

Thermodynamische Eigenschaften gasförmiger und kondensierter Verbindungen für Hochtemperaturanwendungen

Torsten Markus

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)
Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2)

Thermodynamische Eigenschaften gasförmiger und kondensierter Verbindungen für Hochtem- peraturanwendungen

Torsten Markus

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 121

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-728-3

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.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2011

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 121

D 82 (Habil.-Schr., RWTH Aachen University, 2011)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-728-3

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

**Thermodynamische Eigenschaften gasförmiger und
kondensierter Verbindungen für
Hochtemperaturanwendungen**

von

Torsten Markus

Diese Arbeit wurde von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen als Habilitationsschrift zur Erlangung der venia legendi für das Fach Thermochemie und Konstitution von Hochtemperaturwerkstoffen genehmigt.

πάντα ῥεῖ

Heraklit, ca. 520-460 v. Chr.

Thermodynamische Eigenschaften gasförmiger und kondensierter Verbindungen für Hochtemperaturanwendungen

von

Torsten Markus

Kurzfassung

Panta rhei -alles fließt- dieses berühmte Zitat des griechischen Philosophen Heraklit aus der Zeit um 500 v. Chr. ist der bereits im Altertum gewonnenen und bis heute gültigen Erkenntnis geschuldet, dass nichts ewig beständig ist und einem ständigen Wandel unterzogen ist. Diese zunächst philosophische Betrachtung lässt sich gut auf die Material- und Werkstoffwissenschaften übertragen. Funktionswerkstoffe für Hochtemperaturanwendungen zeigen während ihres Einsatzes oft gravierende Veränderungen ihrer Eigenschaften. Dies hängt damit zusammen, dass sich ihr innerer Aufbau, ihre Mikrostruktur, auf Grund äußerer Einflüsse verändert. Dies können zum Beispiel Temperaturänderungen, Änderungen im Druck aber auch zum Teil korrosiven Reaktionen mit den das Material umgebenden Stoffen. Zum Verständnis dieser Vorgänge sind Kenntnisse der Konstitutionseigenschaften und der Thermochemie dieser Werkstoffe wichtig.

In der vorliegenden Arbeit werden die wissenschaftlichen Grundlagen für die Bestimmung thermodynamischer Werkstoff-Kenngrößen vorgestellt. Neben klassischen experimentellen Methoden wie der Knudsen Effusions Massenspektrometrie werden auch neuartige Vorgehensweisen, wie ab initio Berechnungen vorgestellt.

Anhand von Beispielen soll ersichtlich werden, wie die Kombination von klassischen experimentellen Methoden mit modernen computergestützten Ansätzen dazu führt, umfangreiche konsistente thermodynamische Datenbanken zu erstellen.

Thermodynamic properties of Gaseous and Condensed Substances for High Temperature Applications

by

Torsten Markus

Abstract

Panta rhei - everything flows – this famous quotation from the Greek philosopher Heraklit from around 500 BC which was gained in ancient times and still is valid recognises the observation that nothing is ever stable but is subjected to evolving processes. This first philosophical view can be readily transferred to materials sciences. Functional materials for high temperature applications show often severe changes in their properties during their operation. This is connected with the fact that the internal structure, their microstructure changes due to external influences. These are, for example, temperature changes, changes in pressure but also corrosive reactions with the surrounding atmosphere. To understand these processes knowledge of the constitution and properties of the thermo chemistry of these materials is important.

In this study the scientific basis for the determination of thermodynamic parameters for materials research are presented. In addition to traditional experimental methods such as the Knudsen effusion mass spectrometry also novel approaches, as for example ab initio calculations are introduced.

Examples are given concerning high temperature discharge lamps, intermetallic phases and chromium evaporation from SOFC interconnector steels demonstrate, how the combination of classical experimental methods with modern computer-based approaches leads to create extensive knowledge and consistent thermodynamic databases.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Allgemeine Thermodynamische Grundlagen.....	3
2.1.1 Die Hauptsätze der Thermodynamik.....	5
2.2 Berechnung von Phasendiagrammen.....	12
2.3 Thermodynamische Modellrechnungen	20
2.3.1 Assessment und Optimierung thermodynamischer Daten	21
2.3.2 Die Erstellung konsistenter thermodynamischer Datenbanken	30
2.4 Grundlagen der ab initio-Berechnungen zur Elektronenstruktur	34
2.4.1 Grundlegende Gleichungen der ab initio-Berechnungen	35
2.4.2 Die Dichte-Funktional-Theorie	36
2.4.3 Das Programm ADF.....	39
3 Experimentelle Grundlagen.....	42
3.1 Grundlagen und Methoden der Thermischen Analyse	42
3.1.1 Kalorimetrie	42
3.1.2 Knudsen-Effusions-Massenspektrometrie (KEMS).....	50
Bestimmung von Partialdrücken.....	53
Bestimmung von Aufttrittspotentialen durch Ionisationsausbeutemessungen	58
Fragmentierung.....	59
Bestimmung thermodynamischer Daten.....	60
4 Thermodynamische Betrachtung neuer Werkstoffe in der Anwendung	68
4.1 Lampenchemie.....	68
4.1.1 Das System NaI-CeI ₃	74
4.2 Intermetallische Phasen - Bestimmung thermodynamischer Daten im	
System Al-Fe-Ni.....	86
4.2.1 Stand der Forschung.....	87
4.2.2 Experimentelle Vorgehensweise	92
4.2.3 Ergebnisse	96
4.3 Chrom-Verdampfung bei Hochtemperaturwerkstoffen in wasserdampfhaltigen	
Atmosphären.....	108

4.3.1	Literaturübersicht und Stand der Forschung.....	108
4.3.2	Ergebnisse.....	111
5	Zusammenfassung.....	118
6	Tabellenverzeichnis.....	120
7	Abbildungsverzeichnis.....	121
8	Literaturverzeichnis.....	124

1 Einleitung

Die Bestimmung grundlegender Werkstoffkenngrößen spielt für die Entwicklung moderner Werkstoffe eine zentrale Rolle. Diese sind die Grundlage für das Verständnis und die Vorausberechnung der Einsetzbarkeit eines Werkstoffes in alltagstauglichen Anwendungen. Dies gilt sowohl in Bezug auf seine Funktionalität, also auch in Bezug auf die Stabilität und Widerstandsfähigkeit der Materialien gegenüber zum Teil aggressiven Medien und anspruchsvollen Prozessbedingungen.

In der vorliegenden Arbeit sollen die Grundlagen für die Bestimmung thermodynamischer Daten von Werkstoffen vorgestellt werden, die dazu verwendet werden können, um Datenbanken zu erstellen, die dann als Basis für computergestützte Modellrechnungen genutzt werden. Neben klassischen Methoden zur Bestimmung thermodynamischer Daten werden neue Methoden wie die ab initio Berechnungen vorgestellt.

Anhand von unterschiedlichen Beispielen aus der Werkstoffforschung an Brennstoffzellen, Hochtemperatur-Entladungslampen und intermetallischen Phasen von Hochtemperatur-Legierungen wird diese Vorgehensweise exemplarisch vorgestellt. Dabei soll ersichtlich werden, wie die Kombination von klassischen experimentellen Methoden mit modernen computergestützten Ansätzen dazu führt, umfangreiche konsistente thermodynamische Datenbanken erstellen zu können. Im Kapitel Grundlagen werden zunächst die klassischen thermodynamischen Gleichungen zur Berechnung von Basisgrößen wie Enthalpie, Entropie, chemisches Potential oder thermodynamische Aktivitäten vorgestellt. Darauf aufbauend werden experimentelle Möglichkeiten dargestellt, mit deren Hilfe solche Daten bestimmt werden können. Dies sind die Verfahren der thermischen Analytik, der Differential-Thermoanalyse, der Kalorimetrie, der Thermogravimetrie, aber auch und besonders das Verfahren der Knudsen-Effusions-Massenspektrometrie, welches besonders gut geeignet ist, Gibbsenergien, sowie thermodynamische Aktivitäten zu bestimmen. In einem weiteren Abschnitt der Grundlagen wird die Vorgehensweise und Problematik neuerer Ansätze der Thermodynamik in den Materialwissenschaften erläutert. Die hier vorgestellte Methode der Bestimmung thermodynamischer Daten aus den Strukturdaten von Atomen und Molekülen bietet sehr vielversprechende Möglichkeiten, wenn sie mit den klassischen Methoden der experimentellen Bestimmung solcher Daten kombiniert werden, vor allem, um Daten in Bereichen zu gewinnen, in denen Experimente nicht oder nicht ohne sehr großen Aufwand durchgeführt werden können. Auf die Möglichkeiten dieses Ansatzes wird eingegangen

genauso wie auf das daraus resultierende Potenzial zur Bestimmung konsistenter Datenbanken, die beispielsweise für die Modellierung von Phasendiagrammen verwendet werden können.

Im Kapitel über die Anwendung der beschriebenen Vorgehensweise werden die Beispiele Lampenforschung, intermetallische Phasen und Chromabdampfung aus Stählen für den Einsatz als Interkonnektoren in der Brennstoffzelle vorgestellt. Diese Beispiele zeigen eindrucksvoll, wie mit den hier vorgestellten Ansätzen und Methoden der Kombination experimentell bestimmter mit theoretisch berechneten Daten, thermodynamische Informationen ermittelt werden können, die nicht nur zu einem besseren Verständnis der materialchemischen Vorgänge beitragen, sondern auch Ansätze bieten, die Einsatzfähigkeit der Materialien in der Anwendung zu verbessern und die Lebensdauer zu erhöhen.

2 Grundlagen

2.1 Allgemeine Thermodynamische Grundlagen

Die Thermodynamik bringt Größen wie Energie, Wärme, geleistete Arbeit, Druck und Volumen miteinander in Zusammenhang. Sie erlaubt Aussagen darüber, welche Änderungen an einem System möglich sind, beispielsweise welche chemischen Reaktionen ablaufen können. Darüber hinaus erlaubt sie Angaben über die hierzu erforderlichen Druck- und Temperatur-Bedingungen.

Eine möglichst genaue Kenntnis und ein möglichst detailliertes Verständnis der ablaufenden thermodynamischen Effekte sind unerlässlich für die Beurteilung materialtechnischer Fragestellungen, insbesondere zur Beeinflussung von Werkstoffen durch Reaktionen und Änderungen der Mikrostruktur. Der Schwerpunkt der Sicht der Thermodynamik liegt auf der Erhaltung der Energie; der experimentellen Beobachtung, dass Energie weder erschaffen noch vernichtet werden kann. Dieses Prinzip lässt sich nutzen, um Energieumwandlungen bei physikalischen, chemischen und technischen Prozessen quantitativ zu erfassen. Besonders wichtig ist es, alle Möglichkeiten des Energieaustausches zwischen den interessierenden Systemen und ihrer unmittelbaren Umgebung in die Betrachtungen mit einzubeziehen.

In diesem Kapitel werden einige Grundbegriffe der Thermodynamik eingeführt.

Im Mittelpunkt der thermodynamischen Analyse von Prozessen der Energie- und Stoffumwandlung stehen die drei Grundprinzipien der Physik:

- Erhaltung der Masse
- Erhaltung der Energie
- (begrenzte) Umwandelbarkeit einiger Energieformen ineinander, beispielsweise von Wärme in Arbeit.

Relativistische Effekte, das heißt die Umwandelbarkeit von Masse in Energie und umgekehrt, können bei der Betrachtung technischer Systeme vernachlässigt werden.

Ursprünglich beschrieb die Thermodynamik lediglich makroskopisches Verhalten der Materie in ihren Gleichgewichtszuständen; das heißt, es wurde darauf verzichtet, die Bewegung einzelner Moleküle zu beschreiben. Neuere Ansätze zielen gerade auf die Kopplung der mikroskopischen Beschreibung mit makroskopischen Größen ab, (siehe dazu auch das Kapitel über atomistische Modellierung mit der Dichte-Funktional Theorie, Kapitel

2.4). Im Gegensatz dazu kommt die makroskopische Beschreibung mit wenigen Veränderlichen aus.

Unter einem thermodynamischen System versteht man die Gesamtheit materieller Komponenten, deren thermodynamische Eigenschaften man untersuchen kann. Das System wird durch die Systemgrenze von seiner Umgebung getrennt. Diese kann während des zu untersuchenden Prozesses ebenfalls veränderlich und durchlässig für Energie und Materie sein. Man unterscheidet drei unterschiedliche Arten von Systemen:

- **Abgeschlossene Systeme:** Keine Wechselwirkung mit der Umgebung (weder Materie- noch Energieaustausch)
- **thermisch isolierte Systeme:** Kein Materieaustausch oder Wärmeübertrag, aber Arbeitsleistung möglich
- **Offene Systeme:** Materie- und Energieaustausch mit der Umgebung

In der Thermodynamik werden zur Beschreibung eines Systems makroskopische Größen verwendet, die als Mittelwerte von mikroskopisch definierten Größen aufzufassen sind oder - wie die Entropie - nur für makroskopische Systeme definiert werden können. Beispiele thermodynamischer Größen sind Druck, Volumen, Energie, Temperatur, Entropie, Stoffmenge, chemisches Potential, magnetische Größen und spezifische Wärme.

Dabei gibt es zwei Arten der Zustandsgrößen:

- **Extensive Größen** sind proportional zur Teilchenzahl: V, E, S, \dots
- **Intensive Größen** sind nicht proportional zur Teilchenzahl: T, p, ρ, \dots

Einige Größen lassen sich direkt aus mechanischen/mikroskopisch definierten Größen ableiten (E, V, N, \dots), andere sind nur für makroskopische Systeme definiert (S, T, p, \dots).

Ein abgeschlossenes System befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn sich die thermodynamischen Größen zeitlich nicht ändern.

Mikroskopisch finden auch im thermodynamischen Gleichgewicht Veränderungen statt.

2.1.1 Die Hauptsätze der Thermodynamik

Nullter Hauptsatz der Thermodynamik: Wenn A sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit B befindet, und B im Gleichgewicht mit C ist, so sind auch A und C miteinander im Gleichgewicht.

Der **Erste Hauptsatz** ist der Energieerhaltungssatz:

In einem abgeschlossenen System (kein Energie- und Materieaustausch mit der Umgebung) bleibt die innere Energie erhalten:

$$U = \text{const.} \quad (2.1)$$

Wenn an dem System von außen mechanische Arbeit ΔW verrichtet und Wärme ΔQ zugeführt wird, so gilt:

$$dU = \Delta W + \Delta Q \quad (2.2)$$

dU ist hierbei die Änderung der thermodynamischen Zustandsgröße U , während ΔW und ΔQ die Beträge der zugeführten mechanischen Arbeit bzw. Wärme sind. Arbeit und Wärme sind keine Zustandsgrößen. Eine Zustandsgröße ist eine physikalische Größe, die nur vom momentanen Zustand des betrachteten Systems abhängt und daher unabhängig ist vom Weg auf dem dieser erreicht wurde. Sie beschreibt also eine Eigenschaft des Systems in diesem Zustand.

Unter zugeführter mechanischer Arbeit versteht man dabei die Energieerhöhung des Systems aufgrund der Änderung von makroskopischen mechanischen Freiheitsgraden. Nach dem Adiabatensatz produziert eine sehr langsame, quasistatische Änderung dieser Freiheitsgrade (bezeichnet mit χ_i) keine Wärme. Es gilt dann für die Energieänderung des Systems:

$$dU = \sum_i \frac{\partial U}{\partial \chi_i} \equiv - \sum_i K_i d\chi_i \quad (2.3)$$

Das letzte Gleichheitszeichen definiert die generalisierten Kräfte K_i . Die generalisierte Kraft bezüglich des Freiheitsgrades Volumen V ist der Druck p . In dieser Schreibweise lautet der Erste Hauptsatz folgendermaßen:

$$dU = \Delta Q - \sum_i K_i d\chi_i \quad (2.4)$$

Diese Form gilt jedoch nur für quasistatische Änderungen, die so langsam ablaufen, dass das System als zu jedem Zeitpunkt im thermodynamischen Gleichgewicht befindlich angesehen werden kann (virtuelle Verrichtung).

Der **Zweite Hauptsatz** stellt die Nicht-Irreversibilitäten der Prozesse dar. Es muss nicht nur gemäß dem ersten Hauptsatz die Energie erhalten bleiben, sondern es gilt zusätzlich:

Es gibt eine extensive Zustandsgröße $S=S(E, V, N, \dots)$, genannt Entropie, die bei allen in einem abgeschlossenen System ablaufenden Prozessen nicht abnehmen kann.

Dazu äquivalente Formulierungen sind:

- Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die keine andere Veränderung in der Welt hervorruft, als Wärme von einem kalten zu einem warmen Körper zu überführen. (Clausius)
- Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die nur Wärme in Arbeit umwandelt. (Kelvin)

Eine solche Maschine würde man als "Perpetuum Mobile 2. Art" bezeichnen. Der Zweite Hauptsatz verneint ihre Existenz.

Wenn in einem abgeschlossenen System ein Prozess mit $dS > 0$ abläuft, so ist der umgekehrte Prozess durch den Zweiten Hauptsatz verboten, der Prozess ist also irreversibel. Wenn dagegen $dS = 0$ gilt, so ist auch der umgekehrte Prozess prinzipiell möglich, es liegt ein reversibler Prozess vor.

Eine Folge des Zweiten Hauptsatzes ist:

Im thermodynamischen Gleichgewicht nimmt S unter Berücksichtigung der gegebenen Randbedingungen (z.B. Energieinhalt, Volumen des Systems) ein Maximum an.

Die Entropie ist eine nichtmechanische Größe, die nicht für mikroskopische Systeme definiert werden kann. Alle anderen nichtmechanischen Größen (T, p, μ, \dots) können aus S hergeleitet werden.

Der **Dritte Hauptsatz** (Nernstsches Theorem), besagt, dass die Entropie jeder Substanz gegen Null geht, wenn die Temperatur bei ansonsten konstanten Bedingungen gegen Null strebt. (Dies wird in der Statistischen Physik begründet: Am absoluten Nullpunkt ist das

System im quantenmechanischen Grundzustand, d.h. die statistische Verteilung ist auf diesen einzigen Zustand konzentriert.

Die Temperatur

Betrachtet wird ein abgeschlossenes System aus zwei Teilsystemen, die miteinander im thermischen Kontakt stehen. Damit ist ein Wärmeaustausch möglich. Die Volumina und Teilchenzahlen seien jedoch fest.

Aus dem Ersten Hauptsatz folgt, dass hier für die Energieänderungen der Teilsysteme beim Wärmeaustausch gilt: $dU_1 = -dU_2$. Die Extensivität der Entropie bedeutet, dass die Entropie des Gesamtsystems gleich der Summe der Entropien der Teilsysteme ist:

$$S = S_1(U_1) + S_2(U_2) \quad (2.5)$$

Im Gleichgewicht muss für alle möglichen Prozesse gelten: $dS = 0$. Hier bedeutet dies, dass sich beim Wärmeübertrag die Entropie des Gesamtsystems in erster Ordnung nicht ändert:

$$\begin{aligned} 0 = dS &= \frac{\partial S_1}{\partial U_1} dU_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} dU_2 \\ &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right) dU_1 \end{aligned} \quad (2.6)$$

Im Gleichgewicht muss demnach (als notwendige Bedingung) gelten:

$$\frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \quad (2.7)$$

Dies benutzt man zur Definition der absoluten (thermodynamischen) Temperatur:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad (2.8)$$

Damit ergibt sich, dass im thermodynamischen Gleichgewicht die Temperaturen von miteinander im Kontakt stehenden Körpern gleich sind.

Der Druck

Zusätzlich zum Wärmeaustausch ist auch eine Volumenveränderung der Teilsysteme möglich, wobei gilt:

$$dV_1 = dV_2 \quad (2.9)$$

Die Volumenzunahme des einen Systems ruft also eine gleich große Volumenabnahme des anderen Systems hervor (z.B. beweglicher Stempel, der zwei Gasvolumina trennt).

Dann erhält man als notwendige Bedingung für das thermodynamische Gleichgewicht des Gesamtsystems:

$$0 = dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right) dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) dV_1 \quad (2.10)$$

Die erste Klammer ist genau dann Null, wenn $T_1 = T_2$ gilt, was in die oben abgeleitete Gleichgewichtsbedingung für die Temperaturen übergeht. Mit der Definition des Druckes

$$p \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} \quad (2.11)$$

gilt für den zweiten Klammersausdruck in 2.10:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = \frac{p_2}{T_1} \Leftrightarrow p_1 = p_2 \quad (2.12)$$

Der Druck in angrenzenden Körpern, deren Volumen auf die beschriebene Weise verändert wird, ist im thermodynamischen Gleichgewicht gleich groß.

Das Chemische Potential

Wenn für ein System Teilchenaustausch zugelassen ist (Veränderung von N_1 , N_2 mit $dN_1 = -dN_2$), so ergibt sich aus $dS=0$:

$$\frac{\partial S_1}{\partial N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \quad (2.13)$$

Mit der Definition des chemischen Potentials

$$\mu \equiv -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} \quad (2.14)$$

ist das äquivalent zu

$$\mu_1 = \mu_2. \quad (2.15)$$

Mit diesen drei Definitionen gilt:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (2.16)$$

Daraus erhält man für das totale Differential der inneren Energie $U(S, V, N)$:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (2.17)$$

Diese Relation kann jedoch nur angewendet werden, wenn das System während des betrachteten Prozesses tatsächlich ständig im thermodynamischen Gleichgewicht bleibt.

Dann lässt sich schreiben:

$$\Delta Q = TdS \quad (2.18)$$

Für irreversible Prozesse gilt dagegen, dass die Entropie des Systems stärker zunehmen kann, als es alleine durch die Wärmezufuhr gegeben wäre:

$$TdS > \Delta Q \quad (2.19)$$

Die Formulierung des Ersten Hauptsatzes in der Form $dU = \Delta A + \Delta Q$ ist dagegen allgemeingültig.

Mit dieser Beziehung für dU kann man Temperatur, Druck und chemisches Potential als Ableitungen der Energie U schreiben:

$$\begin{aligned} T &\equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \\ p &\equiv \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \\ \mu &\equiv \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V,S} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Für viele Rechnungen in der Thermodynamik erweist es sich als zweckmäßig, statt der inneren Energie $U(S, V, N)$ andere thermodynamische Größen zu betrachten, die genauso wie die Energie Zustandsgrößen sind, aber von anderen natürlichen Variablen abhängen. Der Übergang zwischen diesen Größen erfolgt mit Hilfe der Legendre-Transformation.

Die freie Energie

Mit Hilfe der Legendre-Transformation gelangt man von der Energie $U(S, V)$ zu einer neuen Funktion, die von den Variablen T, V abhängt:

$$dU = TdS - pdV \quad (2.21)$$

$$\Rightarrow d(U - TS) = TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV \quad (2.22)$$

Die Funktion $A = A(T, V) = U - TS$ hat also die partiellen Ableitungen

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V &= -S \\ \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_V &= -p \end{aligned} \quad (2.23)$$

A wird freie Energie genannt.

Enthalpie

Für die durch $H=U+pV$ gegebene Funktion erhält man folgendes totales Differential:

$$dH = d(U+pV) = TdS-pdV+pdV+Vdp=TdS+vdp \quad (2.24)$$

Die Enthalpie $H(S,p)$ hat demnach die partiellen Ableitungen

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p &= T \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s &= V \end{aligned} \quad (2.25)$$

Gibbsenergie G

$$G = U-TS+pV, \quad (2.26)$$

also

$$dG = d(U-TS+pV) = TdS-pdV-TdS-SdT+pdV+Vdp=-SdT+Vdp. \quad (2.27)$$

Die Ableitungen der Gibbsschen freien Enthalpie lauten also:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p &= -S \\ \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T &= V \end{aligned} \quad (2.28)$$

Bei chemischem Gleichgewicht erreicht die Gibbsenergie ein Minimum:

$$\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_i}\right)_{p,T} = 0 \quad (2.29)$$

ξ_i bezeichnet dabei die Ableitung nach der Größe, in deren Abhängigkeit der Ausdruck für die Gibbsenergie aufgestellt wurde.

Im Gleichgewicht ist das chemische Potential aller beteiligten Komponenten in allen Phasen des Systems gleich groß. Es gilt folgende Gleichgewichtsbedingung (Gibbs-Duhem):

$$\sum v_i \mu_i = 0 \quad (2.30)$$

mit

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i. \quad (2.31)$$

Mit dem chemischen Standardpotential μ_i^0 und der Aktivität $a_i = \frac{p_i}{p_i^0}$.

Diese Beziehungen werden unter anderem verwendet, um chemische Reaktionsgleichgewichte zu berechnen und die Berechnung von Phasendiagrammen im Gleichgewicht durchzuführen. Sie bilden die fundamentale Grundlage für Modellrechnungen zu Phasendiagrammen, wie in den folgenden Kapiteln diskutiert wird.

Detaillierte Beschreibungen und weitere Ausführungen zu den thermodynamischen Grundlagen und ihrer Anwendung für die Materialchemie finden sich in der Literatur, beispielsweise in [1] und [2].

