA_RHOMBO +2*Si#DIAMOND_A4 +112000*#A

EndM 0 A0B0C1 Si8B6

Amnt 6 2 6

Name B//Si//Si

CpXp 6*B#BETA_RHOMBO +8*Si#DIAMOND_A4 +1140000*#A

Exss BGK A0B0C0C1

Powr 0

GXss -2400475 +240.0475*T

SolE SiB3 -----

SolB SiB6 12 3 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 44043.4721712384 Modified: 44050.5628855440 2020.07.31 2020.08.07

Name SiB6

Desc SiB6

SubL A 1

Site 210

Spec A0 0 B B

SubL B 1

Site 23

Spec B0 0 Si Si

SubL C 2

Site 48

Spec C0 0 B B

Spec C1 0 Si Si

EndM 0 A0B0C0 Si23B258

Amnt 210 23 48

Name B//Si//B

CpXp 258*B#BETA_RHOMBO +23*Si#DIAMOND_A4 +729824.4*#A +72.98244*#B

EndM 0 A0B0C1 Si71B210

Amnt 210 23 48

Name B//Si//Si

CpXp 210*B#BETA_RHOMBO +71*Si#DIAMOND_A4 +5757560*#A +545.456*#B

Exss BGK A0B0C0C1

Powr 0

GXss -15715630 +1571.563*T

SolE SiB6 -----

SolB Si2Ti 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 44053.4036180208 Modified: 44063.4122067593 2020.08.10 2020.08.20

Name (Ti,Cr)Si2

Desc (Ti,Cr)Si2

SubL A 2

Spec A0 0 Cr Cr

Spec A1 0 Ti Ti

SubL B 1

Site 2

Spec B0 0 Si Si

EndM 0 A0B0 Cr1Si2

Amnt 1 2

Name Cr//Si

CpXp Cr#BCC_A2 +2*Si#DIAMOND_A4 -65000*#A

EndM 0 A1B0 Ti1Si2

Amnt 1 2

Name Ti//Si

CpXp Ti#HCP_A3 +2*Si#DIAMOND_A4 -178958.39*#A

Exss BGK A0A1B0

Powr 0

GXss -70342.6 +48.98232*T

SolE Si2Ti -----

SolB Si2Cr 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 44053.4072669097 Modified: 44063.4127915278 2020.08.10 2020.08.20

Name (Cr,Ti)Si2

Desc (Cr,Ti)Si2

SubL A 3

Spec A0 0 Cr Cr

Spec A1 0 Si Si

Spec A2 0 Ti Ti

SubL B 2

Site 2

Spec B0 0 Cr Cr

Spec B1 0 Si Si

EndM 0 A0B0 Cr3

Amnt 1 2

Name Cr//Cr

CpXp 3*Cr#BCC_A2 +10000*#A +#B

EndM 0 A1B0 Cr2Si1

Amnt 1 2

Name Si//Cr

CpXp 2*Cr#BCC_A2 +Si#DIAMOND_A4 +148569.93*#A +12.65342*#B

EndM 0 A2B0 Cr2Ti1

Amnt 1 2

Name Ti//Cr

CpXp Ti#HCP_A3 +2*Cr#BCC_A2 +15000*#A

EndM 0 A0B1 Cr1Si2

Amnt 1 2

Name Cr//Si

CpXp #CrSi2_Cr_Si

EndM 0 A1B1 Si3

Amnt 1 2

Name Si//Si

CpXp 3*Si#DIAMOND_A4 +78860.26*#A +15.77206*#B

EndM 0 A2B1 Ti1Si2

Amnt 1 2

Name Ti//Si

CpXp Ti#HCP_A3 +2*Si#DIAMOND_A4 -176599*#A

Exss BGK A0B0B1

Powr 0

GXss -11959.99 +2.392*T

Exss BGK A1B0B1

Powr 0

GXss -11959.99 +2.392*T

Exss BGK A0A2B1

Powr 0

GXss -39614.7 +22.3233*T

SolE Si2Cr -----

SolB aM5Si3 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 44053.4688396528 Modified: 44063.5561339352 2020.08.10 2020.08.20

Name alphaM5Si3

Desc alphaM5Si3

SubL A 2

Site 5

Spec A0 0 Cr Cr

Spec A1 0 Ti Ti

SubL B 1

Site 3

Spec B0 0 Si Si

EndM 0 A0B0 Cr5Si3

Amnt 5 3

Name Cr//Si

CpXp #Cr5Si3_Cr_Cr_Si +4000*#A

EndM 0 A1B0 Ti5Si3

Amnt 5 3

Name Ti//Si

CpXp 5*Ti#HCP_A3 +3*Si#DIAMOND_A4 -350000*#A

Exss BGK A0A1B0

Powr 0

GXss -543596.8 +152.36728*T

SolE aM5Si3 -----

SolB Cr3Si 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 44053.4713656713 Modified: 44061.4710742593 2020.08.10 2020.08.18