2.2 Berechnung von Phasendiagrammen

Zur Berechnung von Phasendiagrammen komplexer Systeme und zur Modellierung thermodynamischer Eigenschaften wird im Allgemeinen die als CALPHAD- Methode [3], [4] bezeichnete halb-empirische Vorgehensweise gewählt. Grundlegend hierbei ist die Kombination experimenteller Ergebnisse mit den Theorien der Phasenmodellierung und der resultierenden signifikanten Abhängigkeit dieser von der Qualität der vorliegenden experimentellen Daten. Der Ansatz basiert auf der sequentiellen Modellierung multikomponentiger Systeme, angefangen mit dem einfachen Fall der Modellierung der Gibbsenergien für die reinen Komponenten. Im Weiteren werden dann die komplexeren Phasen beschrieben, wie beispielsweise binäre und ternäre Lösungsphasen oder intermetallische Phasen. Die entscheidende Strategie für die erfolgreiche thermodynamische Modellierung ist die zuverlässige Beschreibung der Gibbsenergien der Komponenten des zu betrachtenden Systems. Dies sind Elemente oder Verbindungen in einer kristallografischen Struktur. Hierbei müssen sowohl stabile als auch metastabile Verbindungen betrachtet

werden. Die Funktionen für die Gibbsenergien werden in Form von polynomischen Koeffizienten bestimmt, woraus sich zum Beispiel die thermodynamischen Eigenschaften eines binären Systems unter Einbeziehung der Beiträge der reinen Komponenten berechnen lassen. Zur Beschreibung der Wechselwirkungen der Elemente in jeder Phase werden weitere Parameter eingeführt. So ist es möglich, komplexe Phasendiagramme zu modellieren, falls verlässliche experimentelle Informationen vorliegen, welche zum Einen die thermodynamischen Eigenschaften der zu modellierenden Phase und zum Anderen die Phasengleichgewichte beschreiben. Experimentelle Daten für die Beschreibung der Phasen sind beispielsweise Wärmekapazitäten, Bildungsenthalpien, Mischungsenthalpien oder thermodynamische Aktivitäten; für die Beschreibung der Phasengleichgewichte sind dies beispielhaft Zusammensetzung und Menge der vorliegenden Phasen oder Phasenübergangstemperaturen. Durch die Kombination der stabilen thermodynamischen Beschreibungen binärer und ternärer Systeme ist es nach der Calphad-Methode möglich, Phasengleichgewichte für höherkomponentige Systeme zu berechnen. Abweichungen vom tatsächlichen Verhalten können durch Einführung weiterer Wechselwirkungsparameter minimiert werden, welche jedoch die thermodynamischen Eigenschaften der binären und ternären Randsysteme nicht beeinflussen dürfen. Die thermodynamischen Eigenschaften eines binären Systems beispielsweise werden berechnet unter Anwendung der Gibbsenergie, die sich zusammensetzt aus den Beiträgen der beiden beteiligten Elemente in jeder der im System existierenden Phase sowie den Parametern, welche die gegenseitigen Wechselwirkungen der Konstituenten der beteiligten Phasen beschreiben.

Die grundlegenden mathematischen Methoden für die Berechnung von Phasengleichgewichten beruhen auf der Minimierung der Gibbsenergie des Systems für eine bestimmte Temperatur, einen zugehörigen Druck und eine zugehörige Zusammensetzung. Dieser Ansatz ist für alle derzeit erhältlichen Softwareprodukte zur Modellierung von Phasendiagrammen und zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften der gleiche.

Der Gesamtbetrag der Gibbsenergie eines Systems kann folgendermaßen berechnet werden:

$$G^{\text{tot}} = \sum_p w^{\phi} G_m^{\phi} \quad (2.32)$$

w^{ϕ} bezeichnet die Menge an Phase ϕ im System mit m Komponenten.

Die molare Gibbsenergie einer Phase ϕ kann beschrieben werden als die Summe

$$G_{\text{ref}}^{\phi} = G_{\text{ref}}^{\phi} + G_{\text{id}}^{\phi} + G_{\text{E}}^{\phi} + G_{\text{mag}}^{\phi} + G_{\text{p}}^{\phi} + \dots \quad (2.33)$$

Hierbei ist G_{ref}^{ϕ} die molare Gibbsenergie der gewichteten Summe der System-Konstituenten (Elemente, Verbindungen, Moleküle, etc.) der Phase ϕ relativ zu dem gewählten Referenzzustand der stabilen Elemente. Sie ist definiert als:

$$G_{\text{ref}}^{\phi} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot G_i^{\phi} \quad (2.34)$$

Die Abhängigkeit von der Temperatur kann über die Parameter a-d_i folgender Gleichung approximiert werden:

$$G(T) = a + bT + cT \ln(T) + \sum_i d_i T^n \quad (2.35)$$

Hierbei sind a, b, c, d_i und n anpassbare Koeffizienten. Typische Werte für den Exponenten n sind 2, 3, -1, ... In vielen Fällen können diese Koeffizienten experimentell ermittelt werden, wie zum Beispiel durch Messung der Wärmekapazität. Handelt es sich um eine stöchiometrische Verbindung, so muss bei der Berechnung des Referenzzustandes die Bildungsenthalpie berücksichtigt werden:

$$G_{\text{ref}}^{\phi} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot G_i^{\phi} + G_f \quad (2.36)$$

G_{id}^{ϕ} in Gleichung 2.33 bezeichnet den Anteil der idealen stochastischen Verteilung der Konstituenten in dem Kristallgitter für ein n-komponentiges System:

$$G_{\text{id}}^{\phi} = RT \sum_{i=1}^n x_i \cdot \ln(x_i), \quad x = 1, \dots, n \quad (2.37)$$

G_{E}^{ϕ} ist die Gibbs-Excess-Energie, die den Einfluss der Nichtidealität der Mischung auf die thermodynamischen Eigenschaften einer Lösungsphase bezeichnet. Sie kann, wie oben bereits dargestellt, mit unterschiedlichen Ansätzen modellmäßig beschrieben werden.

Magnetische Anteile an der Gibbsenergie können genau so berücksichtigt werden wie Anteile aufgrund des Systemdrucks [5]. Dies ist mit den Termen G_{mag}^{ϕ} und G_{p}^{ϕ} in Gleichung 2.33 ausgedrückt. Diese Anteile sind in metallischen Systemen beispielsweise nicht sehr groß. Ihre Vernachlässigung kann aber zu Fehlern in der Beschreibung der Gesamtenergie führen.

Für eine erfolgreiche Umsetzung der Calphad-Methode müssen die Gibbsenergien aller Konstituenten im System in jeder der beteiligten Phasen bekannt sein.

Um alle Terme in Gleichung 2.33 auszudrücken, wird ein einzelnes Modell ausgewählt, welches abhängig von dem Charakter der zu beschreibenden Phase ist. Beispielsweise wird im Fall von Substitutionsmischkristallen und Flüssigkeiten, bei denen von einer zufälligen Anordnung der Moleküle in der Mischung ausgegangen werden kann, der Term G_{ref}^{ϕ} gemäß Gleichung 2.34 ausgedrückt. Falls die Konstituenten, die die feste Lösung bilden, reine Elemente sind, wird die Temperaturabhängigkeit der Gibbsenergie mit Gleichung 2.35 berechnet. Der Beitrag der Excess-Gibbsenergie G_{E}^{ϕ} wird meist mit der Muggianu-Erweiterung des Redlich-Kister-Formalismus folgendermaßen beschrieben [6], [7]:

$$G_{\text{E}}^{\phi} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n x_i x_j \sum_{z=0}^m L_{i,j} (x_i - x_j)^z + \sum_{\substack{i,j,k=1 \\ i \neq j \neq k}}^n x_i x_j x_k \cdot L_{ijk} \quad (2.38)$$

Hierbei beschreiben die temperaturabhängigen Wechselwirkungsparameter L_{ij} das Zusammenspiel der Komponenten i und j . In den meisten Fällen werden die ersten drei Koeffizienten benutzt ($z = 0, 1, 2$). Im Fall eines dreikomponentigen Systems werden ternäre Wechselwirkungsparameter L_{ijk} eingeführt. Diese werden durch das Fitten der Beschreibung der Gibbsenergie an experimentelle thermodynamische Daten und Phasenstabilitäten erhalten.

Komplexere Phasen, wie zum Beispiel stöchiometrische und nichtstöchiometrische intermetallische Phasen, sowie Einlagerungsmischkristalle werden im Allgemeinen mit dem Compound Energy Formalismus modelliert [8]. Hierbei wird die Kristallstruktur als aus verschiedenen Untergittern aufgebaut betrachtet. Die Legierungskonstituenten können sich nach einer bestimmten bevorzugten Anordnung auf diesen Untergittern verteilen. Nach derzeitigem Stand der Forschung ist die Beschreibung von Lösungsphasen und Mischphasen mithilfe von Untergittermodellen am weitesten verbreitet. Die Anordnung der Untergitter in

der Struktur des betrachteten Materials ist meist durch die Struktur der Phase vorgegeben. Ein typisches Beispiel für die Anwendung eines Modells mit zwei Untergittern ist die Beschreibung von Einlagerungsmischkristallen, wie Ferrite oder Austenite, in denen die metallischen Komponenten das eine Untergitter besetzen und die eingelagerten Elemente (C, N, O, B, oder Leerstellen) das andere. Für die generelle Beschreibung eines Systems mit l Untergittern, die mit n_l Konstituenten besetzt sind, kann G_{ref}^ϕ ausgedrückt werden als:

$$G_{\text{ref}}^\phi = \sum y_1^s y_j^1 \cdots y_k^u {}^0G_{i,j,\dots,k}^p \quad (2.39)$$

Die Summe erstreckt sich über alle möglichen Kombinationen, mit denen die Untergitter durch die entsprechenden Konstituenten besetzt sein können, wobei die Anzahl der einzelnen Konstituenten in den verschiedenen Untergittern oft unterschiedlich ist. y_i^s beschreibt den Molanteil der Komponente i im Gitter s . Diese Größe wird im Englischen mit site fraction bezeichnet. Die Terme ${}^0G_{i,j,\dots,k}^p$ stellen die Gibbsenergie der Komponenten (der sogenannten end members) dar, die den Zusammensetzungen entsprechen würden, wenn nur eine Komponente ein spezifisches Gitter besetzt. Typischerweise sind diese Komponenten real nicht existent, allerdings werden sie für die Modellierung nach der Calphad-Methode benötigt. Für den Grenzfall, dass alle Untergitter mit dem gleichen Element i besetzt sind, repräsentiert der Term ${}^0G_{i,j,\dots,k}^p = {}^0G_i^p$ die Gibbsenergie eines reinen Elementes i in der Phase ϕ (Gleichung 2.35). Die Gibbsenergien dieser hypothetisch angenommenen Strukturen können beispielsweise mithilfe von ab initio Methoden berechnet werden, da sie nicht aus Experimenten bestimmt werden können.

Der Anteil der idealen Mischung an der Gibbsenergie wird somit

$$G_{\text{id}}^\phi = RT \sum_{z=1}^l f_z \sum_{i=1}^{n_l} y_i^z \ln y_i^z \quad (2.40)$$

f_z bezeichnet den stöchiometrischen Koeffizienten für das entsprechende Untergitter und die zweite Summe beschreibt den Effekt der idealen Mischung auf dem Untergitter z . Der Beitrag der Exzess-Gibbsenergie kann analog zu Gleichung 2.38 berechnet werden. Entsprechend können auch ternäre Wechselwirkungsparameter $L_{i,j,k;l}$ in das Untergitter-

Modell für ein multikomponentiges System eingeführt werden, wenn drei Konstituenten ein Untergitter besetzen.

Zur Veranschaulichung soll für das oben erklärte generelle Untergittermodell als Beispiel der Fall mit zwei Untergittern betrachtet werden, bei dem die Komponenten A und B das erste (a) und C und D das zweite (b) Untergitter besetzen, also



Der Referenz-Anteil der Gibbsenergie lässt sich dann folgendermaßen beschreiben:

$$G_{\text{ref}}^{\phi} = y_A^1 y_C^2 {}^0G_{AC}^p + y_B^1 y_C^2 {}^0G_{BC}^p + y_A^1 y_D^2 {}^0G_{AD}^p + y_B^1 y_D^2 {}^0G_{BD}^p \quad (2.42)$$

${}^0G_{AC}^p$, ${}^0G_{BC}^p$, ${}^0G_{AD}^p$ und ${}^0G_{BD}^p$ sind die entsprechenden Gibbsenergien der End-Komponenten. Hierbei sind, wie oben erläutert, nicht alle notwendigerweise existent. y_i sind die entsprechenden Anteile auf den einzelnen Untergittern. Eine grafische Veranschaulichung ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

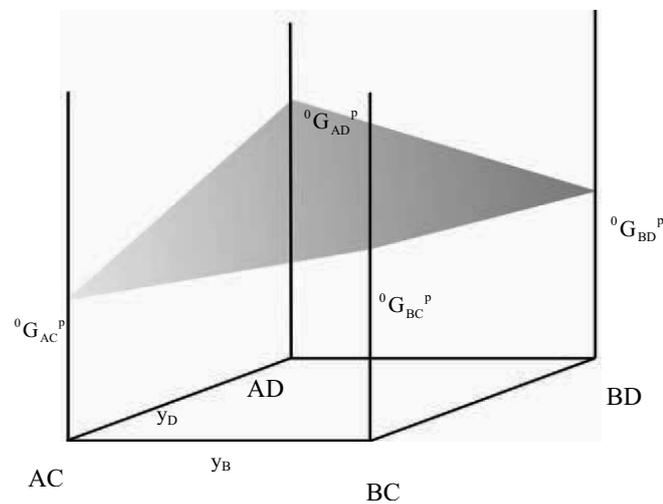


Abbildung 2.1: Referenzanteil G_{ref}^{ϕ} der Gibbsenergie [9]. Grafische Veranschaulichung nach Gleichung 2.42. Die Konstituenten A, B, C, und D bilden die End-Komponenten AC, AD, BC und BD

Der Anteil der willkürlichen Mischung in den einzelnen Untergittern ist dann beschreibbar als

$$G_{id}^p = RT \left[a \left(y_A^1 \ln y_A^1 + y_B^1 \ln y_B^1 \right) + b \left(y_C^2 \ln y_C^2 + y_D^2 \ln y_D^2 \right) \right] \quad (2.43)$$

Die Excess-Gibbsenergie wird dann folgendermaßen ausgedrückt:

$$\begin{aligned} G_E^p = & y_A^1 y_B^1 \left[y_C^2 \left({}^0L_{A,B,C}^p + {}^1L_{A,B,C}^p (y_A^1 - y_B^1) + {}^2L_{A,B,C}^p (y_A^1 - y_B^1)^2 \right) + \right. \\ & \left. + y_D^2 \left({}^0L_{A,B,D}^p + {}^1L_{A,B,D}^p (y_A^1 - y_B^1) + {}^2L_{A,B,D}^p (y_A^1 - y_B^1)^2 \right) \right] + \\ & + y_C^2 y_D^2 \left[y_A^1 \left({}^0L_{A,C,D}^p + {}^1L_{A,C,D}^p (y_C^2 - y_D^2) + {}^2L_{A,C,D}^p (y_C^2 - y_D^2)^2 \right) + \right. \\ & \left. + y_B^1 \left({}^0L_{B,C,D}^p + {}^1L_{B,C,D}^p (y_C^2 - y_D^2) + {}^2L_{B,C,D}^p (y_C^2 - y_D^2)^2 \right) \right] \end{aligned} \quad (2.44)$$

In diesem speziellen Fall sind die Variablen ${}^0L_{A,B,C}^p$ bis ${}^2L_{B,C,D}^p$ die temperaturabhängigen Wechselwirkungsparameter nullter, erster und zweiter Ordnung, welche die beiderseitigen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten A und B beschreiben, wenn das zweite Untergitter nur mit der Komponente C besetzt ist. Die übrigen L-Parameter haben entsprechend ähnliche Bedeutungen.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Modelle ermöglichen, die Gibbsenergien komplexer multikomponentiger Systeme, wie sie bei technischen Materialien in der Anwendung meist zu finden sind, mithilfe von Assessments zu beschreiben. In den folgenden Unterkapiteln werden weitere Modelle vorgestellt, die zum Teil Weiterentwicklungen der oben vorgestellten sind, zum Teil aber auch neuere Ansätze bieten.

Im Allgemeinen kann gesagt werden, dass die Modellierung von Phasendiagrammen nach der Calphad-Methode und die damit verbundenen Möglichkeiten, thermodynamische Daten in Bereichen zu bestimmen, die experimentell nicht oder nur schwer zugänglich sind, ein sehr vielversprechender Ansatz ist. Für eine erfolgreiche Modellierung eines Systems nach der Calphad-Methode müssen die Gibbsenergien aller beteiligten elementaren Komponenten in allen Phasenzusammensetzungen des entsprechenden Systems beschrieben werden. Existieren keine experimentellen Daten, können die Energiedifferenzen für den Standardzustand bei 0 K beispielsweise mithilfe von ab initio-Methoden abgeschätzt werden. Für die Beschreibung komplexer Phasen mit einer komplizierten kristallografischen Struktur kann sich das Problem ergeben, ein geeignetes Modell zu dessen Beschreibung zu finden.

Dies lässt sich möglicherweise unter Anwendung eines ebensolchen komplexen Modells lösen; allerdings erhält man somit eine Vielzahl von Freiheitsgraden für das System, welche unter Umständen schwer zu handhaben sind. Parameter eines binären oder ternären Systems, die schlecht abgeschätzt wurden, können beim Assessment höherkomponentiger Systeme zu Unstimmigkeiten führen. Mögliche Mängel in den Differenzen der strukturellen Energien bzw. der Gitterstabilitäten können leicht die Entropieterme und die Wechselwirkungsparameter kompensieren (siehe Gleichungen 2.40 und 2.44). Auf der einen Seite ist die Calphad-Methode aufgrund ihrer Freiheitsgrade sehr gut geeignet, komplexe Systeme darzustellen. Auf der anderen Seite ist genau dies auch der größte Nachteil der Methode. Die meisten Parameter können kaum physikalisch interpretiert werden. Die Weiterentwicklung der existierenden Modelle zur Beschreibung der Phasen eines Systems sowie zukünftige Neuentwicklungen sollten darauf abzielen, eine präzisere physikalisch-chemische Interpretation zu erlauben. Dies würde es auch ermöglichen, experimentelle Daten genauer und konsistenter abbilden zu können und würde dem vielversprechenden Ansatz, thermodynamische Basisdaten und Phasenstabilitäten mit Hilfe von ab initio-Berechnungen abzuschätzen, deutlich entgegen kommen. Ein besseres Verständnis der physikalischen Bedeutung der Exzess-Gibbsenergie würde es ermöglichen, diese aus theoretischen Betrachtungen abzuleiten anstatt aus der Anpassung der Phasendiagramm-Daten. Zu guter letzt sei erwähnt, dass eine verbesserte Beschreibung der flüssigen Phase beispielsweise durch Methoden der statistischen Mechanik nötig ist. Bis heute wird dies mithilfe empirischer Annahmen approximiert.

2.3 Thermodynamische Modellrechnungen

Thermodynamische Modellrechnungen erlauben die Interpolation und Extrapolation entsprechender Daten und die Vorhersage der thermodynamischen Eigenschaften multikomponentiger Mischungen. Mit Hilfe eines Programms zur Minimierung der Gibbsenergie können entsprechende thermodynamische Datenbanken dazu verwendet werden, Berechnungen zum Gleichgewicht der betrachteten Systeme durchzuführen. Für sinnvolle Extrapolationen und Interpolationen ist es besonders wichtig, dass das Modell die thermodynamischen Eigenschaften und die Struktur richtig abbildet.

Der einfachste Fall eines Lösungssystems ist die „einfache Austausch-Lösung“ (simple substitutional solution). Dabei wird angenommen, dass in einem binären System die Moleküle der Komponenten 1 und 2 sehr ähnliches Verhalten zeigen und somit durch die Mischung nur sehr kleine Änderungen der Bildungsenergie oder des Volumens zu beobachten sind. Die Atome und Moleküle zeigen eine zufällige Anordnung auf den Gitterplätzen. Die Gibbsenergie einer solchen Lösung kann folgendermaßen berechnet werden:

$$G = \sum x_i G_i^0 + G^m \quad (2.45)$$

Hierbei bezeichnet G_i^0 die Gibbsenergie der reinen Komponente i der Mischung, x_i ist der zugehörige Molenbruch. Der Term G^m ist die Gibbssche Mischungsenergie und bezeichnet das Lösungsverhalten der Mischung. Das einfache Lösungsmodell geht von der zufälligen Verteilung der Atome auf den Gitterplätzen und einer einfachen paarweisen Wechselwirkung zwischen den unterschiedlichen Atomen aus, wobei sich die Gibbsenergie aus

$$G^m = -TS_m^{\text{ideal}} + G^{\text{ex}} \quad (2.46)$$

berechnen lässt. Die ideale Mischungsenthalpie (Bragg-Williams) kann aus der Boltzmann Gleichung berechnet werden:

$$S_m^{\text{ideal}} = -R \sum x_i \ln x_i \quad (2.47)$$

Der Term $-TS_m^{\text{ideal}}$ ist sowohl für ideale als auch nichtideale Lösungen bedeutend. Durch ihn wird die typische Form eines konkaven Verlaufs für binäre Systeme und eines konvexen für ternäre bestimmt. Üblicherweise werden die weiteren zur Gibbsenergie beitragenden Terme in der Excess Gibbsenergie G^{ex} summiert. Die Gibbsenergie kann somit folgendermaßen berechnet werden:

$$G = \sum x_i G_i^0 + RT \sum X_i \ln x_i + G^{\text{ex}} \quad (2.48)$$

Die Excessgrößen beschreiben hierbei die Abweichung vom idealen Verhalten und sind daher wichtig für Modellrechnungen. Für die reinen Phasen am Rande eines höherkomponentigen Systems geht der Term für die Gibbsenergie gegen Null. Es hat sich als geeignet erwiesen, die Abhängigkeit der Gibbsenergie von der Zusammensetzung des Systems durch die Einführung des Molenbruchproduktes $x_1 \cdot x_2$ zu beschreiben, das jeweils für die reinen Komponenten zu Null wird. Somit kann die Gibbsenergie ausgedrückt werden als:

$$G^{\text{ex}} = \alpha x_1 x_2 \quad (2.49)$$

Hierbei bezeichnet α ein Maß für die Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten 1 und 2. Für die sogenannte reguläre Lösung ist α eine Konstante, die unabhängig von der Temperatur und der Zusammensetzung ist.

2.3.1 Assessment und Optimierung thermodynamischer Daten

Für die modellmäßige Beschreibung von Mischungen wird zunächst die Gibbsenergie des Systems mit einem Polynomansatz beschrieben. Die Excess-Größen einer einfachen binären Lösung können oft mit der Erweiterung des Terms zur Beschreibung der Gibbsenergie ausgedrückt werden:

$$G^{\text{ex}} = \alpha x_1 x_2, \text{ mit } \alpha = {}^0L_{12} + {}^1L_{12}(x_1 - x_2) + {}^2L_{12}(x_1 - x_2)^2 + \dots \quad (2.50)$$

Hierbei sind ${}^kL_{12}$ empirische Koeffizienten. Diese sind meist linear abhängig von der Temperatur. Wird der Ausdruck nach dem ersten Term abgebrochen, so ergibt sich die Beschreibung für eine reguläre Lösung. Der Polynomansatz ist eine Erweiterung der Theorie regulärer Lösungen. Dieser Ansatz wurde zunächst von Redlich und Kister [10] für organische Flüssigkeiten eingeführt. Die Excess-Gibbsenergie für ein höherkomponentiges System kann durch

$$G^{\text{ex}} = \sum_{i < j} x_i x_j \sum_{v=0}^{n_{ij}} L_{ij}^{(v)} (x_i - x_j)^v \quad (2.51)$$

beschrieben werden, wobei $L_{ij}^{(v)}$ die Koeffizienten für die Wechselwirkungen zwischen der i-ten und j-ten Komponente beschreiben:

$$L_{ij}^{(v)} = A_{ij}^{(v)} + B_{ij}^{(v)}T + C_{ij}^{(v)}T \ln T + D_{ij}^{(v)}T^2 + \dots \quad (2.52)$$

Zur Parameteroptimierung können konventionelle Programme wie zum Beispiel das Optimierungsmodul OptiSage in FactSage [11] benutzt werden. Hierbei wird ein Bayesischer Algorithmus verwendet. Dieser stützt sich auf zwei wesentliche Bestandteile: zum einen die Differenz zwischen den vorherberechneten und den experimentellen Daten und zum anderen auf den Unterschied zwischen abgeschätzten und a priori festgelegten Parameterwerten, welche aus unabhängigen Messungen oder theoretischen Betrachtungen stammen.

Das Modul zur Parameter-Optimierung wird für das Assessment der Koeffizienten des Polynoms zur Darstellung der Gibbsenergie des Systems unter Berücksichtigung experimenteller thermodynamischer Daten verwendet. Folgende Daten können hierbei berücksichtigt werden:

- Informationen zum Phasendiagramm. Das sind im Wesentlichen Temperaturen und möglicherweise Drücke sowie Menge und Zusammensetzung der Phasen im Gleichgewicht.
- Kalorimetrische Informationen wie zum Beispiel Bildungsenthalpien, Lösungswärmen oder Mischungsenthalpien und Wärmekapazitäten.

- Informationen zur Gibbsenergie des Systems wie zum Beispiel thermodynamische Aktivitäten aus Dampfdruck-Messungen oder EMF-(electromotive force) Messungen.
- Daten zum Volumen, welche mit einem Dilatometer bestimmt werden können.

Alle betrachteten Messungen enthalten Informationen, die letztendlich zu der Funktion der Gibbsenergie der Phasen im System beitragen. In dem Assessment werden alle Daten zur Gibbsenergie und die experimentellen Daten in einem vorläufig gültigen Satz an thermodynamischen Parametern zusammengefasst. Der Optimierer entscheidet, welche Daten verändert werden dürfen und welche unberührt bleiben sollen und welche neuen Parameter eingefügt werden sollen, um auch Assessments von Daten für nicht ideale Lösungsphasen durchzuführen.

2.3.1.1 Das modifizierte quasichemische Modell

Der Ansatz des quasichemischen Modells wurde zuerst von Guggenheim [12] vorgeschlagen. Systeme mit einer flüssigen Phase, die über einen weiten Bereich der Zusammensetzung starke strukturelle Ordnung zeigen, haben meist einen V-förmigen Verlauf der Mischungsenthalpie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung mit dem Minimum nahe bei der Zusammensetzung der stärksten Fehlordnung. Die Entropie für solche Systeme zeigt einen m-förmigen Verlauf. Die thermodynamischen Eigenschaften geordneter Systeme werden im quasichemischen Modell durch Gleichungen mit einer möglichst kleinen Anzahl an veränderlichen Parametern abgebildet, die auf einem physikalischen Modell basieren. Diese ergeben dann den typischen Verlauf der ΔH - und ΔS -Funktionen.

Eine Modifikation des quasichemischen Modells von Pelton und Blander [13] für Systeme mit Nahordnung (short-range ordering) erfüllt diese Anforderungen. In einem binären System mit den Komponenten 1 und 2 werden die Teilchen austauschbar auf einem quasi-Gitter gemischt. Die relativen Anteile der nächsten Nachbarpaare 1-1, 1-2 und 2-2 werden aus der Änderung der Energie berechnet, die mit der Bildung zweier 1-2 Paare aus einem 1-1 und einem 2-2 Paar nach der Gleichung

$$(1-1)+(2-2)=2(1-2) \quad (2.53)$$

resultiert. Ist die Energieänderung Null, so ist die Lösung eine ideale Mischung. Wird die Energieänderung negativ, so bilden sich bevorzugt 1-2 Paare. Die Form der Enthalpie- und Entropiekurven nehmen immer mehr die eingangs beschriebenen Formen an. Die nächsten Nachbarpaare sind auf dem Quasigitter gemischt. Die Koordinationszahl der nächsten Nachbarn z ist konstant. Die Paare haben die jeweiligen Bindungsenergien ε_{ij} . Mit der Gesamtanzahl der Paare in einem Mol der Lösung lässt sich für eine Reaktion nach Gleichung 2.53 die Enthalpieänderung ω definieren:

$$\omega = \frac{N^0 z}{2} (2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}) \quad (2.54)$$

Die nicht strukturmäßige Entropieänderung (non-configurational entropy change) η lässt sich auf die gleiche Weise definieren:

$$\eta = \frac{N^0 z}{2} (2\sigma_{12} - \sigma_{11} - \sigma_{22}) \quad (2.55)$$

wobei σ_{ij} der entsprechende Entropieanteil der Paarbindung i - j ist.

n_{11} , n_{22} und n_{12} sind die entsprechenden Mole jedes Paar-Bindungstyps in der Lösung. Der Anteil jedes i - j Paares ergibt sich dann zu

$$x_{ij} = \frac{n_{ij}}{n_{11} + n_{22} + n_{12}} \quad (2.56)$$

In der Mischung werden aus 1-1 und 2-2 Paaren die 1-2 Paare gebildet. In dem Modell ergibt sich dann die Mischungsenthalpie aus der Summe der Paar-Bindungsenergien:

$$\Delta H = \frac{x_{12}}{2} \omega \quad (2.57)$$

Die molare Entropie der Lösung ergibt sich zu:

$$S^E = -\frac{Rz}{2} \left(x_{11} \ln \frac{x_{11}}{x_1^2} + x_{22} \ln \frac{x_{22}}{x_2^2} + x_{12} \ln \frac{x_{12}}{2x_1x_2} \right) + \frac{x_{12}}{2} \eta \quad (2.58)$$

x_1 und x_2 bezeichnen hier die Molenbrüche der Komponenten 1 und 2 in der Mischung.

Die Gleichgewichts-Konzentration der verschiedenen Paare lässt sich durch die Minimierung der Gibbsenergie berechnen:

$$\frac{d(\Delta H - T\Delta S)}{dx_{12}} = 0 \quad (2.59)$$

Damit ergibt sich:

$$\frac{x_{12}^2}{x_{11}x_{22}} = 4e^{-\frac{2(\omega-\eta T)}{zRT}} \quad (2.60)$$

Gleichung 2.60 kann als Gleichgewichtskonstante für die Reaktion in Gleichung 2.53 interpretiert werden. Daher hat das Modell auch seinen Namen.

Wenn $\omega=0$ und $\eta=0$, dann ergibt sich $\Delta H=0$ und $S^E=0$. Die Mischung zeigt ideales Verhalten. Das quasichemische Modell in der hier vorgestellten Form ist nur gültig für eine Dimension ($z=2$). Für Systeme mit hoher Ordnung wird die Entropie nur korrekt berechnet, wenn $z=2$ ist.

Durch die hier dargestellte Form des Modells ergibt sich die maximale Ordnung des Systems für $x_1=x_2=1/2$.

Zur besseren Anwendung des Modells und zur Beseitigung dieser Einschränkungen wurde das Modell mehrfach modifiziert und erweitert [14, 15, 16, 17]. Die entsprechenden Details sind den hier angegebenen Referenzen zu entnehmen.

Hiermit ist es möglich, Systeme mit kationischen und anionischen Anteilen und mit nicht regulären Mischungen auf verschiedenen Untergittern mit maximaler Ordnung bei jeder beliebigen Zusammensetzung zu beschreiben.

2.3.1.2 Das UNIQUAC-Modell

Das von Prausnitz, Abrams und anderen in den siebziger Jahren vorgeschlagene UNIQUAC-Modell (**u**nited **q**uasi **c**hemical theory) [18] ist stark verbreitet zur Beschreibung von Dampf-Flüssigkeits- und Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichten multinärer Mischungen. Daher existieren umfangreiche Datensammlungen mit den erforderlichen Reinstoffparametern für eine Vielzahl von Stoffen und Stoffgemischen.

Das UNIQUAC-Modell beruht auf einer Erweiterung des quasichemischen Modells von Guggenheim [12] unter Berücksichtigung unterschiedlicher Größen der Teilchen und unter Einbeziehung lokaler Oberflächenbrüche.

Hierbei wird angenommen, dass die Verteilung der Teilchen in der Mischung nicht rein statistisch, sondern gemäß den unterschiedlichen Wechselwirkungen der Teilchen lokal verschieden ist. Sind zum Beispiel in einer binären Mischung der Komponenten 1 und 2 die Wechselwirkungen 1-2 größer als die von 1-1, werden in der näheren Umgebung eines Teilchens 1 eher Teilchen der Komponente 2 zu finden sein. Die lokale Zusammensetzung um ein Teilchen 1 unterscheidet sich also von der Gesamtzusammensetzung der Mischung. Die molare Exzess-Energie einer Mischung setzt sich bei dieser Betrachtungsweise zusammen aus einem Anteil, der die unterschiedlichen zwischenmolekularen Wechselwirkungen erfasst und einem kombinatorischen Anteil, der die unterschiedlichen Anordnungsmöglichkeiten der Molekülsegmente berücksichtigt.

Die Aktivität einer Komponente i in einer multinären flüssigen Mischung aus n Komponenten berechnet sich nach dem UNIQUAC-Ansatz folgendermaßen:

$$\begin{aligned} \ln a_i(w_i, w_j, \dots, w_n, \tau_{ij}, \tau_{ji}, \dots, \tau_{in}, \tau_{ni}) = \\ \ln v_i + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{v_i} + l_i - \sum_{j=1}^n v_j \frac{r_i}{r_j} l_j - q_i'' \ln \sum_{j=1}^n \Theta_j'' \tau_{ji} \\ + q_i'' + \Theta_i'' \frac{\sum_{j=1}^n \Theta_j'' \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \Theta_k'' \tau_{kj}} \end{aligned} \quad (2.61)$$

Hierbei bedeuten:

i, j, k : Indizes für die Komponenten

Z : Koordinationszahl der Teilchen in der Mischung

r_i, q_i, q_i'' : Reinstoffspezifische Parameter (rel. Volumen, rel. Oberfläche der Teilchen bezogen auf das Volumen bzw. die Oberfläche einer CH_2 -Einheit in Polyethylen). q'' ist die sogenannte effektive Oberfläche, die für Systeme mit Wasserstoffbrückenbindungen zur besseren Beschreibung eingeführt wurde. r und q können beispielsweise aus Röntgenstrukturdaten abgeschätzt werden.

τ_{ij}, τ_{ji} : Wechselwirkungsparameter mit $\tau_{ij} = \exp(-\Delta u_{ij} / RT)$, wobei Δu_{ij} ist die Differenz der Wechselwirkungsenergien gleicher Teilchen untereinander

$$l_i = \frac{Z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

v_i, v_j : Volumenbrüche der Komponenten

$\Theta_i, \Theta_j, \Theta_i'', \Theta_j''$: Oberflächenbrüche der Komponenten.

Es gilt:

$$v_i = \frac{w_i / \rho_i}{\sum w_j \rho_j} \quad \Theta_i = \frac{v_i (q_i / r_i)}{\sum v_j (q_j / r_j)} \quad \Theta_i'' = \frac{v_i (q_i'' / r_i)}{\sum v_j (q_j'' / r_j)} \quad (2.62)$$

Wählt man eine Komponente, deren Segmente die Plätze im Quasigitter der Mischung besetzen, und lässt den Molenbruch dieser gegen Null gehen, so erhält man für die Aktivität einer Komponente i in einem multinären Polymergemisch nach UNIQUAC:

$$\begin{aligned} & \ln a_i(w_i, w_j, \dots, w_n, w_M, \tau_{ij}, \tau_{ji}, \dots, \tau_{in}, \tau_{ni}, \tau_{iM}, \tau_{Mi}, \tau_{jM}, \\ & \tau_{Mj}, \dots, \tau_{nM}, \tau_{Mn}) = \\ & \ln v_i + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{v_i} + l_i - \sum_{j \neq M} v_j \frac{r_j}{r_j} l_j - r_j v_M \left(\frac{Z}{2} \left(1 - \frac{q_M}{r_M} \right) - 1 \right) \\ & + q_i - q_i'' \sum_{j=1}^n \frac{\Theta_j'' \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \Theta_k'' \tau_{kj}} \end{aligned} \quad (2.63)$$

mit

M : Index

w_M : Gewichtsbruch

τ_{iM}, τ_{Mi} : Wechselwirkungsparameter zwischen fester Phase und gelöster Komponente i

q_M/r_M : Verhältnis spezifische Oberfläche gegen spezifisches Volumen

Für den Fall, dass in der flüssigen Phase nur eine Komponente gelöst ist, reduziert sich Gleichung 2.63 zu

$$\begin{aligned}
 \ln a_i(w_i, \tau_{iM}, \tau_{Mi}) &= \ln(p_i / p_{i0}) = \\
 \ln v_i + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{v_i} + l_i - v_i l_i \\
 - r_i v_M \left(\frac{Z}{2} \left(1 - \frac{q_M}{r_M} \right) - 1 \right) - q_i'' \ln(\Theta_i'' + \Theta_M'' \tau_{Mi}) \\
 + q_i'' - q_i'' \left(\frac{\Theta_i''}{\Theta_i'' + \Theta_M'' \tau_{Mi}} + \frac{\Theta_M'' \tau_{iM}}{\Theta_M'' + \Theta_i'' \tau_{iM}} \right)
 \end{aligned} \tag{2.64}$$

Das Verhältnis q_M/r_M kann aus der Geometrie abgeschätzt werden. Es verbleiben die zwei anpassbaren Parameter τ_{iM} und τ_{Mi} . Im UNIQUAC-Modell sind diese Größen ein Maß für die energetische Wechselwirkung der Komponente i .

Eine rechnerische Umsetzung des UNIQUAC-Modells für stark nichtideale Gemische und eine Reihe von Daten für unterschiedliche Systeme findet sich in [19].

Ein Einsatz des UNIQUAC-Modells zur Berechnung von Aktivitäten ist nur in solchen Fällen von Vorteil, in denen andere Beziehungen versagen, da für den UNIQUAC-Ansatz eine große Zahl an Wechselwirkungsparametern bekannt sein bzw. bestimmt werden muss.

2.3.1.3 Das Assoziatmodell

Die Modellvorstellungen des Assoziatmodells beruhen auf den Arbeiten von Hastie, Bonnell et. al. [20, 21]. Hierbei ist es das Ziel, Dampfdrücke und Zusammensetzungen der gasförmigen Phase für Systeme vorauszubestimmen, für die wenige experimentelle Daten verfügbar sind. Mit diesem Ansatz lassen sich zufriedenstellende Ergebnisse erzielen, wenn die thermodynamischen Wechselwirkungen der Mischung geringe Änderungen (zum Beispiel in Abhängigkeit der Temperatur) zeigen. Beispielsweise sollte die Änderung der thermodynamischen Aktivitäten kleiner als 10 Größenordnungen sein.

Zur Modellierung werden zusätzliche neutrale Komponenten eingeführt, deren Zusammensetzung sich auf die kongruent schmelzenden Komponenten eines Systems bezieht. Die Standard Gibbs-Bildungsenergie $\Delta_f G(T)$ als Funktion der Temperatur wird dabei

oft aus der Schmelzwärme der festen Komponenten bestimmt. Die Standard Bildungsenergie jeder Spezies ist definiert durch

$$\Delta_f G(T) = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + \frac{f}{T} \quad (\text{J/mol}) \quad (2.65)$$

Hierbei bezeichnen a-f die anpassbaren Koeffizienten, die durch geeignete Verfahren gefittet werden. Die berechnete Konzentration jeder individuellen Komponente in der Lösung wird als die Aktivität der Komponente in dem System übernommen. Auf diese Annahme stützt sich das Modell. Die Gibbsenergie der Lösung wird folgendermaßen berechnet:

$$G = \sum_i x_i G_i = \sum_i x_i (G_i^0 + RT \ln x_i) \quad (2.66)$$

Die Gleichgewichts-Zusammensetzung wird dann durch Minimierung der freien Energie des Systems berechnet. Dieses Lösungsmodell mit dem Ansatz der idealen Mischbarkeit der Komponenten bietet folgende Möglichkeiten:

- Auswahl von bekannten festen oder flüssigen Komponenten als Assoziat
- Zuordnung hypothetischer Komponenten für die Lösungsphasen, wo dies nötig ist
- Zuordnung der Gibbs-Bildungsenergie $\Delta_f G(T)$ der Modellkomponenten aus experimentellen Daten
- Minimierung der Gibbsenergie zur Ermittlung des Gleichgewichtszustandes und damit der Aktivitäten

Die Vorteile dieses Ansatzes sind:

- Das thermodynamische Verhalten komplexer Systeme wird über einen großen Bereich der Zusammensetzung und der Temperatur wiedergegeben
- Die Aktivitäten der Komponenten werden auch in metastabilen Gleichgewichten vorausberechnet
- Das Modell hat eine physikalische Bedeutung und ist leicht verständlich

Eine Schwachstelle des Modells ist, dass es nur auf Systeme mit einer negativen Abweichung vom Raoult'schen Gesetz anwendbar ist. Positive Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz ergeben sich beim Vorhandensein von Mischungslücken in der flüssigen Phase. Aus diesem Grunde kann das Modell entsprechend modifiziert werden, damit auch Wechselwirkungsenergien eingeführt werden können. Mit Hilfe der dadurch zusätzlich

eingeführten Parameter ist es möglich, Mischungslücken in einer Lösungsphase abzubilden. Hierdurch ergeben sich Gleichungen für die Gibbsenergie, welche die Extrapolation und Interpolation in Temperatur- und Zusammensetzungsbereiche erlaubt, für die zunächst keine Daten vorlagen. Die Gibbsenergie eines binären Assoziats kann durch die Gleichung

$$G = \sum_i x_i G_i^0 + RT \sum_i x_i \ln x_i + G^{\text{ex,bin}} \quad (2.67)$$

ausgedrückt werden. Hierbei wird die Excess-Gibbsenergie als Redlich-Kister-Polynom ausgedrückt (vgl. Gleichungen 2.51 und 2.52). Ternäre Excess-Terme können ebenfalls berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned} G^{\text{ex,term}} &= \sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k L_{ijk}^{(T)}, \\ L_{ijk} &= x_i L_i(T) + x_j L_j(T) + x_k L_k(T) \end{aligned} \quad (2.68)$$

Komplexe höherkomponentige Systeme werden entsprechend den Ansätzen von Pelton und Blander [13] modelliert. Die experimentell bekannten binären und ternären Randsysteme werden so modelliert, dass die entsprechenden Phasendiagramme und thermodynamischen Daten möglichst genau wiedergegeben werden. Für Mischungslücken in der flüssigen Phase können ebenfalls zusätzliche Wechselwirkungsparameter eingeführt werden, beispielsweise in der Form von Redlich-Kister-Polynomen. Das Fitten der Phasendiagramme kann oft durch einfache Routinen erfolgen, ohne dabei auf anspruchsvolle Optimierungsroutinen zurückgreifen zu müssen.

2.3.2 Die Erstellung konsistenter thermodynamischer Datenbanken

Erfolgreiches Modellieren thermodynamischer Eigenschaften multikomponentiger Systeme beruht nicht allein auf der Anwendung theoretisch korrekter und fehlerfreier Modelle, sondern auch auf der Existenz konsistenter und zuverlässiger thermodynamischer Datenbanken. Die Parameter, die die Gibbsenergien der Elemente der unterschiedlichen Phasen sowie ihre Wechselwirkungen und ihre Nicht-Idealitäten beschreiben, erhält man durch kritisches Assessment der verfügbaren Daten. Diese Parameter werden in Datenbanken

zusammengefasst, meist für spezifische Materialgruppen, wie zum Beispiel Datenbanken für Salze, für metallische Ni-Basislegierungen oder für oxydische Systeme. Andererseits kann eine thermodynamische Datenbank nicht einfach eine Sammlung thermodynamischer Assessments sein, die von verschiedenen Autoren für unterschiedliche Systeme und Anwendungen publiziert sind. Selbst wenn die individuellen Assessments die thermodynamischen Eigenschaften und Phasendiagramme in jeder Hinsicht gut reproduzieren und der Assessor den generell anerkannten Regeln und Vorgehensweisen gefolgt ist, kann eine daraus kompilierte Datenbank Fehler bei der Übertragung auf höherkomponentige Systeme erzeugen und zu Problemen bei ihrer Verwendung führen [22]. Die Konsistenz einer Datenbank ist die wichtigste Bedingung für ihre Anwendbarkeit. Die Beschreibungen der Gibbsenergien aller beteiligten Konstituenten müssen eindeutig sein, auf den gleichen Annahmen und Voraussetzungen beruhen sowie unter Anwendung der gleichen Modelle erstellt worden sein. Eine zuverlässige thermodynamische Datenbank muss bezüglich folgender Kriterien konsistent sein:

- Die verwendeten Modelle zur Beschreibung der Gibbsenergie müssen zu denen der Beschreibung der reinen Komponenten und der beteiligten Konstituenten passen.
- Modelle und Bezeichnungen zur Beschreibung derselben Phase, die für verschiedene Systeme innerhalb der Datenbank existieren, müssen gleich sein.
- Thermodynamische Daten verschiedener Autoren, die zur Beschreibung der Gibbsenergien derselben Elemente oder Spezies in ähnlichen Systemen verwendet werden, müssen konsistent sein.

Die erste Bedingung wird im Allgemeinen erfüllt, da in der Literatur mittlerweile Standardmodelle für die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Gibbsenergie Verwendung finden. Dennoch können Konsistenzprobleme auch entstehen, wenn für alle Assessments dasselbe Modell verwendet wird, falls beispielsweise die Bezeichnung der Elemente i und j in verschiedenen Assessments zur Verwendung in derselben Datenbank nicht gleich sind. Anstatt der Redlich-Kister-Muggianu-Gleichungen können zur Beschreibung der Gibbsenergien auch Formalismen wie die Gleichungen von Kohler oder Toop (für ternäre Systeme) verwendet werden [22]. Daher sollte für die Erstellung der Datenbanken überprüft werden, welche Polynome für die Beschreibung der Excess Gibbsenergie verwendet wurden.

Die Erfüllung der zweiten Konsistenzbedingung ist meist weitaus schwieriger, da verschiedene Autoren unterschiedliche Modelle für die Beschreibungen einzelner Phasen gewählt haben und diese oft abweichend voneinander bezeichnen. Beispielsweise gibt das Untergitter-Modell des sogenannten Compound-Energy-Formalismus, der oft für metallische Systeme verwendet wird, dem Autor völlige Freiheit in der Wahl der Anzahl der Untergitter, der Besetzungen der Gitterplätze und so weiter. Viele Systeme wurden von unterschiedlichen Autoren für verschiedene Zwecke modelliert. Daher ist es von großer Bedeutung für die Erstellung einer konsistenten Datenbank, dass unachtsames Vermischen der Daten aus verschiedenen Quellen vermieden wird. Schwierigkeiten mit der Konsistenz ergeben sich meist dann, wenn versucht wird, aus den Assessments unterschiedlicher Autoren zu binäre oder ternäre Randsysteme höherkomponentige Systeme zu berechnen.

Die dritte Konsistenzbedingung betrifft die Beschreibung der Gibbsenergien für ein Element oder eine Verbindung in einer vorgegebenen kristallografischen Struktur der betreffenden Untergitter. Hierbei ist es wichtig für die Berechnung der Gibbsenergien, für jedes in der Datenbank repräsentierten Systems den gleichen Satz thermodynamischer Daten zu verwenden. Dies ist unerlässlich für die Beschreibung von Komponenten, die nicht in der Natur existieren und daher nur zur Beschreibung der Gibbsenergie gebraucht werden. Hierbei sind die thermodynamischen Eigenschaften nicht experimentell zugänglich, und daher müssen die Parameter abgeschätzt werden oder durch die Modellierung höherkomponentiger Systeme zugänglich gemacht werden. In jüngster Zeit werden ab initio-Methoden verwendet, um die Energien solcher Verbindungen zu bestimmen.

Thermodynamische Datenbanken bestehen aus einem konsistenten Satz thermodynamischer Funktionen und stellen die Basis für die Berechnung von Reaktionsgleichgewichten oder Phasendiagrammen dar. Es gibt zwei grundsätzliche Arten von Datenbanken, die Reinstoffdatenbanken, in denen die Funktionen der reinen Komponenten und Phasen zusammengefasst sind, sowie Datenbanken für Mischphasen. Die Datenbanken für die reinen Komponenten beinhalten die Werte der Bildungsenthalpie bei 298K, die Entropie, sowie die Wärmekapazität als Funktion der Temperatur. Zusätzlich können noch Daten wie magnetische Eigenschaften und molares Volumen zusammen mit Ausdehnungskoeffizienten und Kompressibilitäten als Funktion der Temperatur hinterlegt sein.

Mischungsdatenbanken erlauben Gleichgewichtsrechnungen unter Einbeziehung von Lösungsphasen. Um möglichst detaillierte Phasendiagrammrechnungen durchführen zu

können, ist es wichtig, die Mischungseigenschaften so genau wie möglich zu beschreiben. Die berechneten Phasengleichgewichte hängen stark von der Beziehung der thermodynamischen Aktivität und der Zusammensetzung des Systems ab. Die Mischungsenthalpie ergibt sich im Wesentlichen aus der Veränderung der Bindungsenergien der nächsten Nachbarn. Die Bindungsenergien ε_{11} , ε_{22} , ε_{12} der nächsten Nachbar-Paare sind unabhängig von der Temperatur und der Zusammensetzung und die durchschnittliche Koordinationanzahl z der Anzahl der nächsten Nachbarn ist konstant. In einem Mol der Lösung finden sich $\frac{N^0 z}{2}$ Bindungspaare, wobei N^0 die Avogadrozahl bezeichnet. Da die Verteilung der Atome zufällig ist, ergeben sich für die Wahrscheinlichkeiten, dass eine Bindung nach dem Typ 1-1, 2-2 oder 1-2 vorliegt, x_1^2 , x_2^2 und $2x_1x_2$. Die molare Mischungsenthalpie berechnet sich dann aus der Summe der Bindungsenergien der einzelnen Paare in einem Mol der Lösung:

$$\begin{aligned}\Delta H^{\text{mix}} &= \frac{N^0 z}{2} (x_1^2 \varepsilon_{11} + x_2^2 \varepsilon_{22} + 2x_1 x_2 \varepsilon_{12} - x_1 \varepsilon_{11} - x_2 \varepsilon_{22}) = \\ &= (N^0 z) \left(\varepsilon_{12} - \frac{(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})}{2} \right) x_1 x_2 = C_1 x_1 x_2\end{aligned}\quad (2.69)$$

Hierbei ist C_1 konstant.

Um die Gibbsenergie realer Lösungen zu beschreiben, wird die chemische Aktivität a_i einer Komponente i benötigt.

$$G_i = G_i^0 + RT \ln a_i = G_i^0 + RT \ln x_i + TRT \ln f_i \quad (2.70)$$

$a_i = x_i f_i$ bezeichnet die Aktivität. f_i ist der Aktivitätskoeffizient der Komponente i . G_i^0 ist die Gibbsenergie der Komponente i im Referenzzustand. Hierfür wird im Allgemeinen die reine Phase i so gewählt dass Temperatur und Druck gleich mit den Werten der Mischung sind.

2.4 Grundlagen der ab initio-Berechnungen zur Elektronenstruktur

Die meisten Eigenschaften fester, flüssiger und gasförmiger Verbindungen können letztendlich zurückgeführt werden auf die Wechselwirkungen der Elektronen der Atome, aus denen die zu betrachtende Spezies aufgebaut ist. Daher ist es interessant, die Elektronenstruktur der Komponenten und Verbindungen berechnen zu können, um somit zum einen experimentelle Ergebnisse besser verstehen und interpretieren zu können, zum anderen aber auch ein Werkzeug in die Hand zu bekommen, das es ermöglicht, physikalische und chemische Materialeigenschaften allein aus den Strukturinformationen der Materie vorabzurechnen zu können.