Name Cr3Si

Desc Cr3Si

SubL A 3

Site 3

Spec A0 0 Cr Cr

Spec A1 0 Si Si

Spec A2 0 Ti Ti

SubL B 2

Spec B0 0 Cr Cr

Spec B1 0 Si Si

EndM 0 A0B0 Cr4

Amnt 3 1

Name Cr//Cr

CpXp 4*Cr#BCC_A2 +10000*#A -10*#B

EndM 0 A1B0 CrSi3

Amnt 3 1

Name Si//Cr

CpXp Cr#BCC_A2 +3*Si#DIAMOND_A4 +233507.47*#A +74.15051*#B

EndM 0 A2B0 Cr1Ti3

Amnt 3 1

Name Ti//Cr

CpXp 3*Ti#HCP_A3 +Cr#BCC_A2 +50000*#A

EndM 0 A0B1 Cr3Si1

Amnt 3 1

Name Cr//Si

CpXp 3*Cr#BCC_A2 +Si#DIAMOND_A4 -126369.35*#A -4.15051*#B

EndM 0 A1B1 Si4

Amnt 3 1

Name Si//Si

CpXp 4*Si#DIAMOND_A4 +208000*#A +80*#B

EndM 0 A2B1 Ti3Si1

Amnt 3 1

Name Ti//Si

CpXp 3*Ti#HCP_A3 +Si#DIAMOND_A4 -170000*#A

Exss BGK A0A2B1

Powr 0

GXss -83558.8 -48.67488*T

Exss BGK A0A1B0

Powr 0

GXss -26960.2375

Exss BGK A0A1B1

Powr 0

GXss -26960.2375

Exss BGK A0B0B1

Powr 0

GXss -3255.2325

Exss BGK A1B0B1

Powr 0

GXss -3255.2325

SolE Cr3Si -----

SolB bTiCr2 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 44053.4872789005 Modified: 44060.5845594329 2020.08.10 2020.08.17

Name betaTiCr2

Desc betaTiCr2

SubL A 3

Site 2

Spec A0 0 Cr Cr

Spec A1 0 Si Si

Spec A2 0 Ti Ti

SubL B 2

Spec B0 0 Cr Cr

Spec B1 0 Ti Ti

EndM 0 A0B0 Cr3

Amnt 2 1

Name Cr//Cr

CpXp 3*Cr#BCC_A2 +35000*#A

EndM 0 A1B0 Cr1Si2

Amnt 2 1

Name Si//Cr

CpXp 2*Si#DIAMOND_A4 +Cr#BCC_A2 -75000*#A

EndM 0 A2B0 Cr1Ti2

Amnt 2 1

Name Ti//Cr

CpXp Cr#BCC_A2 +2*Ti#HCP_A3 +58472.77*#A +6.51846*#B

EndM 0 A0B1 Cr2Ti1

Amnt 2 1

Name Cr//Ti

CpXp 2*Cr#BCC_A2 +Ti#HCP_A3 -28472.77*#A -6.51846*#B

EndM 0 A1B1 Ti1Si2

Amnt 2 1

Name Si//Ti

CpXp 2*Si#DIAMOND_A4 +Ti#HCP_A3 -127001*#A

EndM 0 A2B1 Ti3

Amnt 2 1

Name Ti//Ti

CpXp 3*Ti#HCP_A3 +15000*#A

Exss BGK A0B0B1

Powr 0

GXss 60000

Exss BGK A2B0B1

Powr 0

GXss 60000

Exss BGK A0A2B0

Powr 0

GXss 50000

Exss BGK A0A2B1

Powr 0

GXss 50000

Exss BGK A0A1B1

Powr 0

GXss -404703 +42.85425*T

Exss BGK A0A1B1

Powr 1

GXss 56200.8

SolE bTiCr2 -----

SolB T 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 44053.5159066204 Modified: 44063.5552471991 2020.08.10 2020.08.20

Name T

Desc T

SubL A 2

Site 6

Spec A0 0 Cr Cr

Spec A1 0 Ti Ti

SubL B 1

Site 5

Spec B0 0 Si

EndM 0 A0B0 Cr6Si5

Amnt 6 5

Name Cr//Si

CpXp 6*Cr#BCC_A2 +5*Si#DIAMOND_A4 -322002*#A

EndM 0 A1B0 Ti6Si5

Amnt 6 5

Name Ti//Si

CpXp 6*Ti#HCP_A3 +5*Si#DIAMOND_A4 -798002*#A

Exss BGK A0A1B0

Powr 0

GXss -327830.8

Exss BGK A0A1B0

Powr 1

GXss 23512.5

SolE T -----

SolB Si3Ti5 12 3 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 44053.5198933796 Modified: 44063.5675477431 2020.08.10 2020.08.20