Die ab initio-Berechnungen der Elektronenstruktur beruhen auf den Grundlagen der Quantentheorie. Hierbei sind die Atommasse der Konstituenten und Strukturdaten die Ausgangsgrößen. Generell ist die Aufstellung der quantenmechanischen Gleichungen zur Elektronenstruktur, die alle Wechselwirkungen der Elektronen und den Atomen beschreibt, nicht besonders schwer. Allerdings ist der Rechenaufwand zum Lösen dieser Gleichungssysteme sehr hoch, da die Anzahl der aufzustellenden Gleichungen aufgrund der großen Menge unterschiedlicher möglicher Wechselwirkungen sehr groß werden kann. Heutzutage ist es nicht möglich, die entsprechenden Gleichungen in ihrer Gesamtheit zu lösen, ohne vereinfachende Annahmen zu treffen. Mit steigender verfügbarer Rechenleistung nimmt auch die Genauigkeit der Lösungen zu.

Seit den 1980er Jahren wird die Theorie der Strukturmodellierung der Elektronen und der daraus resultierenden Möglichkeit, Materialeigenschaften zu berechnen, und damit verbunden, neue Materialien zu konzipieren, stetig weiter entwickelt. Aus den Synergien klassischer festkörper-physikalischer Ansätze kombiniert mit den Werkstoffwissenschaften sind die computer-gestützten Materialwissenschaften (computational materials sciences) hervorgegangen. Dies hat bereits dazu geführt, dass mit steigender Rechnerleistung und –verfügbarkeit, etwa durch weltweite Vernetzung, die Verlässlichkeit der aus den Strukturdaten berechneten Materialeigenschaften stark zugenommen hat. Der derzeitige Stand der Forschung in Bezug auf die Berechnungen der Elektronenstruktur führen zu sehr präzisen Lösungen der Kohn-Sham-Gleichungen [23] und erlauben somit ein tieferes Verständnis von Werkstoffen auf der Atom- und Elektronenebene, auch und gerade für Systeme, deren Eigenschaften nicht experimentell zugänglich sind.

Die Kombination von ab initio-Berechnungen mit den oben erwähnten CALPHAD-Methoden zur Berechnung von Phasendiagrammen ist ein sehr vielversprechender Ansatz.

Somit kann es möglich sein, thermodynamische Basisdaten für ein Assessment mit Hilfe der Elektronenstruktur- Berechnungen zu bestimmen, vor allem in Bereichen, in denen experimentelle Daten nicht verfügbar sind [24, 25, 26].

2.4.1 Grundlegende Gleichungen der ab initio-Berechnungen

Sind relativistische Effekte vernachlässigbar, so können die Zustände der Elektronen mit den nicht-relativistischen Schrödinger-Gleichungen beschrieben werden:

$$H_{e,\{R_\alpha\}} \Psi = E\Psi \quad (2.71)$$

Hierbei ist E die Energie des Systems. Die Hamilton Funktion H ist folgendermaßen definiert:

$$H_{e,\{R_\alpha\}} = -\sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{e,\{R_\alpha\}}(r_i) + \sum_{i,j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.72)$$

$\{R_\alpha\}$ bezeichnet die momentanen Positionen der Atomkerne, $\{r_i\}$ die entsprechenden Positionen der Elektronen. Der erste Term in Gleichung 2.72 beschreibt die kinetische Energie der Elektronen; $V_{e,\{R_\alpha\}}(r_i)$ ist das Potential, welches das i-te Elektron an seiner Position r_i in dem Feld aller Kerne an den Positionen $\{R_\alpha\}$ mit der Atomzahl Z_α erfährt, beispielsweise:

$$V_{e,\{R_\alpha\}}(r_i) = \sum_\alpha \frac{2Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \quad (2.73)$$

Der letzte Term in Gleichung 2.72 beschreibt die elektrostatischen Wechselwirkungen der Elektronen.

2.4.2 Die Dichte-Funktional-Theorie

Der derzeit interessanteste Ansatz zur Beschreibung der Elektronenkonfiguration und der daraus folgenden Ableitung thermochemischer und thermomechanischer Größen, ist die Dichte-Funktional-Theorie (DFT) [23], für deren Entwicklung Walter Kohn 1998 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurde. Das ursprüngliche Theorem [27] beschreibt, dass die Teilchendichte in einer einzelnen Elektronenschale (der äußeren) ausreichend für die Beschreibung des Grundzustandes eines Systems wechselwirkender Elektronen ist. Aus diesem Grundzustand der Teilchendichten lassen sich die äußeren Potentiale ableiten, die auf das System der Elektronen wirken. Da die äußeren Potentiale den Hamilton-Operator festlegen, lässt sich dieser mit der Kenntnis der Teilchendichten ableiten. Der Hamilton-Operator beschreibt die Bewegungsgleichungen eines dynamischen Systems. Unter Anwendung des zweiten Theorems kann die Energie des N Elektronen umfassenden Systems $E(\rho)$ unter bestimmten Voraussetzungen minimiert werden, womit das Problem der Bestimmung der Teilchendichten und der Gesamtenergien deutlich vereinfacht wird, da nun nicht mehr die $3N$ -dimensionale Matrix der Schrödinger-Gleichungen zu lösen ist. Die Dichte ist abhängig von drei Variablen, unabhängig von der Anzahl der beteiligten Teilchen. Sie wird in Abhängigkeit ihrer drei Parameter variiert, bis das Minimum der Energien gefunden ist. Die eigentliche Teilchendichte im Grundzustand korrespondiert mit der Gesamtenergie und umgekehrt. Die Dichte-Funktional-Theorie hat sich als sehr leistungsfähige Möglichkeit etabliert, um große Systeme zu analysieren, die aus vielen verschiedenen Teilchen aufgebaut sind. Beschreibbar sind somit Systeme mit Atomen, Molekülen, verschiedene Oberflächen von Festkörpern, Flüssigkeiten und Plasmen, strahlende Materie und schwere Ionen, deren Elektronenstruktur bestimmt werden soll. Die DFT basiert im Wesentlichen auf der Gleichung nach Kohn- Sham, [23], welche formal die gleiche Form hat, wie die Schrödinger-Gleichung, die allerdings nur für singuläre Teilchen gilt:

$$H_s \psi_i(\mathbf{r}) \equiv \left[-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.74)$$

Hierbei bezeichnet H_s den Hamilton-Operator für ein Elektron, $\psi_i(\mathbf{r})$ sind die zugehörigen Wellenfunktionen, ε_i die entsprechenden Eigenenergien und V_{eff} ist das effektive Potential für die Elektronen, welches im Allgemeinen nicht lokal ist und mit folgender Gleichung berechnet werden kann:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{2\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (2.75)$$

$V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ist das externe Potential aufgrund des äußeren Feldes und der Wechselwirkung mit den atomistischen Nuklei. $E_{\text{xc}}(\rho)$ ist die sogenannte Energie-Austausch-Funktion. Diese enthält den nicht-klassischen Teil der Elektronenwechselwirkungen und die Differenz der kinetischen Energie des miteinander wechselwirkendem zu der des nicht wechselwirkenden Systems [23].

Die Partikeldichte für ein Teilchen ist gegeben mit

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.76)$$

Die Summe erstreckt sich dabei über die N niedrigsten (besetzten) Energiezustände. Die Gleichungen (2.74) und (2.75) müssen konsistent gelöst werden. Somit ergibt sich dann für den Grundzustand der Energie:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' - \int V_{\text{xc}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (2.77)$$

mit dem Austauschpotential

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (2.78)$$

Das größte Problem bei Berechnungen nach der Dichte-Funktional-Theorie betrifft die Tatsache, dass der Austauschterm E_{xc} für die Berechnung der Energiefunktion nicht bekannt ist. Zur Berechnung können einige Vereinfachungen und Annahmen eingeführt werden. Die einfachste, die Abschätzung der lokalen Dichte (LDA = local density Approximation), wurde bereits von Kohn und Sham eingeführt. [23]. Hierbei wird das inhomogene System teilweise homogenisiert und die entsprechenden Parameter dazu werden abgeschätzt. Weitere Entwicklungen der Theorie führten schließlich zu einer sehr effektiv anwendbaren

Weiterentwicklung, dem LDA+U Algorithmus [28]. Dieser berücksichtigt die örtlichen Coulombschen Wechselwirkungen zwischen den Elektronen. Allerdings schafft es keine der bis heute gefundenen Formen der Theorie, ohne Parameter auszukommen, mit denen die entsprechenden Gleichungen angepasst werden müssen.

Für materialwissenschaftliche Fragestellungen werden die Methoden der ab initio-Berechnung und damit der Dichte-Funktional-Theorie bereits seit einigen Jahren eingesetzt. So wurden die Berechnungen der Elektronendichte mit den oben genannten Methoden verwendet, um den Magnetismus des Eisens und dessen Veränderung durch Phasenübergänge zu berechnen [29]. In der zitierten Arbeit werden mit den ab initio-Methoden die theoretischen Streckgrenzen von Metallen und intermetallischen Verbindungen berechnet. Weitere Beispiele für die Anwendbarkeit der ab initio-Methoden finden sich in [30] und [31]. Allen Beispielen ist gemeinsam, dass die theoretischen Berechnungen nach dem derzeitigen Stand der Forschung zwar ein sehr gutes Instrument darstellen, den experimentellen Aufwand zur Bestimmung thermochemischer und thermomechanischer Größen zu minimieren, diese aber nicht ersetzen können. Die Ungenauigkeiten und Vereinfachungen, die nötig sind, damit die Gleichungen für komplexe Systeme überhaupt zu lösen sind, sind recht groß und die Auswirkungen der Annahmen, die getroffen werden müssen, auf die Ergebnisse, sind noch nicht komplett verstanden. Daher kann nach dem derzeitigen Stand der Forschung nur empfohlen werden, die Methoden der ab initio-Berechnung nicht ohne experimentelle Stützstellen oder zumindest anderweitige theoretische Überlegungen einzusetzen, sondern vielmehr nur unterstützend und begleitend. Diesen Ansatz findet man beispielsweise in [32], [33] und [29]. Eine solche Vorgehensweise ist sehr vielversprechend, da sie ebenfalls hilft, Experimente genauer zu planen und deren Anzahl und Aufwand zu verringern, und zu einem deutlich besseren Verständnis der makroskopischen und mikroskopischen Phänomene der Materialchemie- und physik beiträgt. Weiterhin bietet diese Ergänzung der Methoden die Möglichkeit, theoretische Berechnungen gezielt dort einzusetzen, wo es nicht möglich ist, Experimente durchzuführen. Ein wesentlicher Vorteil liegt sicher auch darin, dass nicht zuletzt die Methoden der ab initio-Berechnung durch die in ihrer Anwendung gewonnenen Erkenntnisse weiter verfeinert und verbessert werden können.

In Kombination mit den Methoden der Calphad-Modellierung können die ab initio-Berechnungen von sehr großem Nutzen sein. Häufig fehlen für ein gutes thermodynamisches Assessment nach der Calphad-Methode, zuverlässige experimentelle Daten als

Eingangsparameter für die konsistente Beschreibung aller an dem System beteiligter Phasen. Diese können oft mithilfe der ab initio-Berechnungen beschrieben werden. Für reine Elemente ist es meist von Wichtigkeit, die Gibbsenergie für kristallografische Modifikationen zu kennen, in denen das Element in der Natur nicht vorkommt. Für einen solchen Fall können keine Experimente durchgeführt werden. Die entsprechenden Parameter lassen sich aus Betrachtungen von höherkomponentigen Systemen abschätzen, in denen eine solche Kristallstruktur auftritt. Zum anderen kann aber auch die ab initio-Methode zur Berechnung der Elektronenstruktur herangezogen werden, um die entsprechenden Energiedifferenzen zwischen solchen hypothetischen Phasen und der stabilen Phase bei 0 K zu berechnen.

Obwohl es noch viele Einschränkungen bezüglich der Anwendbarkeit der rein theoretischen Ansätze in Kombination mit der halbempirischen Methode der Calphad-Berechnungen gibt, ist die Möglichkeit vielversprechend, auf diese Art und Weise die Methoden der ab initio-Modellierung für anwendungsorientierte Fragestellungen in den Materialwissenschaften zu nutzen.

2.4.3 Das Programm ADF

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten ab initio-Berechnungen unter Anwendung der Dichte-Funktional-Theorie wurden mit dem kommerziell erhältlichen Programm ADF (Amsterdam Density Functional) durchgeführt. Seit den 1970er Jahren wird dieses Programm kontinuierlich weiterentwickelt. Informationen sind unter [34] verfügbar. ADF unterstützt eine Reihe von Austausch-Beziehungen (XC-Funktionen), die Basis-Gleichungssysteme werden mit Orbital-Funktionen nach dem Slater-typ gebildet. Sie reichen in der ADF-Datenbank von einfachen bis zu sehr komplizierten Funktionen. Das Programm wurde mit dem Ziel entwickelt, einfach in der Bedienung zu sein und dennoch sehr präzise Berechnungen der Atomzustände zu erlauben. Die Berechnung von Energiegradienten und die analytische Bestimmung von Lösungen der zweiten Ableitungen ermöglichen die Berechnung von Minima der Energie von Übergangszuständen, Reaktionswegen und harmonischen Frequenzen mit IR-Intensitäten. Quelleffekte und Einflüsse von elektrischen Feldern können in die Berechnungen einbezogen werden. Die berechenbaren molekularen

Größen umfassen beispielsweise NMR-shifts, ESR, unter Anwendung der zeitabhängigen DFT (TDDFT) können RAMAN-Intensitäten und Verteilungskoeffizienten berechnet werden. Die Genauigkeit bei den numerischen Berechnungen wird durch die Anwendbarkeit unterschiedlicher flexibler Lösungswege erreicht. Für die Berechnung großer Systeme sind quantenmechanische (QM) und molekular-mechanische (MM) Techniken sowie lineare Regressionen nutzbar. Der quanten-mechanische und molekül-mechanische Ansatz kombiniert eine „normale“ DFT-Rechnung mit einer Approximation mit einer Methode, die sich das Kraftfeld zunutze macht [35, 36 und 37]. Die Berechnungen können durch Parallelisieren auf mehrere CPU's deutlich beschleunigt werden.

Das Programm ADF nutzt SlaterFunktionen (STOs) des Typs

$$f(r) = Y_{lm}(\Omega) r^n e^{-\alpha r} \quad (2.79)$$

als Basissatz, mit dem die Molekülorbitale (MOs) ausgeweitet werden. Dabei gehen die Funktionen zentral von einem Nukleus aus. Y_{lm} sind Kugelfunktionen im Radius r . Der exponentielle Faktor α beschreibt die weitreichende Dämpfung der Funktion. Im Gegensatz zu Gauss-Orbitalen (GTO), die in vielen ab initio-Programmen angewendet werden, haben die STOs den Vorteil, dass sie für Ihre Lösungen nach dem Scheitelpunkt bei der Lösung der Schrödinger-Gleichungen die erwähnte weitreichende Dämpfung berücksichtigen. Dies erlaubt es dem Anwender, einen sehr präzisen Basissatz mit einer relativ geringen Anzahl von Gleichungen aufzustellen. Typischerweise benötigen GTOs etwa einen Faktor 3 mehr Funktionen, um die gleiche Qualität des Basissatzes zu erhalten [38]. Die DFT-Theorie benutzt prinzipiell die gleiche Anzahl an Skalierungsfaktoren wie Hartee-Fock (HF) Algorithmen, nämlich n^4 . Die meisten Implementierungen und Softwarelösungen benutzen aufgrund ihrer Fitfunktionen oder numerischen Näherungen oft nur n^3 Faktoren. Daher sind sie an sich sehr viel effizienter als entsprechende ab initio-Formalismen von höherer methodologischer Genauigkeit, wie zum Beispiel MP2.

Mit ADF wird ein Molekül aus den benutzerdefinierten Fragmenten, wie Atomen, Liganden, funktionellen Gruppen oder ganzen Molekülen, mithilfe einer Elektronenaufnahme und -abgabe-Funktionalität aufgebaut. In ADF sind die kleinsten möglichen (Bau-)Einheiten die Basisatome, von denen praktisch alle Berechnungen ausgehen.

Um die selbstkonsistenten Lösungen der Kohn-Sham-Gleichung zu berechnen, wird das Potential für die Austausch-Beziehung (V_{XC}) als Näherung bestimmt. Verschiedene

Berechnungswege für diese Näherung wurden in dem Programm ADF realisiert, im Wesentlichen auf der Ebene, die lokale Dichte zu approximieren (LDA= Low Density Approximation). Hierbei können reine Austausch- Funktionen oder eine Parametrisierung mit Slater- Funktionen gewählt werden oder die sogenannte Vosko-Wilk-Nusair (VWN)-Parametrisierung der Gasdaten [39, 40].

ADF unterstützt auch die Einbeziehung relativistischer Effekte. Dies wird durch die Verwendung der Pauli-Hamilton-Operatoren erreicht [41, 42].

Das „Conductor-Like Screening Model“ (COSMO) ist ein Programmmodul des ADF-Paketes, welches zu dem Zweck implementiert wurde, Lösungsdaten für Reaktionen und andere Mischdaten in Lösungsphasen oder in der Gasphase zu berechnen. Bei dieser Methode wird die Flüssigkeit als dielektrisches Medium betrachtet. Diese erzeugt eine Ladungspolarisation auf einer geeignet definierten Fläche um das zu lösende Molekül. Alle detaillierten Eigenschaften des Solvents werden reduziert auf eine vermeintliche starre Kugel mit van der Waals-Radien um das Molekül. Letztendlich werden aus den Wechselwirkungen dieser imaginären Kugel und dem Molekül Wechselwirkungsparameter abgeschätzt. Die Oberfläche der Kugel wird dabei in meist 60 gleiche Dreiecke aufgeteilt, dem jeweils eine Punktladung zugeordnet ist, deren Stärke variiert. Es werden für die Berechnungen die Dreiecke herangezogen, die direkt mit dem zu betrachtenden Molekül wechselwirken und nicht etwa solche, die auch in anderen Kugeln liegen. Aus der Ladungsdichte und dem korrespondierenden Potential des Moleküls werden die Oberflächenzustände des Moleküls abgeleitet. Aus der Gesamtheit der Oberflächenzustände aller in der Lösung befindlichen Moleküle können die Wechselwirkungen untereinander in der Mischphase und damit die entsprechenden thermodynamischen Mischphasendaten abgeleitet werden [43, 44].

3 Experimentelle Grundlagen

In dem vorliegenden Kapitel sollen im Wesentlichen die experimentellen Methoden und apparativen Aspekte beschrieben werden, mit welchen die Bestimmung grundlegender thermodynamischer Eigenschaften und Daten durchgeführt werden können. Hier soll der Fokus auf den wichtigsten Methoden liegen, die auch im Rahmen dieser Arbeit Verwendung finden, weiterhin werden aber auch andere wichtige Verfahren beschrieben.

3.1 Grundlagen und Methoden der Thermischen Analyse

3.1.1 Kalorimetrie

Kalorimetrie beschreibt die Messung der Wärmemenge, die eine Substanz absorbiert oder generiert, während sie einer Umwandlung von einem wohl definierten Ausgangszustand zu einem wohl definierten Endzustand ausgesetzt ist. Diese Umwandlung kann von einer chemischen Reaktion, Auflösung oder Verdünnung der Probe, oder durch Verdampfung, Sublimation oder Schmelzen resultieren. Sie kann auch ausgelöst sein durch Temperatur- oder Druckänderung, oder durch Änderungen im magnetischen oder elektrischen Feld.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) und Differential Thermal Analysis (DTA)

DTA und DSC sind die wohl am meisten bekannten Verfahren der thermischen Analyse. Sie werden eingesetzt für die Untersuchung endothermer und exothermer Vorgänge wie Phasenübergänge, chemische Reaktionen oder Adsorptionen. Bei der DSC und der DTA wird die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einer Referenz als Funktion der Zeit gemessen, während beide der gleichen äußeren Temperaturänderung ausgesetzt sind. In Abbildung 3.1 (a) ist die Reaktion der Referenz (R) und der Probe (P) auf eine konstante Heizrate dargestellt ($dT_p/dt = \text{const}$). Der zeitliche Temperaturverlauf des Ofens (TP), der Referenz (TR) und der Probe (TS) ist entsprechend dargestellt.

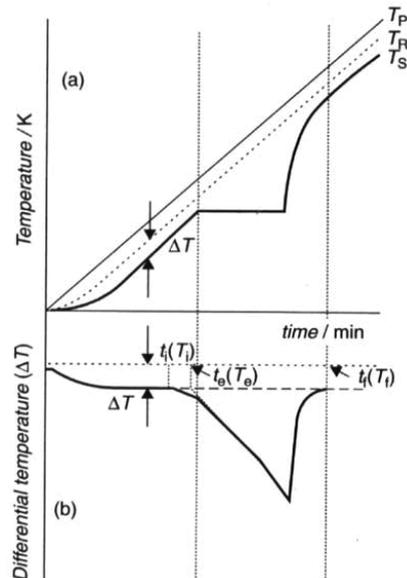


Abbildung 3.1: Grundlegendes Prinzip von DTA und DSC:
 (a) Veränderung der Proben- und Referenztemperatur mit steigender Ofentemperatur;
 (b) Typischer zeitlicher Verlauf der Differenztemperatur

In Abbildung 3.1 (b) ist eine Reaktion oder ein Phasenübergang der Probe dargestellt. Dies generiert in der Kurve einen Peak. Eine exotherme Veränderung der Probe resultiert in einem konvexen Peak, während eine endotherme Veränderung durch einen konkaven Peak repräsentiert wird. Die Anfangstemperatur des Peaks T_i ist diejenige Temperatur zum Zeitpunkt t_i , bei der der Verlauf der gemessenen Temperaturkurve zuerst von der Basislinie abweicht. Die Temperatur T_f bezeichnet denjenigen Wert, an dem die Kurve zum Zeitpunkt t_f die endgültige Basislinie erreicht; die interpolierte Basislinie ist die horizontale direkte Verbindung zwischen T_i und T_f (mit der Annahme $\Delta C_p \approx 0$). Die extrapolierte Temperatur am Peakfußpunkt T_e ist die Temperatur zum Zeitpunkt t_e , bei dem sich die extrapolierte Basislinie und die extrapolierte abfallende Peakflanke schneiden.

Werden die Probe und eine Referenz mit der gleichen Rate aufgeheizt, so ist die Heizleistung, die hierfür aufzuwenden ist, proportional zu ihren jeweiligen Wärmekapazitäten. Die Wärmekapazität der Probe wird aus der Heizleistung mit entsprechender Kalibrierung der Empfindlichkeit bestimmt.

Phasenübergangs-Enthalpien können bestimmt werden, indem die Fläche zwischen dem Peak und der interpolierten Basislinie bestimmt wird. Die häufigste Anwendung für die Cp-

Kalorimetrie ist die Untersuchung von Phasenübergängen. Sie werden klassifiziert durch Übergänge erster- und zweiter Ordnung. Dies ist davon abhängig, bei welcher Ordnung die Ableitung der freien Energie (Gibbsenergie (G)) unstetig wird. Beispielsweise werden Entropie [$S = -(\partial G / \partial T)_p$] und Volumen [$V = -(\partial G / \partial P)_T$] bei erster Ordnung unstetig. Die zweiten Ableitungen wie Wärmekapazität [$C_p = T(\partial S / \partial T)_p$] oder thermische Ausdehnung [$\beta = (1/V)(\partial V / \partial T)_p$], werden unstetig im Fall von Phasenübergängen zweiter Ordnung.

Im Folgenden werden einige unterschiedliche Verfahren der Kalorimetrie kurz beschrieben. Phasenübergänge höherer Ordnung sind theoretisch vorstellbar, haben aber keine praktische Bedeutung. Ein Phasenübergang erster Ordnung kann als Schnittpunkt der Gibbsenergien beider Phasen interpretiert werden. Hierbei werden Hystereseeffekte im Gleichgewicht (wie Unterkühlung) experimentell häufig beobachtet. Phasenübergänge zweiter Ordnung können nicht als Schnittpunkt der freien Energie der Phasen interpretiert werden. Konsequenterweise werden in diesen Fällen keine Hystereseeffekte beobachtet.

Die meisten technisch verwendbaren Modelle gehen von isochoren Bedingungen ($V = \text{const}$) aus. Aus diesem Grund wird vorzugsweise die Wärmekapazität bei konstantem Volumen, C_V zum Vergleich herangezogen. Dieser Wert ist experimentell schwer bestimmbar, besonders für kondensierte Phasen. Die thermodynamische Beziehung

$$C_p - C_v = \frac{TV\beta^2}{\kappa} \quad (3.1)$$

kann für die Bestimmung von C_V aus experimentellen Werten für die Wärmekapazität bei konstantem Druck, C_p , verwendet werden. Hierbei bezeichnen T die Temperatur, V das Volumen, β den Ausdehnungskoeffizienten und κ die Wärmeleitfähigkeit. Zu beachten ist, dass diese Beziehung den Wert C_V bei dem tatsächlichen (temperaturabhängigen) Volumen beschreibt, im Gegensatz zu den Annahmen in theoretischen Modellen.

Die Bestimmung der Wärmekapazität beruht auf der Gleichung

$$\Delta C' = \frac{\Delta \dot{Q}}{\beta} \quad (3.2)$$

Hierbei bezeichnet $\Delta C'$ die Differenz der Wärmekapazitäten zwischen Probe und Referenz, $\Delta \dot{Q}$ ist die Differenz im Wärmefluss zwischen Referenz und Probe und β bezeichnet die

Heizrate. Um den Unterschied in der Wärmekapazität zu bestimmen, werden drei Messungen ausgeführt: Zum einen eine Messung mit der zu messenden Probe, zum zweiten mit einem Standard-Referenzmaterial und drittens mit einer leeren Zelle. Die Vorgehensweise ist im Detail in [45] und [46] beschrieben.

Im Folgenden werden einige Ausführungen von Kalorimetern beschrieben.

Calvet-Kalorimeter

Dieser Typ eines Zwillings-Kalorimeters wird häufig eingesetzt zur Messung geringer Wärmeeffekte bei hohen Temperaturen. Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Aufbau eines Calvet-Kalorimeters. Das Kalorimeter besteht aus zwei symmetrisch angeordneten Zellen, die sich in einem massiven Metallblock (z.B. aus Hastelloy oder Kanthal) befinden. Dieser arbeitet als Temperatursenke. Außerhalb des Blocks sind Heizsysteme angeordnet, die eine konstante, gleich bleibende Temperatur sicherstellen. Bis zu einige hundert Thermolemente (Pt/Pt-Rh) werden zwischen den einzelnen Zellen und den Block positioniert. Sie werden so in Serie zusammengeschaltet, dass sie eine Thermosäule bilden. Die beiden so entstandenen Thermosäulen werden entgegengesetzt verschaltet, und dadurch wird die Differenz in der elektromotorischen Kraft (emf) zwischen den beiden Zellen detektiert. Aufgrund der so gewählten Anordnung wird die kalorimetrische emf durch kleine Temperaturschwankungen praktisch nicht gestört. Eine der beiden Zellen wird als Referenz verwendet, während die andere die Probe enthält. Wenn der Temperaturgradient zwischen den Zellen und dem Block hinreichend klein ist, ist der entstehende Wärmefluss proportional zur Temperaturdifferenz, die über die Thermosäulen bestimmt wird. Die gesamte in der Zelle entstehende Wärmemenge wird durch die Integration der emf bestimmt. Das Signal der Thermosäulen wird mit einem höchst empfindlichen Voltmeter als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Kalibriermessungen werden meist mit bekannten Edelmetallen wie Platin oder Gold vorgenommen. Für Enthalpiemessungen liegt die Genauigkeit der Wärmemengen bei Verwendung eines Calvet-Kalorimeters in der Größenordnung von 1 mJ, und die Enthalpieänderungen von etwa 0,2 J können mit einer Genauigkeit von 2-3% bestimmt werden.

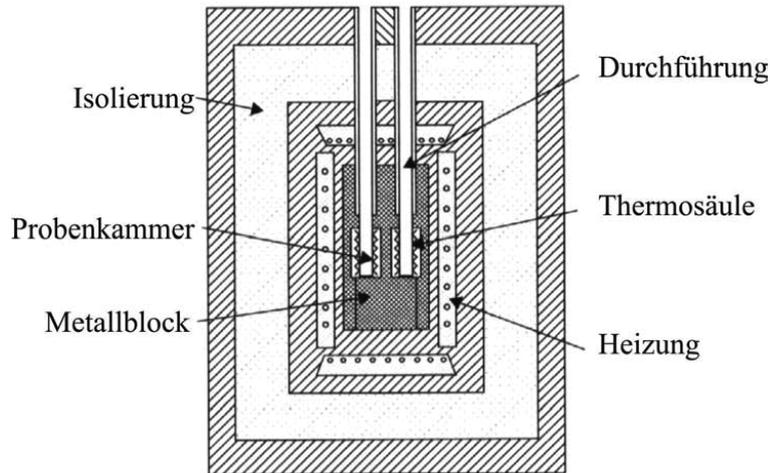


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung eines Hochtemperatur-Calvet-Kalorimeters [47]

Lösungskalorimetrie

Diese Methode wird angewendet, um die Lösungswärmen zu messen, die bei der Auflösung einer Probe in einem Lösungsmittel freiwerden. Das Lösungsmittel wird in einem Gefäß aus Platin auf der Messtemperatur gehalten. Die zu untersuchende Probe wird entweder pulverförmig oder als Pellet gerade oberhalb der Schmelze in einem kleinen Tiegel gehalten. Diese Anordnung wird vor der Messung für einige Stunden auf der Messtemperatur gehalten, damit sich ein thermisches Gleichgewicht einstellen kann. Dann wird der Tiegel mit der Probe in die Schmelze getaucht und mehrfach auf und ab bewegt, damit sich eine homogene Schmelze bildet. Reagieren die Probe und die Schmelze miteinander unter Bildung einer Verbindung, so kann die Bildungsenthalpie bestimmt werden. Bilden sich neue Phasen, so kann die Phasenübergangsenthalpie bestimmt werden.

Drop-Kalorimetrie

Bei dieser Methode wird eine Probe von Raumtemperatur in einen leeren, auf Messtemperatur geheizten Tiegel gegeben. Wenn der Tiegel zusätzlich ein Lösungsmittel enthält, so spricht man von Drop-Lösungs-Kalorimetrie.

Thermogravimetrie (TG)

Die TG ist eine der am meisten verbreiteten Methoden für die Durchführung thermodynamischer Analysen. Hauptsächlich wird diese Methode eingesetzt zur Bestimmung von (thermischen) Stabilitäten, Alterungseffekten, Reaktivität der Komponenten sowie Entmischungseffekten. Das Prinzip dieser Methode basiert auf der Messung der Veränderung der Probenmasse als Funktion der Temperatur oder der Zeit. Physikalische und chemische Materialveränderungen, die mit einer Massenänderung einhergehen, können so untersucht werden. Unter der Anwendung von TG-Messungen können thermische Stabilitäten von Werkstoffen, Reaktionspfade, sowie die Kinetik von Reaktionen untersucht werden.

Eine TG-Apparatur, oft auch als Thermowaage bezeichnet, besteht im Wesentlichen aus einer elektrischen Mikrowaage und einem programmierbaren Heizsystem. Aufgrund der Anordnung des Wägesystems und der Heizung werden verschiedene Instrumente klassifiziert. Die meisten kommerziell erhältlichen Apparate sind mit einer Nullpunktwaage ausgestattet. Die Heizung wird meist als Widerstandsheizung oder Infrarot-Strahlungs-Heizung ausgeführt und verfügt über eine programmierbare Regelung. Abbildung 3.3 zeigt das Prinzip einer Thermowaage mit einer Nullpunkt Waage.

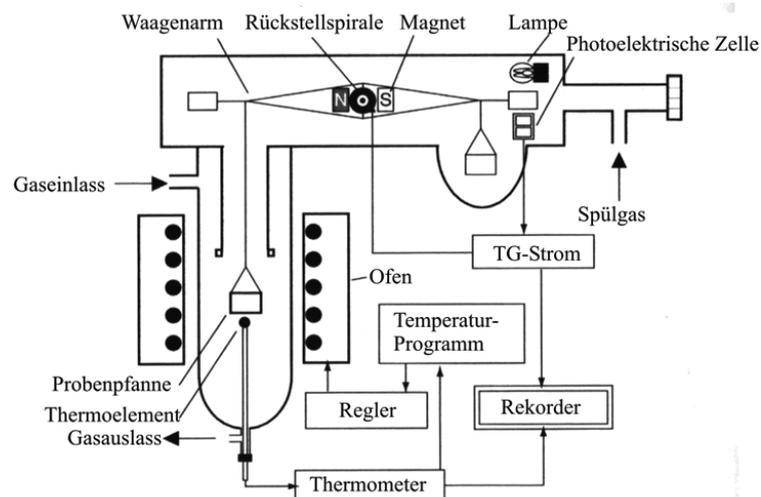


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung einer TG Apparatur (Magnetschwebewaage) mit symmetrischem Aufbau

Die Probe wird mit einem Ofen beheizt. Durch Veränderung der Probenmasse wird der Wägearm bewegt, was durch eine der fotoelektrischen Zellen detektiert wird. Dieses Signal wird durch einen Differenzverstärker verstärkt, eine Rückstell-Spirale an dem Waagenarm erzeugt elektrisch eine Gegenkraft, die die Waage wieder ins Gleichgewicht versetzt. Der Strom, den der Differenzverstärker liefert, ist proportional zur Massenänderung der Probe. Die TG Kurve wird also ermittelt, indem die Massenänderung und die Temperatur der Probe kontinuierlich als Funktion der Zeit aufgezeichnet werden.

In den meisten Fällen werden die praktischen Messungen unter isothermen oder nicht isothermen Bedingungen ausgeführt. Bei isothermen Messungen wird die Massenänderung bei einer konstanten Temperatur als Funktion der Zeit gemessen. In den meisten Fällen werden Messungen unter nicht-isothermen Bedingungen ausgeführt. Hierbei wird die Massenänderung unter linearen konstanten Heizraten als Funktion der Temperatur gemessen. Um Temperaturunterschiede innerhalb der Probe und den Einfluss eventueller Reaktionswärmen gering zu halten, wird empfohlen, die Heizrate geringer als 10 K min^{-1} zu halten [48]. Die Messungen werden im Allgemeinen unter Inertgas (Helium, Stickstoff, Argon) durchgeführt. Um das Wagesystem vor eventuell entstehenden korrosiven Gasen zu schützen, wird ein Spülgasstrom durch die Wägekammer geleitet. Wenn gezielt Messungen mit reaktiven Gasen durchgeführt werden sollen, so wird das Gas direkt in die Kammer eingeleitet und das entstehende Produktgas mit Hilfe des Spülgases aus dem Wägeraum gespült.

Einige Faktoren können die Form der TG-Kurve beeinflussen. Dies sind beispielsweise Temperaturgradienten, Auftrieb oder konvektive Ströme innerhalb des Heizrohres. Der so genannte Auftriebseffekt ist dadurch charakterisiert, dass sich die Masse des leeren Probenbehälters mit der Temperatur verändert. Der Container scheint mit zunehmender Temperatur schwerer zu werden. Um diesen Effekt zu kompensieren, wird eine Ausgleichskurve bestimmt, die unter den gleichen Bedingungen gemessen wird wie das Experiment, oder es wird eine Doppelarm-Waage eingesetzt.

3.1.1.1 Bestimmung von Phasendiagrammen mit DTA/ DSC

Phasendiagramme höherkomponentiger Systeme liefern wertvolle Informationen bezüglich der Beziehung von Temperatur und Zusammensetzung des jeweiligen Systems. Diese liefern die Bedingungen für die Phasengrenzen homogener einphasiger und heterogener mehrphasiger Zustände. Phasendiagramme spielen eine wichtige Rolle für Untersuchungen an Legierungen, für die Herstellung einphasiger Kristalle aus mehrphasigen Schmelzen, und der Mineralogie und bei vielen anderen materialwissenschaftlichen Fragestellungen. Die Methoden der Thermischen Analyse bieten ein sehr wertvolles Werkzeug, um die Phasengrenzen von fest-flüssig aber auch fest-fest Gemischen zu bestimmen. Die kalorimetrische Methode der DSC stellt eine Methode dar, um Informationen zum Wärmefluss während einer Phasenumwandlung zu erlangen. Auf diese Weise können neben der Phasenumwandlungs-Temperatur auch thermodynamische Daten zu der Umwandlung bestimmt werden. Sowohl DSC als auch DTA können für die Bestimmung von Phasendiagrammen binärer oder höherkomponentiger Systeme eingesetzt werden.

In Abbildung 3.4 ist ein schematisches binäres eutektisches Phasendiagramm dargestellt. Die beiden festen Phasen sind durch partielle Löslichkeit ineinander charakterisiert. Theoretische DTA/ DSC-Kurven zur Bestimmung dieses Phasendiagramms sind ebenfalls dargestellt.

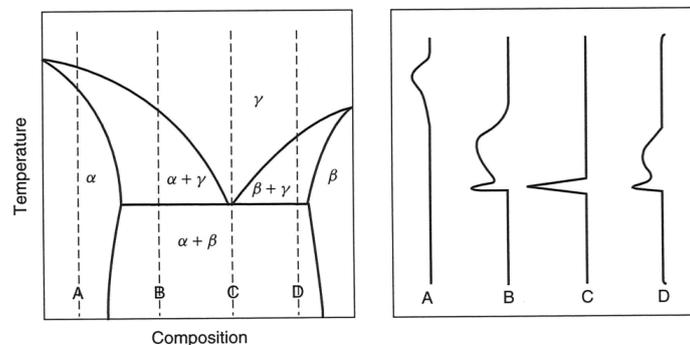


Abbildung 3.4: Prinzipielle Darstellung eines binären eutektischen Phasendiagramms mit partiellen Löslichkeiten der Festkörper. Zusätzlich sind korrespondierende theoretische DTA/ DSC-Kurven dargestellt.

Verfolgt man die Probe der Zusammensetzung A mit steigender Temperatur, so ist zu beobachten, dass die von der Probe absorbierte Wärmemenge einzig für die Temperatursteigerung der Lösungsphase verbraucht wird, solange sich das System im Homogenitätsbereich der Lösungsphase α befindet. Wird das System nun über die

Phasengrenze hinaus geheizt, so dass sich ein Phasenübergang in das Zweiphasengebiet $\alpha + \gamma$ ergibt, so wird die von der Probe absorbierte Wärmemenge nicht allein für die Temperaturerhöhung der beiden koexistierenden Phasen gebraucht, sondern ein Teil wird für die Phasenumwandlung der Phase α in die andere Phase γ benötigt. Als Konsequenz wird während der Phasenumwandlung ein breiter DTA/ DSC Peak beobachtet.

Für die Proben mit den Zusammensetzungen B und D sollten die Wärmekapazitäten geringer sein, da die beiden Phasen α und β gemeinsam existieren, in diesem Temperaturbereich die Phasengrenzen quasi vertikal verlaufen und sich damit nur geringe Mengen zwischen a und b umwandeln. Wenn die Proben den eutektischen Punkt erreichen, bildet sich ein scharfer DTA/ DSC Peak aus und danach folgt ein breiterer Peak. An der eutektischen Schmelztemperatur stehen die drei Phasen a, b und g im Gleichgewicht. Das System ist thermodynamisch unbestimmt. Kurz oberhalb des eutektischen Punktes läuft ein unbestimmter Phasenübergang in einem Temperaturintervall ab. Am Punkt C, an dem die Zusammensetzung exakt der eutektischen entspricht, zeigt sich nur ein hoher, scharfer DTA/ DSC-Peak bei der eutektischen Schmelztemperatur.

3.1.2 Knudsen-Effusions-Massenspektrometrie (KEMS)

Mit der Methode der Knudsen-Effusions-Massenspektrometrie (KEMS) ist es möglich, durch Verdampfungsuntersuchungen chemische Gleichgewichte zwischen einer kondensierten Phase und der zugehörigen Gasphase zu studieren. Die in der Gasphase über einer Probe vorliegenden Atome und Moleküle können hierbei identifiziert sowie quantitativ analysiert werden. Die Relation zwischen Masse und Art der Teilchen ist in den meisten Fällen eindeutig. Mit Hilfe der KEMS lassen sich Gleichgewichtspartialdrücke von etwa 10^{-7} Pa bis 10 Pa bestimmen, aus denen sich thermodynamische Daten der Gasphase und der kondensierten Phase, wie beispielsweise die Bildungsenergie von Molekülen oder die chemischen Aktivitäten von Mischphasen berechnen lassen.

Bei der Methode der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie werden die aus einer Knudsenzelle austretenden Atome und Moleküle in einer Ionenquelle durch Elektronenstoß ionisiert und gemäß dem Verhältnis von Masse zu Ladungszahl (m/z) getrennt. Mit einem

Detektor werden sie registriert und als Strom gemessen. Der prinzipielle Aufbau eines Systems Massenspektrometer/ Knudsenzelle ist in der Abbildung 3.5 schematisch dargestellt.

Die durch die Verdampfungsmessungen zu untersuchende Probe befindet sich in einer Knudsenzelle. Hierbei handelt es sich um einen Behälter, dessen Deckel mit einer kleinen Bohrung versehen ist, der Effusionsöffnung von 0,1-1 mm Durchmesser. Die Zusammensetzung der gasförmigen Spezies repräsentiert den Gleichgewichtszustand in der Zelle; das heißt, dass genau so viele Moleküle von der Probenoberfläche verdampfen oder sublimieren, wie aus der Gasphase kondensieren. Durch die Effusionsöffnung der Knudsenzelle entweicht ein Teil der gasförmigen Spezies und bildet einen Molekularstrahl. Durch ein möglichst großes Verhältnis von Probenoberfläche zur Fläche der Effusionsöffnung wird erreicht, dass der Gleichgewichtszustand in der Zelle praktisch nicht gestört wird.

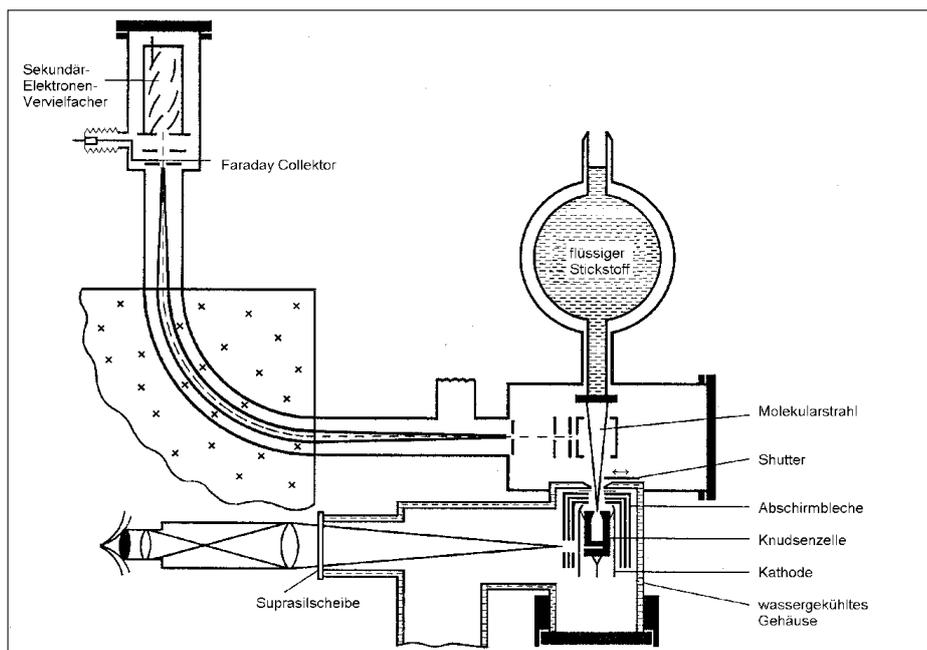
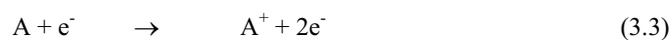


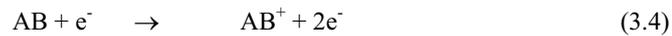
Abbildung 3.5: Prinzipieller Aufbau eines Systems Massenspektrometer - Knudsenzelle

Damit sich in der Knudsenzelle das chemische Gleichgewicht zwischen der festen Phase der zu messenden Probe und ihrer Gasphase einstellt, ist darauf zu achten, dass der Temperaturgradient in der Knudsenzelle gering ist und die zu untersuchende Probe keinerlei

Wechselwirkung mit dem Zellenmaterial zeigt. Der von den entweichenden Teilchen gebildete Molekularstrahl, der sich im Hochvakuumteil des Massenspektrometers praktisch stoßfrei ausbreitet. In der Ionenquelle wird ein Teil der ankommenden Atome und Moleküle durch Elektronenstoß ionisiert. Die hierfür erforderlichen Elektronen werden von einer Glühkathode emittiert und durch eine Potentialdifferenz von 5 V bis 100 V beschleunigt. Die Elektronenstoßionisation eines neutralen Atoms erfolgt nach dem Schema:



Die eines zweiatomigen Moleküls AB nach dem Schema:



Bei der Elektronenstoßionisation eines Moleküls können demnach neben den Molekülionen auch Fragmentionen und neutrale Molekülbruchstücke entstehen. Bei mehratomigen Molekülen wird das Massenspektrum durch die Fragmentierung meist komplex.

Die in der Ionenquelle erzeugten Ionen werden durch eine Beschleunigungsspannung von 1 kV bis 6 kV zum Eintrittsspalt des Magneten hin beschleunigt und fokussiert. Die kinetische Energie der beschleunigten Ionen beträgt

$$\frac{1}{2}mv^2 = ze^0U_B, \quad (3.7)$$

wobei m die Ionenmasse, e^0 die Elektronenladung, v die Geschwindigkeit, U_B die Beschleunigungsspannung und z die Ladungszahl der Ionen bezeichnet.

Bewegen sich die Ionen durch ein zur Flugbahn senkrecht stehendes magnetisches Feld, so wirkt auf diese die Lorentzkraft, welche senkrecht auf den Feldlinien und der Flugbahn der Ionen steht. Hierdurch werden die Ionen auf eine Kreisbahn gezwungen, deren Radius sich folgendermaßen berechnen lässt:

$$r = \frac{mv}{ze^0} B \quad (3.8)$$

wobei B die magnetische Feldstärke ist.

Aus den Gleichungen 3.7 und 3.8 erhält man:

$$\frac{m}{z} = \frac{1}{2} e^0 B^2 r^2 \frac{1}{U_B} \quad (3.9)$$

Daraus wird deutlich, dass ein linearer Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von Masse zu Ladungszahl und dem Quadrat der magnetischen Induktion bei konstanter Beschleunigungsspannung besteht. Ein kontinuierliches Massenspektrum kann also durch die Variation der Feldstärke oder durch Änderung der Beschleunigungsspannung aufgenommen werden. Das Auflösungsvermögen eines Massenspektrometers gibt an, in welchem Massenbereich die Signale von zwei Ionen der Massen m und $m+\Delta m$ voneinander getrennt werden können. Es ist definiert als der Quotient aus m und Δm . Das theoretische Auflösungsvermögen $(m/\Delta m)_{Th}$ eines Massenspektrometers ist gegeben durch [49]:

$$\frac{m}{\Delta m} = \left[\frac{\Delta U}{U_B} + \frac{S_{ein} + S_{aus}}{r} \right]^{-1} \quad (3.10)$$

wobei ΔU die Energieunschärfe, S_{aus} die Breite des Austrittsspalt, S_{ein} die des Eintrittsspalt, U_B die Beschleunigungsspannung und r den Ablenkradius bezeichnen.

Aus Gleichung 3.10 lässt sich ableiten, dass mit zunehmender Beschleunigungsspannung das Auflösungsvermögen zunimmt. Dem entgegen wirken breite Ein- und Austrittsspalte, die für eine hohe Nachweisempfindlichkeit vorteilhaft sind.

Bestimmung von Partialdrücken

Der Partialdruck p_i einer Spezies i in der Knudsenzelle kann durch folgende Gleichung berechnet werden:

$$p_i = k \frac{100}{\sigma_i H_i \gamma_i} I_i^+ T \quad (3.11)$$

Hier ist k ein Proportionalitätsfaktor, σ_i der Ionisationsquerschnitt, H_i die relative Häufigkeit des Isotops i in Prozent, γ_i der Verstärkungsfaktor des Detektors, I_i^+ die Ionenintensität des gemessenen Isotops i und T die Temperatur in der Knudsenzelle.

Die Kenntnis des Verstärkungsfaktors ist für die Auswertung wichtig, wenn ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) zum Ionennachweis eingesetzt wird. Da bei diesem Messverfahren eine Massendiskriminierung auftritt, muss der Verstärkungsfaktor für jedes zu messende Ion experimentell bestimmt werden. Hierzu wird die Ionenintensität sowohl mit dem SEV als auch mit einem Faraday-Auffänger oder einer Ionenzählkette gemessen, welche praktisch keine Massendiskriminierung zeigen.

Der Kalibrierfaktor k berücksichtigt Intensitätsverluste, die durch die begrenzte Transmission von Ionenquelle und Trennteil des Massenspektrometers sowie durch die Geometrie der Anordnung Knudsenzelle/ Massenspektrometer verursacht werden. Zur Bestimmung des Kalibrierfaktors gibt es drei Verfahren, von denen jeweils das für die Messung geeignete gewählt wird:

1. Es wird eine Substanz mit bekanntem Dampfdruck in der Knudsenzelle verdampft. Die Konstante k ergibt sich durch Umformen der Gleichung 3.11 zu

$$k = \gamma_i \sigma_i \frac{H_i}{100} \frac{p_i}{I_i^+ T} \quad (3.12)$$

2. Ein druckabhängiges homogenes Reaktionsgleichgewicht $X_2(g) \leftrightarrow 2X(g)$ kann für die Kalibrierung verwendet werden, wenn die Gleichgewichtskonstante

$$k_p = \frac{p_X^2}{p_{X_2}} \quad (3.13)$$

bekannt ist. Dann kann die Konstante k durch folgende Beziehung berechnet werden:

$$k = \frac{\sigma_x^2}{\sigma_{x_2}} \frac{I_{x_2}}{I_x^2} \frac{1}{T} k_p \quad (3.14)$$

Der besondere Vorteil dieser Methode der „internen Kalibrierung“ besteht darin, dass zu jedem Messpunkt einer Messung eine Kalibriermessung gehört. Als Voraussetzung zur Anwendung dieser Methode ist zu beachten, dass in der zu untersuchenden Gasphase mindestens eine bekannte Gasphasenreaktion abläuft.

3. Die Methode der quantitativen Verdampfung beruht auf der Hertz-Knudsen-Gleichung [50]. Der Massenverlust pro Zeiteinheit einer Substanz A, die bei der Temperatur T in der Knudsenzelle verdampft, wird durch Wiegen ermittelt. k ergibt sich dann zu

$$k = \frac{1}{c \cdot A} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M_A}} \frac{dm_A}{dt} \quad (3.15)$$

M bezeichnet hierbei das Molekulargewicht der verdampften Substanz und A die Fläche der Effusionsöffnung, deren Abweichung von einer idealen Öffnung durch den Clausingfaktor c berücksichtigt wird.