Name (Cr,Ti)5Si3

Desc (Cr,Ti)5Si3

SubL A 3

Site 2

Spec A0 0 Cr Cr

Spec A1 0 Si Si

Spec A2 0 Ti Ti

SubL B 3

Site 3

Spec B0 0 Cr Cr

Spec B1 0 Si Si

Spec B2 0 Ti Ti

SubL C 2

Site 3

Spec C0 0 Cr Cr

Spec C1 0 Ti Ti

EndM 0 A2B0C0 Cr6Ti2

Amnt 2 3 3

Name Ti//Cr//Cr

CpXp 6*Cr#BCC_A2 +2*Ti#HCP_A3 +100000*#A

EndM 0 A2B1C0 Cr3Ti2Si3

Amnt 2 3 3

Name Ti//Si//Cr

CpXp 3*Cr#BCC_A2 +3*Si#DIAMOND_A4 +2*Ti#HCP_A3 -25000*#A

EndM 0 A0B2C0 Cr5Ti3

Amnt 2 3 3

Name Cr//Ti//Cr

CpXp 5*Cr#BCC_A2 +3*Ti#HCP_A3 +100000*#A

EndM 0 A1B2C0 Cr3Ti3Si2

Amnt 2 3 3

Name Si//Ti//Cr

CpXp 3*Cr#BCC_A2 +3*Ti#HCP_A3 +2*Si#DIAMOND_A4 +360000*#A

EndM 0 A2B2C0 Cr3Ti5

Amnt 2 3 3

Name Ti//Ti//Cr

CpXp 3*Cr#BCC_A2 +5*Ti#HCP_A3 +100000*#A

EndM 0 A0B0C1 Cr5Ti3

Amnt 2 3 3

Name Cr//Cr//Ti

CpXp 5*Cr#BCC_A2 +3*Ti#HCP_A3 +100000*#A

EndM 0 A1B0C1 Cr3Ti3Si2

Amnt 2 3 3

Name Si//Cr//Ti

CpXp 3*Cr#BCC_A2 +3*Ti#HCP_A3 +2*Si#DIAMOND_A4 +360000*#A

EndM 0 A2B0C1 Cr3Ti5

Amnt 2 3 3

Name Ti//Cr//Ti

CpXp 3*Cr#BCC_A2 +5*Ti#HCP_A3 +100000*#A

EndM 0 A0B1C1 Cr2Ti3Si3

Amnt 2 3 3

Name Cr//Si//Ti

CpXp 2*Cr#BCC_A2 +3*Ti#HCP_A3 +3*Si#DIAMOND_A4 -476336*#A +72*#B

EndM 0 A0B2C1 Cr2Ti6

Amnt 2 3 3

Name Cr//Ti//Ti

CpXp 2*Cr#BCC_A2 +6*Ti#HCP_A3 +100000*#A

EndM 0 A2B1C1 Ti5Si3

Amnt 2 3 3

Name Ti//Si//Ti

CpXp 5*Ti#HCP_A3 +3*Si#DIAMOND_A4 -583064.31*#A +#Ti5Si3_Ti_Si_Ti_Va

EndM 0 A1B1C1 Ti3Si5

Amnt 2 3 3

Name Si//Si//Ti

CpXp 3*Ti#HCP_A3 +5*Si#DIAMOND_A4 -206191.45*#A +#Ti5Si3_Si_Si_Ti_Va

EndM 0 A1B2C1 Ti6Si2

Amnt 2 3 3

Name Si//Ti//Ti

CpXp 6*Ti#HCP_A3 +2*Si#DIAMOND_A4 +417372.85*#A +#Ti5Si3_Si_Ti_Ti_Va

EndM 0 A2B2C1 Ti8

Amnt 2 3 3

Name Ti//Ti//Ti

CpXp 8*Ti#HCP_A3 +78500*#A +#Ti5Si3_Ti_Ti_Ti_Va

EndM 0 A0B1C0 Cr5Si3

Amnt 2 3 3

Name Cr//Si//Cr

CpXp #Cr5Si3_Cr_Cr_Si +12000*#A

EndM 0 A0B0C0 Cr8

Amnt 2 3 3

Name Cr//Cr//Cr

CpXp 8*Cr#BCC_A2 +120000*#A

EndM 0 A1B0C0 Cr6Si2

Amnt 2 3 3

Name Si//Cr//Cr

CpXp 6*Cr#BCC_A2 +2*Si#DIAMOND_A4 -242738.7*#A -8.3008*#B

EndM 0 A1B1C0 Cr3Si5

Amnt 2 3 3

Name Si//Si//Cr

CpXp 5*Si#DIAMOND_A4 +3*Cr#BCC_A2

Exss BGK A0A2B1C0

Powr 0

GXss -66151.2 +82.89792*T

Exss BGK A0B1C0C1

Powr 0

GXss -66151.2 +82.89792*T

Exss BGK A2B1C0C1

Powr 0

GXss -30105.6

Exss BGK A0A2B1C1

Powr 0

GXss -30105.6

SolE Si3Ti5 -----