Die im Gegensatz zu den Methoden 1 und 2 absolute Methode der quantitativen Verdampfung ist ein sehr gutes Verfahren zur direkten Ermittlung von Dampfdrücken verdampfender oder sublimierender Spezies als Funktion der Temperatur. Sobald der in der Knudsenzelle herrschende Dampfdruck nicht durch Verdampfung der in ihr vorhandenen Probe, sondern durch gezielte Einleitung eines Gases von außen aufgebaut wird, kann die Methode der quantitativen Verdampfung nicht angewendet werden. Aus diesen Gründen wurden die in dieser Arbeit ermittelten Dampfdrücke im Wesentlichen unter Verwendung der Methode 2 bestimmt.

Die Gleichung 3.11 zur Druckbestimmung gilt nur, wenn in der Effusionsöffnung der Knudsenzelle eine molekulare Strömung vorliegt. Das bedeutet, die mittlere freie Weglänge der austretenden Gasmoleküle muss größer sein als der Durchmesser der Effusionsöffnung. Als Obergrenze für das Vorliegen einer solchen Strömung gilt näherungsweise die Beziehung [51]

$$\frac{p_{\max}}{p_A} = \frac{3,6}{r / \text{mm}} \quad (3.16)$$

Hierbei bezeichnet r den Radius der Effusionsöffnung.

Die größte Unsicherheit bei der Partialdruckbestimmung ergibt sich aus der Unsicherheit des Ionisationsquerschnittes σ_i . Diese Größe ist eine stoffspezifische Funktion der Elektronenenergie.

Neben berechneten Ionisationsquerschnitten wie die nach [52] werden im Besonderen die Werte der Referenzen [53, 54, 55-56] für die massenspektrometrischen (Hochtemperatur-) Anwendungen verwendet [57].

Otvos und Stevenson [53] benutzen die theoretischen Überlegungen von Bethe, dass der Ionisationsquerschnitt eines atomaren Valenzelektrons mit dem Quantenzustand ($n=1$) proportional zum Quadrat des mittleren Radius der Atomhülle ist. Entsprechend berechnen Otvos und Stevenson unter Verwendung des Wasserstoff-Modells für die Valenzelektronen atomare Ionisationsquerschnitte für die Elemente mit der Ordnungszahl $Z= 1-6, 80, 81$ und 82 .

Gryzinski [54] benutzt die klassische Theorie der inelastischen Stöße für jedes Orbital l , um die Ionisationsquerschnitte σ der Atome zu berechnen.

Lotz [55] schlägt ein empirisches Modell vor, in dem ebenfalls der Mechanismus nach Bethe verwendet wird. Er summiert die Ionisationsquerschnitte für die verschiedenen erreichbaren Orbitale.

Auch Mann [56] verwendet die Gleichungen von Bethe kombiniert mit Annahmen bezüglich niedriger Elektronenenergien, um den Beitrag σ_l des l -ten Elektrons an dem Gesamtquerschnitt σ zu berechnen.

Experimentell bestimmte Ionisations-Ausbeute-Kurven für atomare und molekulare Gase, die bis 1986 publiziert wurden, sind in [58] zusammengefaßt. Eine Bewertung und detaillierte Fehleranalyse kommt zu Unsicherheitsfaktoren von 5% bis 20%. Einige der experimentellen und abgeschätzten Werte differieren sehr stark von den berechneten [59].

Trotz der sehr guten Übereinstimmung der von Mann berechneten Ionisationsquerschnitte mit experimentell bestimmten, gibt es dennoch einige signifikante Unterschiede bei speziellen Atomen. Eine mögliche Erklärung ist, dass der durch Selbstanregung induzierte Atomisierungsprozess nicht in die Berechnungen einbezogen wurde. Ebenso sind auch Fehler

bei der Bestimmung der experimentellen Daten möglich. Besonders groß sind die Unterschiede für Al, Ga und In.

Für massenspektrometrische Untersuchungen bei hohen Temperaturen werden im Allgemeinen die nach Mann [56] berechneten Werte für die Ionisationsquerschnitte der Atome verwendet.

Zur Bestimmung der Ionisationsquerschnitte von Molekülen werden Additivitätsregeln verwendet, mit denen aus den Querschnitten der beteiligten Atome die der Moleküle berechnet werden.

Ottvos und Stevenson schlagen eine Regel vor, wonach die Querschnitte der Moleküle durch einfache Addition der Querschnitte der Atome berechnet werden. Ein Vergleich der mit dieser Regel berechneten Querschnitte mit experimentell bestimmten Werten zeigt, dass für anorganische Moleküle, die die Atome P, As, B und Si enthalten, die Übereinstimmung sehr gut zutrifft [60]. Für 2-atomige Moleküle wie H₂, N₂, O₂, S₂, Se₂ und Te₂ sowie für Halogenide und Alkalihalogenidverbindungen ergibt die Additivitätsregel nach Drowart und Goldfinger [61] (Gleichung 3.17) bessere Übereinstimmungen

$$\sigma_{A_m B_n} = 0,75(n\sigma_A + m\sigma_B) \quad (3.17)$$

Generell gilt, dass die Unterschiede zwischen berechneten und experimentell ermittelten Werten der Ionisationsquerschnitte von Molekülen daraus resultieren, dass im Fall der Rechnung mit den Additivitätsregeln die Energieabhängigkeit der einzelnen Orbitale und damit ihr Beitrag zum Ionisierungsquerschnitt nicht berücksichtigt wird. Veränderungen in den Eigenschaften des Orbitals, wie es im Atom vorliegt, zu denen, die es im Molekülverband besitzt, verursachen daher die zu beobachtenden Abweichungen. Neueste Modellrechnungen zur Bestimmung von Ionisationsquerschnitten von Molekülen zielen darauf ab, diese Effekte zu berücksichtigen [62, 63].

Fehler, die sich aufgrund der Unsicherheiten der Ionisationsquerschnitte ergeben, werden dadurch verringert, dass zur Kalibrierung die in der Probe enthaltenen Elemente, deren Partialdrücke bestimmt werden sollen, oder zumindest Substanzen mit ähnlichem bekannten Dampfdruck und ähnlichem Ionisierungsquerschnitt wie die zu untersuchende Substanz, verwendet werden.

Bestimmung von Aufttrittspotentialen durch Ionisationsausbeutemessungen

Bei Ionisationsausbeutemessungen wird der Strom der durch Elektronenstoß gebildeten Ionen in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Elektronen bestimmt. Verschiedene Energiezustände der Elektronen werden durch Änderung der Spannungsdifferenz zwischen der Kathode, welche die Elektronen emittiert, und dem Ionenquellenstoßraum eingestellt. Die Abweichung der kinetischen Energie der stoßenden Elektronen von der Energie, die sich aus der Potentialdifferenz zwischen Kathode und Ionisationsgehäuse ergibt, wird durch eine Kalibrierung der Potentiometerstellung für diese Potentialdifferenz berücksichtigt. Hierzu werden Ionisationsausbeutekurven von Ionen bestimmt, deren Aufttrittspotentiale stark voneinander abweichen und die sehr genau mit Hilfe der optischen Spektroskopie bestimmt wurden.

Diese Kalibrierung der Potentiometerstellung wird durch Ionisationsausbeutemessungen an Ag^+ , Hg^+ und In^+ durchgeführt [64]. Die Aufttrittspotentiale betragen 5,786 eV für In^+ ; 7,576 eV für Ag^+ und 10,437 eV für Hg^+ [65]. Zur Durchführung der Kalibriermessung werden Indium und Silber in definierten Gewichtsanteilen in einem Molybdäntiegel bei einer Temperatur von 1000 °C zusammen erschmolzen. Nach dem Abkühlen wird auf die erstarrte Legierung, durch eine Al-Folie getrennt, ein Tropfen Quecksilber gegeben. Zunächst wird mit dieser Probe eine Ionisationsausbeutekurve für Hg^+ bei Raumtemperatur aufgenommen. Anschließend wird das Quecksilber in der Knudsenzelle vollständig verdampft und bei einer Temperatur von 917 °C erfolgt dann die Aufnahme der Ionisationsausbeutekurven für Ag^+ und In^+ . Die bekannten Aufttrittspotentiale der Kalibriersubstanzen werden für die Kalibrierung verwendet, wie in Abbildung 3.6 in Abhängigkeit von der ermittelten Potentiometerstellung aufgetragen.

Die Ausgleichsgerade durch die 3 Messpunkte ergibt die Gleichung zur Kalibrierung der Potentiometerstellung

$$\frac{E}{\text{eV}} = m \cdot P - b \quad (3.18)$$

E bezeichnet die Elektronenenergie in Elektronenvolt (eV) und P die Potentiometerstellung in Skalenteilen (Sk). m ist die Geradensteigung und b der Ordinatenabschnitt. Die Kalibriergerade ist abhängig von der eingesetzten Kathode, dem Kathodenheizstrom, den an

den Blenden der Quelle angelegten Potentialen und der Geometrie der Ionenquelle. Sie kann sich daher zeitlich verändern. Aus diesem Grund werden die Ionisationsausbeutemessungen sofort nach der Kalibrierung durchgeführt. Vor jeder neuen Messung erfolgt eine erneute Kalibrierung.

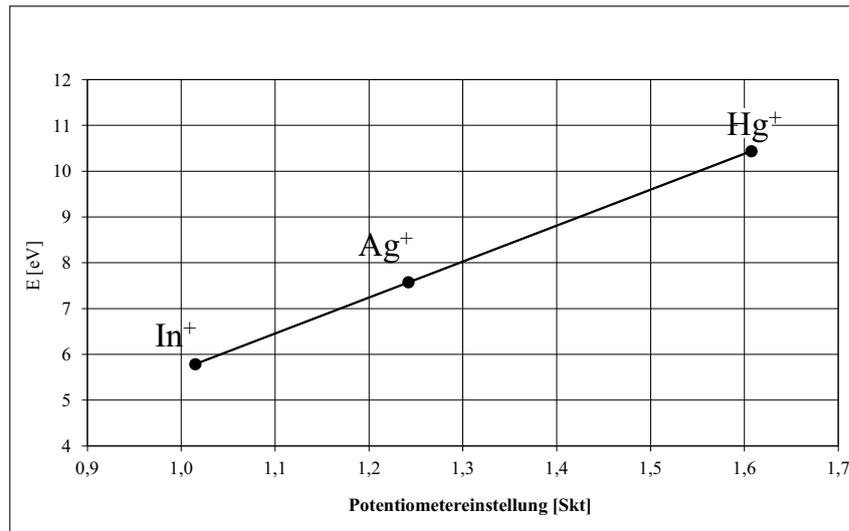


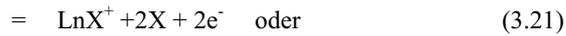
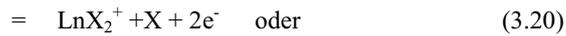
Abbildung 3.6: Kalibrierung der Potentiometerstellung durch bekannte Aufttrittspotentiale

Fragmentierung

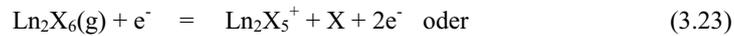
Die Messung von Aufttrittspotentialen ist eine gute Möglichkeit, um die im Massenspektrum beobachteten Ionen ihren neutralen Mutterspezies zuzuordnen. Die eindeutige zweifelsfreie Zuordnung der gemessenen Ionenintensitäten zu den Mutterspezies ist für die Partialdruckbestimmung der neutralen Gasspezies in der Knudsenzelle unverzichtbar.

Die Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern beruht auf umfangreichen Erfahrungen zur Elektronenstoßionisation von gasförmigen Metallhalogeniden [49]. Allgemein ist bekannt, dass Metallhalogenidspezies, wie $\text{LnX}_n(\text{g})$ und $(\text{LnX}_n)_m(\text{g})$, bei Elektronenbeschuss bevorzugt durch Abspalten eines Halogenatoms ionisiert werden, wobei als häufigste Fragmente LnX_{n-1}^+ bzw. $(\text{LnX}_n)_{(m-1)}^+$ gebildet werden, wohingegen das durch

einfache Ionisation entstehende LnX_n^+ oder $(\text{LnX}_n)_m^+$ oft nicht nachweisbar ist. Für das Monomer LnX_3 sind verschiedene Fragmentierungsvorgänge beobachtbar:



Bei den Dimeren Ln_2X_6 werden häufig nur Fragmente der Form Ln_2X_5^+ und Ln_2X_4^+ identifiziert:



Die Fragmente LnX_{n-1}^+ ($n=1-3$) bzw. $\text{Ln}_2\text{X}_{m-1}^+$ ($m=4-6$) können genau einem neutralen Vorläufer zugeordnet werden, wenn die Auftrittspotentiale der Fragmentionen gegenüber dem Auftrittspotential des einfach ionisierten höher sind und mit jedem zusätzlich abgespaltenem Anion größer werden, da sich zur Ionisierungsenergie die Dissoziationsenergie für die Abspaltung eines X-Atoms addiert und somit die Auftrittsenenergie erhöht.

Bestimmung thermodynamischer Daten

Unter Verwendung der mit Hilfe der Knudsen-Effusions-Massenspektrometrie gemessenen Partialdrücke p_i lassen sich thermodynamische Daten berechnen. In diesem Kapitel werden nur die in dieser Arbeit für die Auswertung der KEMS-Messungen wichtigen Beziehungen und Zusammenhänge erläutert.

Aus den gemessenen Partialdrücken lassen sich die Enthalpie- und Entropieänderungen chemischer Gleichgewichtsreaktionen, $\Delta_r H_{T_m}^0$ und $\Delta_r S_{T_m}^0$, bei der mittleren Meßtemperatur T_m berechnen. Dabei wird von den Grundgleichungen der Thermodynamik ausgegangen:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p^0 \quad (3.25)$$

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 \quad (3.26)$$

$\Delta_r G_T^0$ und $\Delta_r S_T^0$ bezeichnen die freie Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie der zur Gleichgewichtskonstanten K_p^0 gehörenden Reaktion. Die Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion ist wie folgt definiert:

$$K_p^0 = \prod_j p_j^{v_j} \quad (3.27)$$

Der Index j gibt den Reaktanden und v_j dessen zugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten an. $\Delta_r H_T^0$ bezeichnet die Standard-Reaktionsenthalpie bei der Temperatur T .

Aus den Gleichungen 3.23 und 3.24 ergibt sich

$$\ln K_p^0 = \frac{-\Delta_r H_T^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^0}{R} . \quad (3.28)$$

Überführt man hier den natürlichen Logarithmus in den dekadischen, so ergibt sich eine Arrheniusgleichung der Form

$$\log K_p^0 = \frac{A}{T} + B \quad (3.29)$$

mit

$$A = \frac{-\Delta_r H_T^0}{2,303R} \quad (3.30)$$

und

$$B = \frac{\Delta_r S_T^0}{2,303R} . \quad (3.31)$$

Die Koeffizienten A und B werden durch lineare Regression ermittelt. Dieses Auswertungsverfahren wird Methode des zweiten Hauptsatzes genannt. Bei negativen Werten von $\Delta_r H_T^0$ liegt eine exotherme Reaktion vor, bei positiven eine endotherme.

Bei der Anwendung der Methode des zweiten Hauptsatzes ist es von Vorteil, wenn die Dampfdruckmessungen über einen möglichst großen Temperaturbereich durchgeführt

werden. Unsicherheiten ergeben sich durch differenzielle Temperaturfehler. Diese Art systematischer Fehler kann beispielsweise durch die Position des Thermoelementes im Boden der Knudsenzelle auftreten. Eine weitere Quelle systematischer Fehler resultiert aus dem nichtlinearen Verhalten des Massenspektrometers. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, das Massenspektrometer durch Dampfdruckmessungen an Substanzen mit bekanntem Verdampfungsverhalten zu überprüfen.

Eine weitere Methode zur Bestimmung von Enthalpieänderungen leitet sich aus der Gleichung

$$\Delta_r H_T^0 = -T \left[R \ln K_p^0 - \Delta_r S_T^0 \right] \quad (3.32)$$

her. Mit Hilfe von Enthalpie- und Entropieinkrementen kann die Enthalpieänderung bei 298 K berechnet werden:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= -T \left[R \ln K_p^0 + \Delta_r \left(\frac{H_T^0 - H_{298}^0}{T} \right) - \Delta_r S_T^0 \right] \\ &= -T \left[R \ln K_p^0 + \Delta_r \left(\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.33)$$

Diese Bestimmung der Reaktionsenthalpie bei 298 K wird Methode des dritten Hauptsatzes genannt. Sie ist unabhängig von der Bestimmung der Reaktionsenthalpie nach der Methode des zweiten Hauptsatzes. Somit unterstützt eine Übereinstimmung der beiden Werte deren Richtigkeit.

Für die Auswertung nach der Methode des dritten Hauptsatzes werden die Enthalpieinkremente $\Delta_r \left[\left(H_T^0 - H_{298}^0 \right) / T \right]$ bzw. die der reduzierten freien Enthalpiefunktionen $\Delta_r \left[\left(G_T^0 - H_{298}^0 \right) / T \right]$ benötigt. Zusätzlich müssen die Werte der Entropieänderung $\Delta_r S_T^0$ eingesetzt werden. Bei druckabhängigen Reaktionen sind die absoluten Werte der Partialdrücke anzugeben.

Die Inkremente können Tabellenwerken [z.B. 138, 66, 67] entnommen werden. Sind die gesuchten Werte nicht verzeichnet, so können sie durch unterschiedliche Verfahren

abgeschätzt werden. Allgemein können die Enthalpieinkremente aus der spezifischen Wärmekapazität c_p berechnet werden [68]:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad (3.34)$$

Liegt bei der Temperatur T_u eine Phasenumwandlung vor, so gilt:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p(I) dT + H_{\text{Umwandl}} + \int_{T_u}^T \Delta c_p(II) dT \quad (3.35)$$

Für diese Berechnungen muss die Temperaturabhängigkeit von c_p bekannt sein. Die Entropie lässt sich über folgende Beziehung berechnen:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p d \ln T \quad (3.36)$$

Die Entropien ΔS_{298}^0 können mit geeigneten Methoden abgeschätzt werden und c_p beziehungsweise Δc_p von bekannten ähnlichen Molekülen abgeleitet werden.

Die thermodynamischen Funktionen C_p^0 , S_T^0 , $(H_T^0 - H_{\Theta}^0)$ und $(G_T^0 - G_{\Theta}^0)/T$ kondensierter Phasen basieren meist auf der experimentellen Bestimmung von Wärmekapazitäten als Funktion der Temperatur bis hin zu tiefen Temperaturen. Für gasförmige Moleküle können die entsprechenden Funktionen mit Hilfe der statistischen Thermodynamik aus den Molekülparametern Bindungslänge, Atomabstände, Schwingungsfrequenzen und Anregungsenergie mit den ab initio Methoden bestimmt werden [66, 67, 69, 70, 71]. Diese Parameter können aus Infrarot-, Ultraviolett- oder Raman-spektroskopischen Messungen ermittelt werden. In letzter Zeit werden Molekülparameter zunehmend mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungen bestimmt [72].

Die thermodynamischen Funktionen sind für sehr viele Spezies in Tabellenwerken [66, 67, 138, 69] verzeichnet. Stehen solche Daten nicht zur Verfügung, so sind die thermodynamischen Funktionen mit geeigneten Methoden abzuschätzen. Hierbei können Molekülparameter oft aus Analogiebetrachtungen mit ähnlichen, bekannten Molekülen abgeschätzt werden. Bestimmte Regeln [73] helfen bei der Abschätzung von Atomabständen

und Schwingungsfrequenzen. Näherungswerte können auch aus der Bindungsenergie der Valenzelektronen bestimmt werden.

Besteht eine flüssige Phase aus zwei oder mehreren Komponenten, führen Verdünnungseffekte und Wechselwirkungen auf molekularer Ebene zu einer Erniedrigung der Partialdrücke der Spezies in der Gleichgewichtsgasphase über dieser Mischung. Eine ideale Mischung ist gegeben, wenn nur Verdünnungseffekte auftreten. Für diese Mischung gilt das Raoult'sche Gesetz (Gl. 3.37). Die Anziehungs- bzw. Abstoßungskräfte zwischen gleichartigen Atomen sind gleich denen unterschiedlicher Atome in der Mischung. Der Partialdruck p_i entspricht in einer idealen Mischung genau dem Produkt aus dem Partialdruck des Reinstoffs bei Standardbedingungen p_i° und dem Molenbruch x_i der Komponente.

$$p_i = p_i^\circ \cdot x_i \quad (3.37)$$

Zur Beschreibung von Abweichungen vom idealen Verhalten aufgrund von Wechselwirkungen der Komponenten, wurde die Größe der Aktivität a_i einer Komponente eingeführt. Die Aktivität ergibt sich aus dem Verhältnis des Partialdruckes über der Mischung p_i und des Partialdruckes des Reinstoffs bei Standardbedingungen p_i°

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ} \quad (3.38)$$

Die Abweichung der Aktivität von der idealen Mischung kann mit dem Aktivitätskoeffizient γ_i thermodynamisch beschrieben werden:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (3.39)$$

Abweichungen können höhere oder niedrigere Werte ergeben, als nach dem Raoult'schen Gesetz zu erwarten sind [74]. Sie entsprechen positiven oder negativen Mischungsenthalpien und sind in der gegenseitigen Molekülanziehung begründet. Ist die Anziehung der unterschiedlichen Moleküle in der Mischung größer als die der gleichartigen, wird eine negative Abweichung beobachtet. Hierdurch wird auch der erniedrigte Dampfdruck

verständlich; Moleküle haben stärkere Wechselwirkungen mit ihren ungleichen Nachbarn als mit ihren gleichen und verdampfen daher weniger leicht. Durch intermolekulare Wechselwirkungen kann, indem eine Nahordnung in der Schmelze aufgebaut wird, auch die Entropie erniedrigt werden.

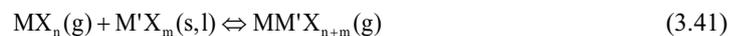
Sind die Aktivitäten in einem Mischsystem bekannt, lassen sich die Partialdrücke in diesem System bei beliebigen Temperaturen berechnen. Aktivitäten können mit der Methode der KEMS besonders gut bestimmt werden. Grundlegende Erläuterungen zur Methodik werden in den Referenzen [75], [76] und [77] gegeben. Es können insgesamt vier verschiedene Methoden angewendet werden, um für beide Komponenten in den quasibinären Metallhalogenidsystemen die Aktivität zu bestimmen:

1. Der Partialdruck der Komponenten wird zum einen im System und zum anderen durch unabhängige Reinstoffmessungen bestimmt. Aus der Beziehung 3.38 ergibt sich die Aktivität.
2. Ein sehr zuverlässiges Verfahren ist die Monomer–Dimer–Methode. Dabei ergibt sich die Aktivität aus der Beziehung:

$$a(\text{MX}_n) = \frac{[\text{I}^+(\text{MX}_n)/\text{I}^+(\text{MX}_n)_2]_{\text{RS-MX}_n}}{[\text{I}^+(\text{MX}_n)/\text{I}^+(\text{MX}_n)_2]_{\text{MX}_n/\text{M}'\text{X}_m}} \quad (3.40)$$

Im Zähler steht das Verhältnis der Ionenintensitäten für die monomeren und dimeren Spezies $\text{MX}_n(\text{g})$ bzw. $(\text{MX}_n)_2(\text{g})$, die im Dampf über reinem MX_n vorliegen. Dies wird dividiert durch das entsprechende Verhältnis für die $\text{MX}_n/\text{M}'\text{X}_m$ -Mischungen. Dieses Verfahren kann nur bei Vorliegen von Monomer und Dimer in der Gasphase Anwendung finden. Die weniger flüchtige Spezies in den Systemmessungen zeigt häufig keine ausreichende Intensität der Dimere, so dass diese Methode nicht immer anwendbar ist.

3. Liegt ein heterogenes Gleichgewicht der Form



mit

$$K_p = \frac{p(\text{MM}'X_{n+m})/p^\circ}{p(\text{MX}_n)/p^\circ \cdot a(\text{M}'X_m)} \quad (3.42)$$

vor, kann die Aktivität der Komponente $\text{M}'X_m$ bestimmt werden, ohne dass diese Spezies selbst mit auswertbarer Häufigkeit in der Gasphase vorhanden ist. $\text{M}'X_m$ muss in kondensierter, nicht notwendigerweise reiner Form vorliegen. Da der Partialdruck p_i direkt proportional zu dem Produkt aus der Ionenintensität I^+ und der Knudsenzellentemperatur T ist, folgt aus 3.40:

$$a(\text{M}'X_m) = \frac{p(\text{MM}'X_{n+m})/p^\circ}{p(\text{MX}_n)/p^\circ \cdot K_p} = c \cdot \frac{I^+(\text{MM}'X_{n+m})}{I^+(\text{MX}_n)} \quad (3.43)$$

c ist eine Konstante. Für den Zwei-Phasen-Raum (ZPR), in dem reines $\text{M}'X_m(\text{s})$ + Schmelze vorliegen, ist $a(\text{M}'X_m) = 1$. In diesem Fall ergibt sich c zu

$$c = \left[\frac{I^+(\text{MX}_n)}{I^+(\text{MM}'X_{n+m})} \right]_{\text{ZPR}} \quad (3.44)$$

Hiermit lässt sich die Beziehung aufstellen, mit deren Hilfe die chemische Aktivität für jede beliebige Zusammensetzung eines Systems $\text{MX}_n/\text{M}'X_m$ ermittelt werden kann:

$$a(\text{M}'X_m) = \left[\frac{I^+(\text{MX}_n)}{I^+(\text{MM}'X_{n+m})} \right]_{\text{ZPR}} \cdot \frac{I^+(\text{MM}'X_{m+n})}{I^+(\text{MX}_n)} \quad (3.45)$$

4. Sind die Aktivitäten einer Komponente des binären Systems nach einer oder mehreren Methoden bestimmt, können die Aktivitäten der zweiten Komponente mit Hilfe von Gleichung 3.46 ermittelt werden. Dieses Verfahren basiert auf der Gibbs-Duhem-Gleichung und wird daher auch Gibbs-Duhem-Integration genannt [78]:

$$\ln a(\text{M}'X_m) = - \int_{x=0}^1 \frac{x}{1-x} d \ln a(\text{MX}_n) \quad (3.46)$$

Die Auflösung des Integrals erfordert eine grafische oder numerische Integration. Um die Funktion der Ausgangsaktivitäten von MX_n in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zu erlangen, wird eine n -polynomiale Ausgleichsfunktion aus den gemessenen Werten von $a(\text{MX}_n)$ erstellt.