SolB T2_5 12 3 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 44104.3688337037 Modified: 44118.5213534375 2020.09.30 2020.10.14

Name T2_5

Desc T2_5

SubL A 1

Site 0.635

Spec A0 0 V V

SubL B 2

Site 0.065

Spec B0 0 Si Si

Spec B1 0 B B

SubL C 2

Site 0.3

Spec C0 0 Si Si

Spec C1 0 B B

EndM 0 A0B0C0 V0.635Si0.365

Amnt 0.635 0.065 0.3

Name V//Si//Si

CpXp 0.635*V#BCC_A2 +0.365*Si#DIAMOND_A4 +144737*#A +T2_V_Si

EndM 0 A0B1C1 V0.635B0.365

Amnt 0.635 0.065 0.3

Name V//B//B

CpXp 0.635*V#BCC_A2 +0.365*B#BETA_RHOMBO -14659*#A +T2_V_B

EndM 0 A0B0C1 V0.635Si0.065B0.3

Amnt 0.635 0.065 0.3

Name V//Si//B

CpXp 0.635*V#BCC_A2 +0.065*Si#DIAMOND_A4 +0.3*B#BETA_RHOMBO -58950*#A
-5*#B

EndM 0 A0B1C0 V0.635Si0.3B0.065

Amnt 0.635 0.065 0.3

Name V//B//Si

CpXp 0.635*V#BCC_A2 +0.3*Si#DIAMOND_A4 +0.065*B#BETA_RHOMBO
+50000*#A

Exss BGK A0B0C0C1

Powr 0

GXss -154138 +49.6657*T

Exss BGK A0B0C0C1

Powr 1

GXss 46286 +17.7777*T

Exss BGK A0B1C0C1

Powr 0

GXss -154138 +49.6657*T

Exss BGK A0B1C0C1

Powr 1

GXss 46286 +17.7777*T

SolE T2_5 -----

SolB TestB 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 44124.5065566435 Modified: 44124.5572131134 2020.10.20 2020.10.20

Name TestBsoln

Desc TestBsoln

Desc This "Compound Energy Formalism" solution description has been

Desc automatically generated. You can change this description and replace it by

Desc adding any number of lines of your own. The first word of the first line

Desc will be used and displayed as solution long name.

SubL A 2

Spec A0 0 Si Si

Spec A1 0 V V

SubL B 2

Site 3

Spec B0 0 B B

Spec B1 0 Va Va

EndM 0 A0B0 SiB3

Amnt 1 3

Name Si//B

CpXp 100000*#A

EndM 0 A1B0 VB3

Amnt 1 3

Name V//B

CpXp V#BCC_A2 +3*B#BETA_RHOMBO +50000*#A

EndM 0 A0B1 Si

Amnt 1 3

Name Si//Va

CpXp Si#BCC_A2

EndM 0 A1B1 V

Amnt 1 3

Name V//Va

CpXp V#BCC_A2

SolE TestB -----

SolB Ti3B4 12 2 Compound Energy Formalism

Stat Solid 0

Date Created: 44378.3012336806 Modified: 44384.4406066898 2021.07.01 2021.07.07

Name Ti3B4

Desc Ti3B4

SubL A 2

Site 3

Spec A0 0 V V

Spec A1 0 Ti Ti

SubL B 1

Site 4

Spec B0 0 B B

EndM 0 A0B0 V3B4

Amnt 3 4

Name V//B

CpXp 3*V#BCC_A2 +4*B#BETA_RHOMBO

EndM 0 A1B0 Ti3B4

Amnt 3 4

Name Ti//B

CpXp TiB2#Exc +2*#TiB_Ti_B_T +#TiB2_Ti_B_T

Exss BGK A0A1B0

Powr 0

GXss -538733 +92*T

Exss BGK A0A1B0

Powr 1

GXss 174130

SolE Ti3B4 -----