Methode 1 ist relativ ungenau, da die Abweichungen zwischen System- und Reinstoffmessung in die Rechnung eingehen. Von Vorteil sind die Methoden 2 und 3, bei denen Verhältnisse von Ionenintensitäten verwendet werden, so dass eine Änderung der Kalibrierfunktion nicht zu Fehlern führt. Für die Gibbs–Duhem–Integration werden bereits gewichtete Werte verwendet.

Aus den erhaltenen chemischen Aktivitäten kann die Integrale Freie Exzess–Enthalpie G_m^E nach der Beziehung

$$G_m^E = RT[x_{\text{MX}_n} \ln \gamma_{\text{MX}_n} + (1 - x_{\text{MX}_n}) \ln \gamma_{\text{M}'\text{X}_m}] \quad (3.47)$$

berechnet werden.

Die Aktivitätskoeffizienten γ_{MX_n} und $\gamma_{\text{M}'\text{X}_m}$ werden nach Gleichung 3.39 bestimmt.

4 Thermodynamische Betrachtung neuer Werkstoffe in der Anwendung

4.1 Lampenchemie

Seit der Erfindung und der weltweiten Verbreitung der Glühbirne gegen Ende des 19ten Jahrhunderts ist die Versorgung mit elektrisch erzeugtem Licht zu einem Grundbedürfnis geworden. Die heutzutage erhältlichen Lichtquellen beruhen auf unterschiedlichen Mechanismen der Lichterzeugung. Zum einen ist dies die klassische Glühwendel, zum anderen wird ein wesentlicher Anteil der Beleuchtung mithilfe von Gasentladungslampen erzeugt. In jüngster Zeit werden immer häufiger und mit stark wachsendem Anteil sogenannte Festkörper-Lichtquellen mit LEDs (Light Emitting Diodes) eingesetzt [79, 80]. Im Jahr 2000 wurden etwa 14 Milliarden Lampen auf dem Weltmarkt umgesetzt. Abbildung 4.1 zeigt die Anteile der verschiedenen Sparten. Den weitaus größten Anteil stellen die Halogenlampen und die klassischen Glühlampen, gefolgt von den Fluoreszenzlampen. In letzter Zeit steigt auch der Anteil der Energiesparlampen, die auch unter der Bezeichnung Kompakt- Fluoreszenzlampen bekannt sind. Ein dritter Block repräsentiert die Hochdruck-Entladungslampen.

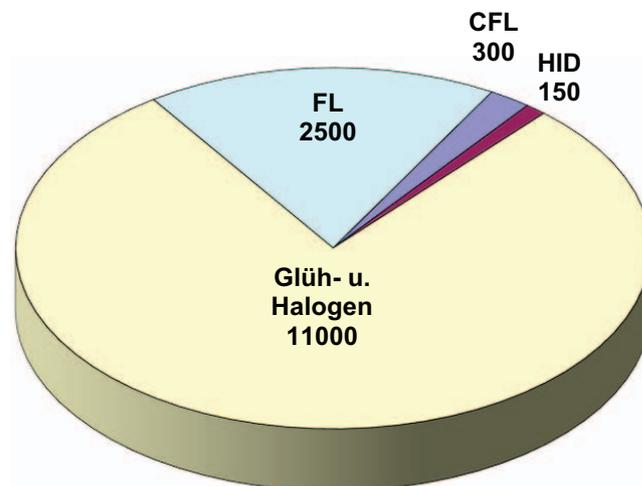


Abbildung 4.1: Weltmarktanteile (Jahr 2000) der verschiedenen Arten an Lichtquellen in Millionen Stück. Glüh- und Halogenlampen; Fluoreszenzlampen (FL); Kompakt- Fluoreszenzlampen (CFL), und Hochdruck-Entladungslampen (HID)

Der Lichtmarkt hat weltweit ein Volumen von etwa 25 Mrd. Euro, worin die Beleuchtung für Werbung nicht eingeschlossen ist. Die jährlichen Wachstumsraten liegen bei einigen Prozent. Die größten Lampenhersteller sind Philips, Osram und General Electric mit jeweiligen Marktanteilen von 25%-35%, gefolgt von einigen kleineren Produzenten wie Ushio, Toshiba, Matsushita und Stanley [81]. Für die Marktentwicklung in naher Zukunft wird erwartet, dass der Anteil der LEDs auf dem Weltmarkt stark zunimmt, sowohl für bereits existierende Anwendungen als auch bei der Erschließung neuer Anwendungsfelder.

Eine Lichtquelle wandelt elektrische Energie in sichtbares Licht. Weltweit wird etwa 1% der verfügbaren Primärenergie für die Lichterzeugung eingesetzt. Dies entspricht etwa 10% der elektrischen Energie, insgesamt etwa $8 \cdot 10^{11}$ kWh. Um diese Energie zu erzeugen, werden 90 Kraftwerke mit einer Leistung von je 1GW benötigt. Diese Zahlen unterstreichen, dass die Effizienzsteigerung von Lichtquellen und die weitere Entwicklung energiesparender Lampen einen signifikanten Einfluss auf nachhaltige Ressourcenschonung haben. Glühlampen wandeln, wie Abbildung 4.2 zu entnehmen ist, etwa 8% ihrer Leistung in sichtbare Strahlung um. Bei Halogenlampen sind dies immerhin schon 10%. Demgegenüber wandeln Hochdruckentladungslampen etwa 24% ihrer elektrischen Leistung in sichtbare Strahlung um [82].

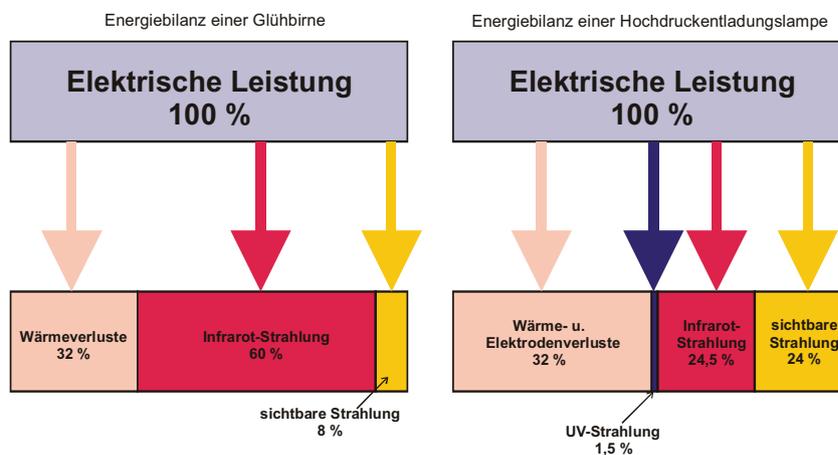


Abbildung 4.2: Energiebilanzen von Glühlampe und Hochdruckentladungslampe

Die Rolle der Lampenforschung ist für die Neu- und Weiterentwicklung von Lichtquellen, vor allem auch im Hinblick auf Verbesserungen der Lichtqualität und der Effizienz

unerlässlich. Umweltfreundliche Lichtquellen wie zum Beispiel quecksilberfreie Lampen gewinnen dabei, wie oben erwähnt, zunehmend an Bedeutung [83, 84]. In der vorliegenden Arbeit beschränken wir uns, nicht zuletzt aufgrund der Vielzahl an verschiedenen Lichtquellen und deren Komplexität, auf die Betrachtung eines Teilaspektes der Forschung zu Hochdruckentladungslampen. Die Lebenserwartung einer konventionellen Glühlampe liegt bei etwa 1000 Stunden Brenndauer, bei Halogenlampen bei 2000 Stunden und bei Hochdruckentladungslampen wird sie mit 16000 Stunden angegeben. So könnte man diesen Lampentyp als „Hochenergie-Sparlampe“ bezeichnen.

Ein Großteil derzeit auf dem Markt erhältlicher Hochdruck-Entladungslampen enthält das Umweltgift Quecksilber. Weltweit fallen jährlich durch den Verbrauch dieser Art von Lampen mehrere Tonnen Quecksilber an. Ein Ersatz des Quecksilbers durch umweltverträglichere Stoffe ist daher erstrebenswert. Dabei muss gewährleistet werden, dass die Betriebsdaten der Lampe, wie z.B. Wirkungsgrad, Lebensdauer oder Farbwiedergabe, unverändert bleiben. Eine gezielte Weiterentwicklung von Metallhalogenid-Entladungslampen ist jedoch nur möglich, wenn die in den Lampen ablaufenden chemischen und physikalischen Prozesse grundlegend verstanden sind.

Wichtigste Aufgabe des Quecksilbers in Hochdruck-Entladungslampen ist die Einstellung einer hinreichend hohen Betriebsspannung. Ein Ersatzstoff für Quecksilber muss daher neben einem möglichst hohen Partialdruck bei Raumtemperatur einen möglichst großen Elektroneneinfangquerschnitt haben. In der Literatur werden Zink und dessen Halogenide ZnI_2 und $ZnBr_2$ sowie $HfBr_4$, AlI_3 und InI als Ersatzstoffe vorgeschlagen. Nach derzeitigem Stand des Wissens ist der Einsatz von Zink als Ersatzstoff am interessantesten. Aufgrund des im Vergleich zu Quecksilber geringen Partialdrucks ist dessen Einsatz vorzugsweise in keramischen Entladungsgefäßen, z.B. aus polykristallinem Aluminiumoxid (PCA), aussichtsreich, die hohe Betriebstemperaturen ermöglichen. Mit Zink sind „coldest spot Temperaturen“ von $>1350K$ geplant. Lampen mit keramischem Entladungsgefäß auf der Basis des Systems $NaI-CeI_3-TlI/CaI$ ermöglichen mit Quecksilberzusatz Wirkungsgrade von 100 lm/W bei sehr guter Farbwiedergabe (Farbwiedergabeindex >85). Aus diesem Grund bietet sich hier der Ersatz des Quecksilbers durch Zink an.

Abbildung 4.3 stellt schematisch ein PCA-Entladungsgefäß einer Hochdruckentladungslampe mit der Temperaturverteilung während des Betriebes dar. Zwischen den Spitzen zweier Wolframelektroden, deren Temperatur im Betrieb zwischen 2800 K und 3000 K beträgt, also knapp unterhalb der Schmelztemperatur von Wolfram, entsteht ein Lichtbogen. Die

Temperatur in seinem Zentrum beträgt etwa 4300 K. Typischerweise beträgt die Temperatur an der heißesten Stelle einer 35 W PCA-Lampe etwa 1380 K. Als Füllstoffe für die Farbentwicklung des Lichtbogens werden Halogenide von Natrium, Cer, Thallium, Thulium, Dysprosium oder Holmium eingesetzt. Zum Zünden und Konstanthalten der Lichtbogenentladung enthalten die Lampen, wie oben erwähnt, zusätzlich Quecksilber oder dessen Ersatzstoff. Die Edelgase Argon und Krypton unterstützen einen stabilen Lichtbogen.

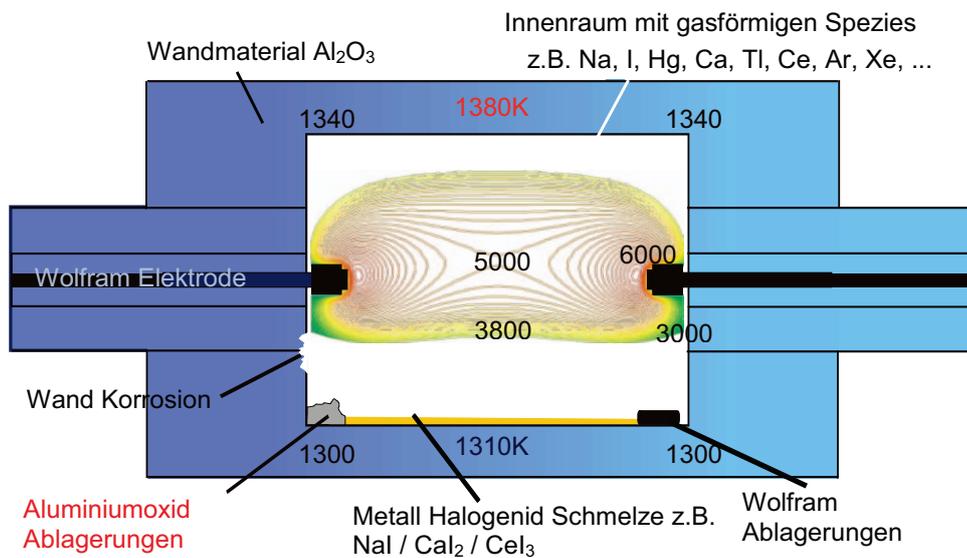


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung eines 35W-Brenners einer Metallhalogenid-Entladungslampe mit Temperaturverteilung

Die Halogenide liegen unter Betriebsbedingungen als homogene Salzschnmelze an der kältesten Stelle des Entladungsgefäßes vor. Über dieser Salzschnmelze bildet sich ein Gleichgewichtsdampfdruck aus. Aufgrund von Diffusions- und Konvektionsvorgängen werden die Halogenide in die Entladungszone zwischen den Elektroden transportiert, wo sie im Lichtbogen dissoziieren. Sie werden ionisiert, atomisiert und zum Leuchten angeregt und bilden im Lichtbogen aufgrund der hohen Temperatur ein Plasma. Hierbei entwickeln besonders die Metallatome der Lanthaniden ein sehr lichtstarkes und sehr linienreiches Emissionsspektrum im sichtbaren Bereich [85, 86]. Sobald die atomisierten und ionisierten Metallatome durch Diffusion und Konvektion den Lichtbogen wieder verlassen, rekombinieren sie mit den ebenfalls atomisierten und ionisierten Halogenen wieder zu

Metallhalogeniden, kondensieren an der kältesten Stelle aus oder werden durch Konvektion zurück in den Lichtbogen getragen. Dieser Prozess bildet also einen in sich geschlossenen Kreisprozess [85, 87], welcher für die Funktion des Kreisprozesses der Hochdruckentladungslampe von entscheidender Bedeutung ist. Er gewährleistet einen dauerhaften und zuverlässigen Betrieb der Lichtquelle. Reagieren nun diese Inhaltsstoffe mit der Brennergefäßwand oder den Elektroden und werden so dem Kreisprozess beispielsweise durch Bildung neuer stabiler Phasen entzogen, so wird sich die Farbcharakteristik der Lichtquelle verändern.

Das Entladungsgefäß und die Elektroden sind während des Lampenbetriebs sehr hohen thermischen Belastungen ausgesetzt. Durch die hohen Temperaturen und Drücke der Füllstoffe von bis zu 30 bar während des Betriebs muss sowohl mit erheblichen mechanischen Belastungen als auch mit chemischen Korrosionsprozessen gerechnet werden [87].

Als sehr kritisch muss auch die zu erwartende Bildung neuer Phasen in und an der Brennergefäßwand bewertet werden; denn durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten dieser Phasen ist bei Temperaturwechselbelastung eine Zerstörung des Brenners möglich.

Besonders durch die hohen Temperaturen, verbunden mit den steilen Temperaturgradienten in dem Brennergefäß, werden chemische Transportprozesse von Wolfram- und Aluminiumoxid durch Reaktion mit Halogeniden unterstützt. Die Anwesenheit der Salze der Lanthanide fördert diese Prozesse. Transportprozesse lassen sich sowohl entlang der Wolframelektrode als auch entlang der Brennergefäßwand beobachten [88, 89, 90, 91, 92]. Für PCA-Lampen ist der chemische Transport des Al_2O_3 und die damit abnehmende Wandstärke, die zu einem Leck in der Brennergefäßwand führt, der wesentliche Versagensmechanismus [93].

Zur Verbesserung der Lampeneigenschaften wie Lebensdauer, Lichtausbeute und Effizienz ist es letztendlich das Ziel der Lampenindustrie, diese Lampen mit Modellen beschreiben zu können, um mit Hilfe von Berechnungsprogrammen Aussagen über das Korrosionsverhalten machen zu können.

Für die Modellierung ist es einerseits wichtig, die in der Lampe beobachteten Korrosions- und Transportmechanismen zu verstehen und erklären zu können. Zum Zweiten ist es von großer Wichtigkeit, die gasförmigen Spezies, die sich während des Lampenbetriebs im Brennergefäß über der kondensierten Phase bilden, zu identifizieren und ihre

thermochemischen Daten zu bestimmen [94]. Für eine gute und sinnvolle Lampenmodellierung ist die Kenntnis der thermodynamischen Daten, der Transporteigenschaften und der spektroskopischen Eigenschaften von Bedeutung. Am wichtigsten ist für den lichttechnischen Prozess die Kenntnis der Teilchendichten im Plasma und für die Lebenserwartung der Lampe die Kenntnis der Zusammensetzung der Gasphase im Gleichgewicht über der Salzschnmelze, die letztendlich, da sie mit dem Plasma lokal im Gleichgewicht steht, die Teilchendichten beeinflusst. Details hierzu finden sich in [81] und [95].

Ein wesentliches wissenschaftliches Ziel der Lampenforschung ist das Verständnis der Gasphasenchemie in den Entladungsgefäßen von Metallhalogenidlampen. Hierbei müssen gasförmige Spezies über den Metallhalogenid-Gemischen identifiziert werden und ihre Partialdrücke gemessen, sowie thermodynamische Daten bestimmt werden.

Es werden für ausgewählte Systeme, die für die Lichttechnik besonders wichtig sind, thermodynamische Daten ausgewertet, wie zum Beispiel Gleichgewichtskonstanten und Enthalpieänderungen, die die Stabilitäten der Spezies beschreiben. Sehr wichtige Fragestellung hierbei ist die nach dem Verhalten der Mischphasen, also der Wechselwirkungen der Komponenten untereinander in der Gasphase, aber auch in der kondensierten Phase. Dabei ist es das Ziel, zu einer Modellbeschreibung der Systeme zu gelangen. Zur Beschreibung der Mischphase müssen Mischungsenthalpien, thermodynamische Aktivitäten und Phasengleichgewichte bekannt sein. Neben der Bestimmung der Phasengleichgewichte mithilfe experimenteller Methoden bietet sich hier der Einsatz der Calphad-Methode (siehe Kapitel Grundlagen) an. Als Beispiel soll hier das System NaI-CeI₃ dienen. Die experimentellen Arbeiten erfolgen durch Verdampfungsuntersuchungen nach der Methode der Knudsen-effusions-Massenspektrometrie zur Messung der Mischungsenthalpien und der thermodynamischen Aktivitäten sowie mit Messungen mit der Differential-Thermoanalyse zur Bestimmung der Phasendiagramme.

Die Aufgabe besteht darin, für dieses System einen konsistenten Datensatz zu erzeugen, der als Datenbank für die Verwendung in Berechnungen mit dem Programm FactSage zur Verfügung stehen soll. Für Bereiche, in denen keine Daten zur Verfügung stehen, sowie zur Überprüfung der eigenen gemessenen Daten kann die ab initio-Methode eingesetzt werden.

Eine Literaturstudie ergab, dass für die binären Randsysteme NaI-CeI₃ keine Werte zu den Phasendiagrammen oder zu anderen thermodynamischen Mischdaten zu finden sind. Im Folgenden sollen die durch eigene Messungen erhaltenen Ergebnisse dargestellt werden. Ihre

Verwendung für die thermodynamischen Assessments sowie dessen Durchführung soll vorgestellt werden.

4.1.1 Das System NaI-CeI₃

Um eine korrekte und vollständige Berechnung der Gasphasenzusammensetzung eines komplexen Metallhalogenidsystems zu erhalten, müssen neben Verstärkungseffekten durch Heterokomplexbildung druckreduzierende Einflüsse durch die Bildung von Mischphasen berücksichtigt werden. Bei idealem Mischungsverhalten der Komponenten ergibt sich der Partialdruck aus dem Produkt des Molenbruchs der Komponente x_i und dem Dampfdruck über dem Reinstoff p_i° . Die Abweichung vom realen Verhalten wird durch den Aktivitätskoeffizienten γ_i beschrieben. Die Aktivität a beinhaltet sowohl die Bildung einer idealen Mischphase als auch die Abweichung von der Idealität.

Die Daten der Heterokomplexbildung zusammen mit den Aktivitäten ermöglichen die Berechnung eines Gesamtverstärkungsfaktors. Somit können in Modellrechnungen reale Partialdrücke aller Spezies ermittelt werden.

Die Verdampfungsuntersuchungen zur Bestimmung der Aktivitäten im System NaI-CeI₃ erfolgten mit einer Einkammer-Knudsenzelle. Um die Messungen zur Bestimmung von Aktivitäten durchzuführen, wurden zuvor alle Spezies in der Gasphase identifiziert und thermodynamische Daten zur Sublimation, Dimerisierung und Heterokomplexbildung bestimmt. Da für die Bestimmung der Aktivitäten eines Systems die genaue Zusammensetzung der Probe wichtig ist, sind Verschiebungen in der Zusammensetzung durch ungleiches Abdampfen der beiden Komponenten durch die Deckelöffnung unbedingt zu vermeiden. Deshalb wurden die Messungen mit der kleinsten verfügbaren Deckelöffnung von 0,1 mm durchgeführt, um das Verarmen der Probe an der leichter flüchtigen Komponente NaI zu minimieren. Des Weiteren müssen Aktivitätsmessungen sehr zügig vonstattengehen, so dass nur wenige Messpunkte pro Messzyklus eingeplant werden können. Der Grund hierfür ist eine mögliche Veränderung der Zusammensetzung des Systems durch die stärkere Verdampfung der flüchtigeren Komponente. Zur Kalibrierung des Massenspektrometers und zur Bestimmung des Dampfdruckes p_i° wurden begleitende Messungen mit reinem NaI(s) und CeI₃(s) durchgeführt.

Um mit der KEMS Aktivitäten zu bestimmen, ist neben den Partialdrücken bzw. Intensitäten die genaue Zusammensetzung der festen und flüssigen Phasen in Abhängigkeit von der

Messtemperatur und der Gesamtzusammensetzung der Probe notwendig. Um möglichst viele verwertbare Messungen zu erhalten, ist ein zuverlässiges Phasendiagramm des Systems von großem Nutzen. In der Literatur ist kein Phasendiagramm des Systems NaI–CeI₃ angegeben. Daher wurde das Phasendiagramm des Systems NaI–CeI₃ mit Hilfe der Differenz–Thermo–Analyse (DTA) experimentell bestimmt.

Der Reinstoff CeI₃ wurde von der Firma APL Engineered Materials, Urbana, IL, USA, mit einer Reinheit von 99,9 % bezogen. NaI mit einer Reinheit von 99,5 % stammte von der Firma Merck, Darmstadt. Es wurden 13 Proben verschiedener Zusammensetzungen gemischt. Hierzu wurden die Reinstoffe in einem Handschuhkasten unter Argon–Schutzgasatmosphäre eingewogen. Die Gemische wurden im Mörser zerkleinert und homogenisiert. Eine Zusammenstellung aller Proben mit ihren genauen Zusammensetzungen ist in Tabelle 4.1 zu finden. Für die DTA–Messungen wurden die gleichen Proben verwendet, die auch in späteren KEMS–Messungen benutzt werden sollen. Sie wurden mit 800 mbar Ar–Druck in Quarzglasampullen eingeschmolzen.

Abbildung 4.4 zeigt das mit Hilfe der Differenz–Thermo–Analyse (DTA) bestimmte Phasendiagramm. An den Rändern sind die Temperaturbereiche für die durchgeführten Reinstoffmessungen eingezeichnet. Aktivitätsmessungen für die Mischungen fanden in dem Temperaturbereich statt, in dem beide Reinstoffe gemessen wurden.

Tabelle 4.1: Zusammensetzung der Proben zur Aktivitätsbestimmung im System NaI–CeI₃ und für die DTA–Messung des Phasendiagramms

Zusammensetzung			
NaI	CeI ₃	NaI	CeI ₃
0,000	1,000	0,496	0,504
0,100	0,900	0,554	0,446
0,201	0,799	0,601	0,399
0,300	0,700	0,700	0,300
0,320	0,680	0,800	0,200
0,351	0,649	0,898	0,102
0,400	0,600	1,000	0,000
0,496	0,504		

Anhand des Phasendiagramms und der vorangegangenen Übersichtsmessungen wurde der Temperaturbereich festgelegt, in dem eine Mischschmelze vorliegt und gleichzeitig die Partialdrücke für eine Messung ausreichend hoch sind. Es wurden vier verschiedene

Temperaturen ausgewählt, bei denen jede Zusammensetzung gemessen wurde. Mit Hilfe des Phasendiagramms konnte dann die Zuordnung zu der entsprechenden Schmelze erfolgen. Es wurden Messungen bei den Temperaturen 550 °C, 600 °C, 625 °C und 650 °C durchgeführt. In Abbildung 4.4 sind alle Messungen mit ihrem Temperaturbereich eingetragen. Aufgrund apparaturbedingter Vorgaben können KEMS-Messungen nur in einem bestimmten Druck- bzw. Temperaturbereich durchgeführt werden. Die Obergrenze ist durch das Verlassen der Knudsenbedingungen des p(NaI) gegeben. Bei einer Aktivität des NaI(s) von 1 liegt diese Temperatur bei 630 °C. Dies kennzeichnet das obere Ende der Reinstoffmessung von NaI. Die Temperaturbereiche der Reinstoffmessungen sind jeweils am äußeren Rand zu erkennen. Dadurch, dass die Aktivität im System abgesenkt ist, konnten die Aktivitätsmessungen (Kreuze) bis 650 °C durchgeführt werden.

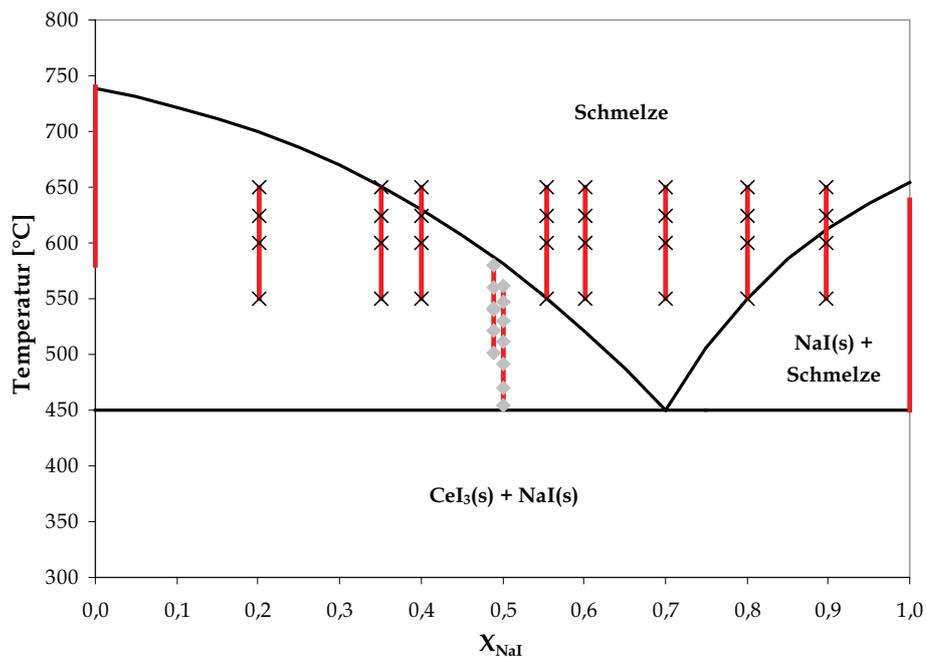


Abbildung 4.4: Phasendiagramm (bestimmt mit DTA) des Systems NaI–CeI₃ mit den Messbereichen aller Messungen zur Aktivitätsbestimmung

Anhand der Lage der Temperaturbereiche im Phasendiagramm ist zu erkennen, dass bei den Messungen nicht immer Aktivitäten bei der eingewogenen Zusammensetzung bestimmt werden konnten. Die Messung einiger Zusammensetzungen war nur im Zweiphasenraum

durchführbar, d.h. bei Vorliegen einer festen Reinsubstanz und einer Schmelze. Bei einer gegebenen Temperatur entspricht die Schmelze der Zusammensetzung des Schnittpunktes der Temperatur mit der Liquiduslinie. Die erhaltenen Aktivitätskoeffizienten sind folglich dieser Zusammensetzung zuzuordnen. Im Zweiphasenraum muss die Aktivität der fest vorliegenden Komponente 1 betragen. Damit wird aus Abbildung 4.4 ersichtlich, dass CeI_3 -Aktivitäten auf direktem Wege nur bis $X_{\text{NaI}} = 0,4$ bestimmt werden können. Bei Zusammensetzungen nahe der eutektischen Zusammensetzung liegen alle Punkte der Messreihen im Bereich einer Schmelze. Hier sind direkt die Aktivitäten des Gesamtsystems messbar. Allerdings ist hier die Gefahr der Verarmung der Probe an leichter flüchtigem NaI am größten. Innerhalb der Zweiphasenräume wird die Zusammensetzung der Schmelze nur von der Temperatur bestimmt (Gibbssche Phasenregel). Die Massenbilanz wird hier über die Menge des gebildeten reinen Feststoffs ausgeglichen. In diesen Bereichen ist das Problem der NaI-Verarmung der Probe während der Messung weniger kritisch. Die Messungen 3 und 4, durch die Rauten dargestellt, wurden gezielt bis an die Nachweisgrenze im Cer-seitigen Zweiphasenraum durchgeführt.

Die Aktivitäten der Komponenten eines Systems sind temperaturabhängig. Durch die Bestimmung der Aktivitäten einer Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen kann diese Temperaturabhängigkeit ermittelt werden. Aus der Auftragung des natürlichen Logarithmus der Aktivität $\ln(a)$ gegen die reziproke Temperatur ergibt sich eine lineare Abhängigkeit. Durch lineare Regression können somit Aktivitäten für jede Temperatur innerhalb des Messbereichs ermittelt werden. Abbildung 4.5 zeigt die Temperaturabhängigkeit für die Messungen 3 und 4, die bei tieferen Temperaturen durchgeführt wurden als die restlichen Messreihen. Anhand der Temperaturabhängigkeit von a_{NaI} konnte auch für diese Messungen der Wert bei den Vergleichstemperaturen 550 °C, 600 °C, 625 °C und 650 °C ermittelt werden.

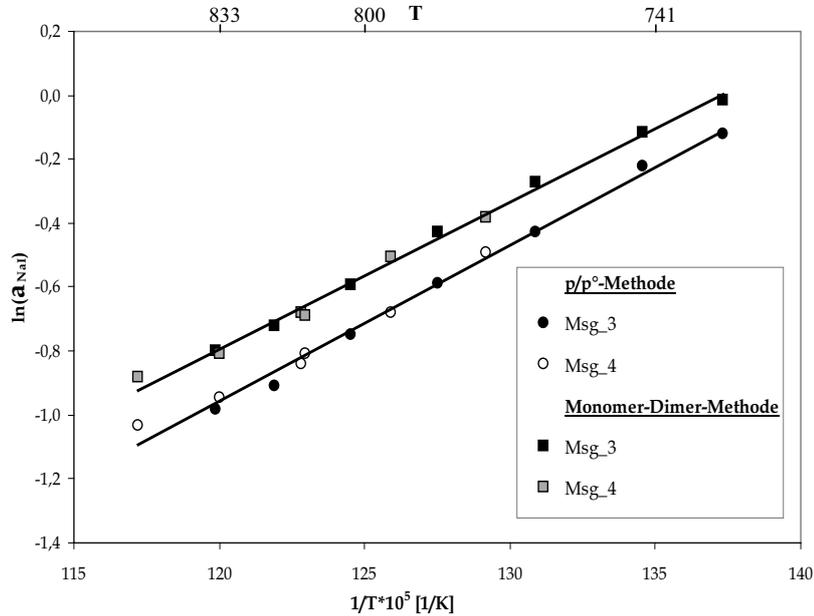


Abbildung 4.5: Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten von NaI bei $x_{\text{NaI}} = 0,496$ nach der p/p° -Methode und der Monomer-Dimer-Methode

In Abbildung 4.5 sind zwei Datenreihen dargestellt, die die Aktivitäten von NaI nach den beiden unterschiedlichen Auswerte-Methoden der direkten Dampfdruckmessung und der Monomer-Dimer Methode zeigen (vgl. Kapitel Grundlagen). Es wird deutlich, dass trotz einer Abweichung beider Methoden die gleiche Steigung der Temperaturabhängigkeit zu beobachten ist. Abbildung 4.5 zeigt zwei voneinander unabhängige Messungen. Die gute Übereinstimmung innerhalb einer Methode demonstriert die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Für alle Messungen wurden, neben den direkten Werten für die vier Temperaturen, die Aktivitäten für diese Temperaturen aus den Temperaturabhängigkeiten für alle Methoden abgeleitet. Das heißt, für NaI wurden vier und für CeI_3 zwei Aktivitätswerte für jede Temperatur und Zusammensetzung ermittelt. Aus diesen Werten wurden gewichtete Mittelwerte bestimmt. Alle Einzelwerte und die ausgewählten Mittelwerte sind in der Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Aktivitäten im System NaI–CeI₃

X _{NaI}	Direkt / T-abhängig	a(NaI)								a(CeI ₃)			
		Methode 1 / [°C]				Methode 2 / [°C]				Methode 3 / [°C]			
		550	600	625	650	550	600	625	650	550	600	625	650
0,90	D	1,03	0,98	0,87	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	T-abh.	1,04	0,94	0,90	0,86	–	–	–	–	–	–	–	–
0,80	D	0,91	0,78	0,68	0,59	1,05	0,89	0,82	0,74	0,15	0,08	0,07	0,07
	T-abh.	0,94	0,75	0,68	0,62	1,06	0,89	0,81	0,75	0,13	0,09	0,08	0,06
0,70	D	0,79	0,65	0,57	0,49	0,75	0,63	0,57	0,53	0,43	0,29	0,24	0,21
	T-abh.	0,80	0,63	0,56	0,51	0,75	0,63	0,58	0,53	0,43	0,29	0,24	0,21
0,60	D	0,46	0,39	0,35	0,32	0,47	0,40	0,38	0,34	0,81	0,53	0,44	0,38
	T-abh.	0,46	0,38	0,35	0,33	0,47	0,40	0,37	0,34	0,81	0,54	0,45	0,37
0,55	D	0,41	0,33	0,32	0,28	0,46	0,39	0,37	0,33	1,07	0,70	0,60	0,50
	T-abh.	0,41	0,34	0,31	0,29	0,47	0,39	0,36	0,34	1,07	0,71	0,59	0,50
0,50	D	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	T-abh.	0,41	0,29	0,25	0,22	0,48	0,35	0,30	0,26	1,02	1,06	1,07	1,09
0,40	D	0,42	0,25	0,19	0,17	0,42	0,26	0,19	0,16	1,01	0,98	0,98	0,88
	T-abh.	0,42	0,25	0,20	0,16	0,42	0,25	0,20	0,16	–	–	0,98	0,88
0,35	D	0,46	0,27	0,20	0,14	0,42	0,25	0,19	0,14	1,14	1,09	1,08	1,08
	T-abh.	0,48	0,26	0,19	0,15	0,43	0,24	0,19	0,15	1,14	1,10	1,08	1,07
0,20	D	0,44	0,26	0,19	–	0,44	0,27	0,20	–	1,15	1,11	1,12	0,99
	T-abh.	0,44	0,25	0,19	0,15	0,49	0,21	0,15	0,10	–	1,14	1,07	1,01

Bestimmung der Aktivitäten des Gesamtsystems

Wie Abbildung 4.6 zeigt, sind für den gesamten Temperaturbereich, in dem Messungen möglich waren, stets mehrere Phasenübergänge von X_{NaI} = 0–1 eingeschlossen. An jedem Phasenübergang findet eine Veränderung der Schmelzezusammensetzung statt. Das bedeutet, dass die Schmelze nicht die eingewogene Ausgangszusammensetzung der kondensierten Phase hat. Damit sind die Aktivitäten nicht repräsentativ für die Gesamtzusammensetzung der eingewogenen Proben. Ziel ist es, die Aktivitäten für eine einzige, sich kontinuierlich verändernde Schmelze, die der Gesamtzusammensetzung entspricht, zu erhalten. Um eine konsistente Darstellung der Aktivitäten zu erzielen, müssen die Werte für eine Temperatur oberhalb der Liquidus-Kurve des Gesamtsystems berechnet werden. Hierzu werden die im

letzten Kapitel vorgestellten Temperaturabhängigkeiten der Aktivitäten verwendet. Durch lineare Extrapolation der Funktion von $\ln(a_{\text{NaI}})$ über der reziproken Temperatur wurde für jede Zusammensetzung ein Näherungswert über der höchsten Liquidus-Temperatur errechnet. Dafür wurde eine Temperatur von 750 °C gewählt. Da die Spanne zwischen 750 °C und dem Messbereich gering ist, kann der Fehler einer solchen Extrapolation als gering angesehen werden.

Mit den a_{NaI} -Werten für 750 °C wurde eine Gibbs-Duhem-Integration nach dem im Kapitel Grundlagen beschriebenen Verfahren durchgeführt, um die Aktivitäten für CeI_3 zu berechnen. Hierzu wurde eine Ausgleichsfunktion der a_{NaI} -Kurve bei 750 °C bestimmt, um die Aktivitäten von NaI für beliebige Zusammensetzungen zu erhalten. Die Berechnung des Integrals erfolgte durch eine numerische Integration von $X_{\text{NaI}}/1-X_{\text{NaI}}$ gegen $\ln(a_{\text{NaI}})$ unter Anwendung der Sehnentrapezregel.

Tabelle 3.28 fasst die Ergebnisse der Extrapolation auf 750 °C und der Integration zusammen.

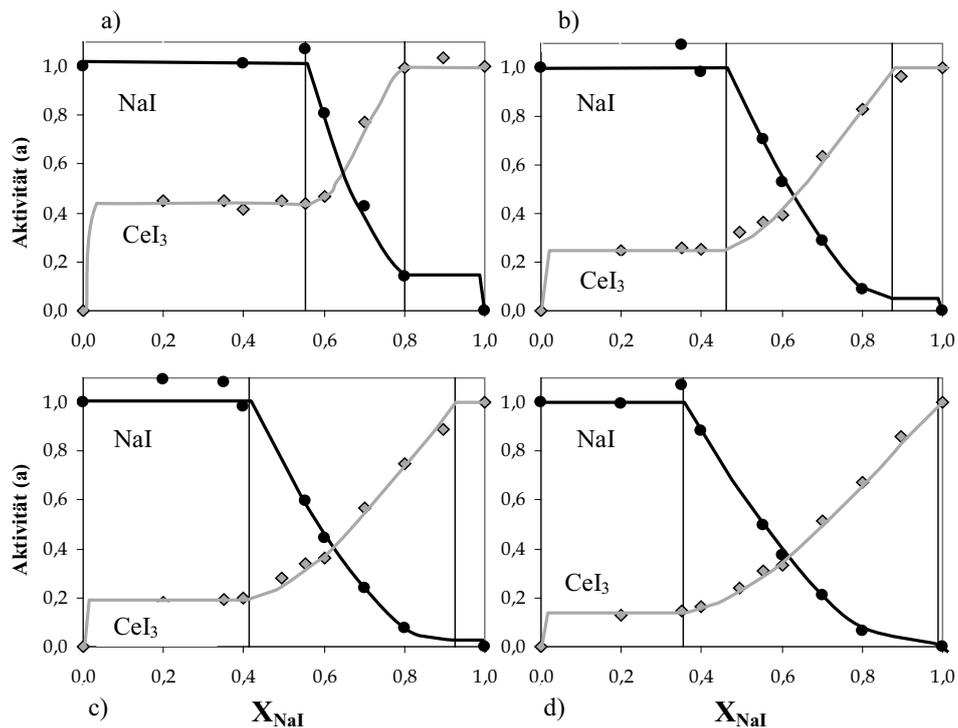


Abbildung 4.6: Aktivitäten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur im System NaI-CeI₃ a) 550 °C, b) 600 °C, c) 625 °C, d) 650 °C

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der Aktivitäten nach der Extrapolation aus der Temperaturabhängigkeit und nach der Gibbs–Duhem–Integration

Extrapolation auf 750 °C			Gibbs–Duhem–Integration		
X_{NaI}	a_{NaI}	a_{CeI_3}	X_{NaI}	a_{NaI}	a_{CeI_3}
1,000	1,00	0,00	1,00	1,00	0,00
0,898	0,74	–	0,81	0,54	0,02
0,800	0,50	0,03	0,64	0,29	0,13
0,700	0,38	0,11	0,50	0,16	0,31
0,601	0,26	0,2	0,38	0,09	0,50
0,554	0,24	0,27	0,27	0,05	0,68
0,496	0,15	1,16	0,18	0,03	0,82
0,400	0,08	0,6	0,10	0,01	0,90
0,351	0,06	1,02	0,05	0,01	0,95
0,201	0,05	0,82	0,02	0,00	0,97
0,000	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00

Die Darstellung der nach den beschriebenen Methoden erhaltenen Werte bei 750 °C ist in Abbildung 4.7 gegeben. Die extrapolierten Aktivitäten sind als Punkte dargestellt und die Werte nach der Integrationsmethode und der Ausgleichsfunktion für NaI als Linien.

In der Darstellung sind die Linien für die ideale Mischbarkeit nach dem Raoult'schen Gesetz eingezeichnet. Die Aktivitäten im System NaI–CeI₃ weichen stark von dem idealen Verlauf ab. Während die nach der Integrationsmethode bestimmten Werte bei CeI₃-reichen Zusammensetzungen zunächst dem Raoult'schen Gesetz folgen, fallen die NaI-Werte direkt ab.

Es ist deutlich, dass die direkt bestimmten CeI₃-Werte höher liegen als die mittels Gibbs–Duhem–Integration bestimmten. Dabei zeichnen sie jedoch den gleichen Verlauf nach. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, sind die CeI₃-Werte generell zu hoch. Im Zweiphasenraum wurden für CeI₃ häufig Aktivitäten bestimmt, die bei 1,1–1,2 lagen, wo sie per Definition den Wert 1 haben müssten. Die Werte auf der CeI₃-reichen Seite konnten nur anhand der Temperaturabhängigkeit bestimmt werden, so dass keine Kontrolle der Extrapolation möglich war. Die Werte für NaI zeigen weit weniger Streuung und sind anhand mehrerer Auswertungsmethoden als sicherer anzusehen. Aus diesem Grund werden die Ergebnisse für CeI₃ nach der Integrationsmethode als verlässlicher betrachtet als die direkt bestimmten.

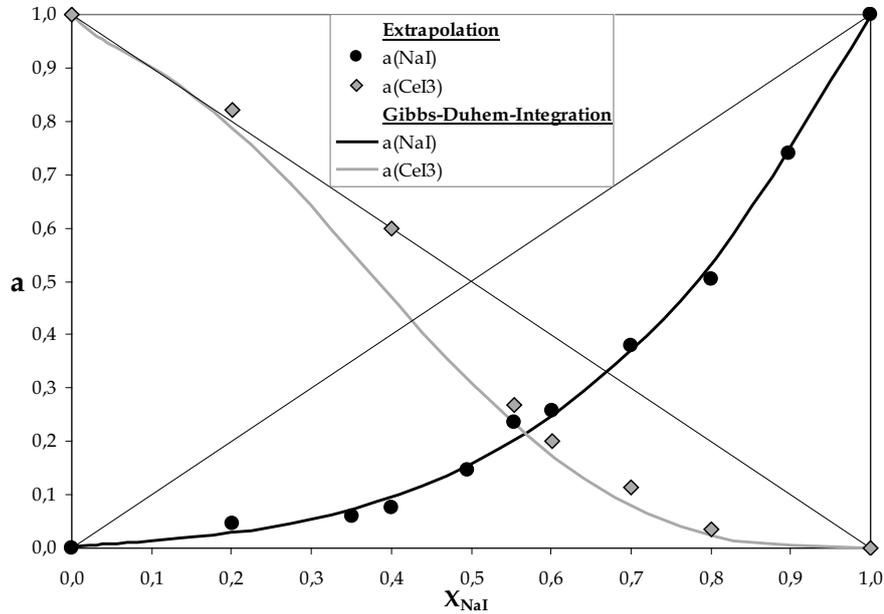


Abbildung 4.7: Aktivitäten im System NaI–CeI₃ bei 750 °C; die Aktivitäten korrespondieren direkt mit den Zusammensetzungen, da nur eine kontinuierlich veränderliche Schmelze vorliegt

Bestimmung der Integralen Freien Exzess–Enthalpie

Mit den Aktivitäten bei 750 °C wurde die Integrale Freie Exzess–Enthalpie bestimmt. In der speziellen Form für NaI–CeI₃ ergibt sie sich zu

$$G_m^E = RT[x_{NaI} \ln \gamma_{NaI} + (1 - x_{CeI_3}) \ln \gamma_{CeI_3}] \quad (4.1)$$

Hierfür wurden zunächst die Aktivitätskoeffizienten γ_i berechnet. Für jeden X_{NaI} -Wert ergaben sich aus den Ausgleichspolynomen der beiden Aktivitätskurven von a_{NaI} und a_{CeI_3} gleiche Intervalle. Die Polynome sowie die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Ausgleichspolynome für a_{NaI} bzw. a_{CeI_3} gegen x_{NaI} bei 750 °C und daraus berechnete Werte von a_i , γ_i und G_m^E

	Polynome	a	b	c	d	e	f
a(NaI)	$Y = ax^3+bx^2+cx+d$	0,9786	-0,1048	0,1201	0,0022	-	-
a(CeI₃)	$Y = ax^5+bx^4+cx^3+dx^2+ex+f$	-5,7176	12,4550	-6,9431	0,0657	-0,8495	0,9893

x_{NaI}	a_{NaI}	a_{CeI_3}	γ_{NaI}	γ_{CeI_3}	G_m^E [kJ/mol]
0,00	0,000	1,000	1,000	1,000	0,00
0,10	0,014	0,899	0,142	0,999	-1,67
0,20	0,030	0,785	0,149	0,981	-3,37
0,30	0,055	0,640	0,184	0,914	-4,85
0,40	0,096	0,476	0,240	0,793	-6,03
0,50	0,158	0,313	0,317	0,626	-6,88
0,60	0,248	0,173	0,413	0,433	-7,36
0,70	0,371	0,075	0,530	0,249	-7,33
0,80	0,532	0,025	0,665	0,125	-6,32
0,90	0,739	0,012	0,821	0,120	-3,31
1,00	1,000	0,000	1,000	1,000	0,00

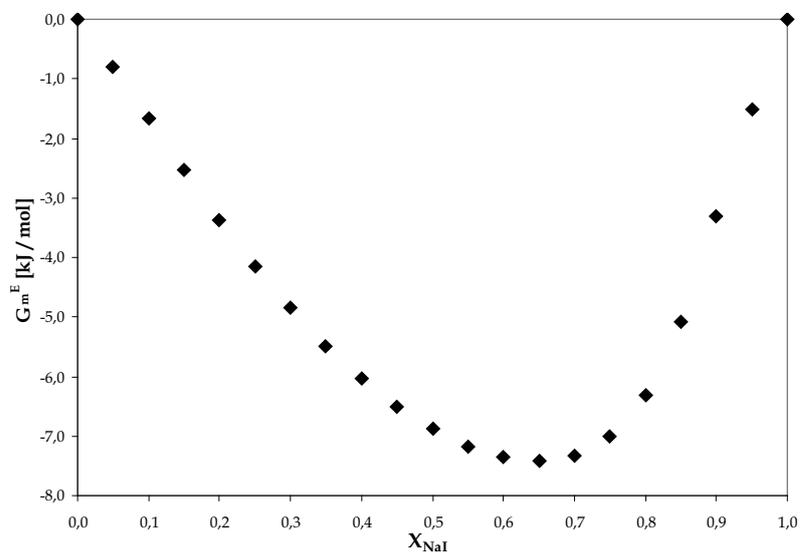


Abbildung 4.8: Integrale Freie Exzess-Enthalpie G_m^E im System NaI–CeI₃

Die Darstellung der Integralen Freien Exzess-Enthalpie (Abbildung 4.8) zeigt eine große negative Abweichung von den Werten des Raoult'schen Gesetz, die bei null liegen würden. Es ist ein breites Minimum zwischen X_{NaI} -Werten von 0,65 und 0,70 zu erkennen. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den DTA-Messungen zum Phasendiagramm, dass ein Eutektikum bei 0,7 zeigt.

Modellierung des Systems NaI-CeI₃

Für das binäre System NaI-CeI₃ wurde eine Optimierung der experimentell bestimmten und verfügbaren Daten durchgeführt. Hierbei wurde ein Polynom zur Beschreibung der Gibbsenergie aufgestellt. Dabei wurden auch die Exzess-Therme zur Beschreibung der Abweichungen vom idealen Lösungsverhalten beschrieben. Unter Anwendung eines Algorithmus zur Minimierung der Gibbsenergie wurden die Wechselwirkungsparameter der Komponenten bestimmt. Diese Wechselwirkungsparameter wurden in eine thermodynamische Lösungsdatenbank implementiert. Dadurch ist es möglich, Modellrechnungen für lampenrelevante Systeme unter Anwendung der in der Datenbank vorhandenen Daten durchzuführen. In Abbildung 4.9 ist das Ergebnis des modellierten Phasendiagramms (durchgezogene Linie) zusammen mit den gemessenen Punkten des Phasendiagramms (rote Punkte) dargestellt.

Für die Modellierung wurden die erhaltenen thermodynamischen Daten verwendet (DTA- und Aktivitätsmessungen). Für die Beschreibung der Excess-Therme wurden Redlich-Kister Polynome verwendet. Die Gibbsenergie der flüssigen Phase wird folgendermaßen ausgedrückt:

$$G_m^L = x_{\text{NaI}} G_{\text{NaI}}^0 + x_{\text{CeI}_3} G_{\text{CeI}_3}^0 + RT(x_{\text{NaI}} \ln x_{\text{NaI}} + x_{\text{CeI}_3} \ln x_{\text{CeI}_3}) + G_{\text{NaI-CeI}_3}^{\text{Ex}} \quad (4.2)$$

mit

$$G_{\text{NaI-CeI}_3}^{\text{Ex}} = x_{\text{NaI}} x_{\text{CeI}_3} (A_1 - A_3 T) + x_{\text{NaI}}^2 x_{\text{CeI}_3} (B_1 - B_3 T) \quad (4.3)$$

Die optimierten Parameter A1, A3, B1 und B3 sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Für die Optimierung der im Rahmen dieses Projektes ermittelten thermodynamischen Daten und die Berechnung des Phasendiagramms wurde das kommerziell erhältliche Programm FactSage [11] verwendet.

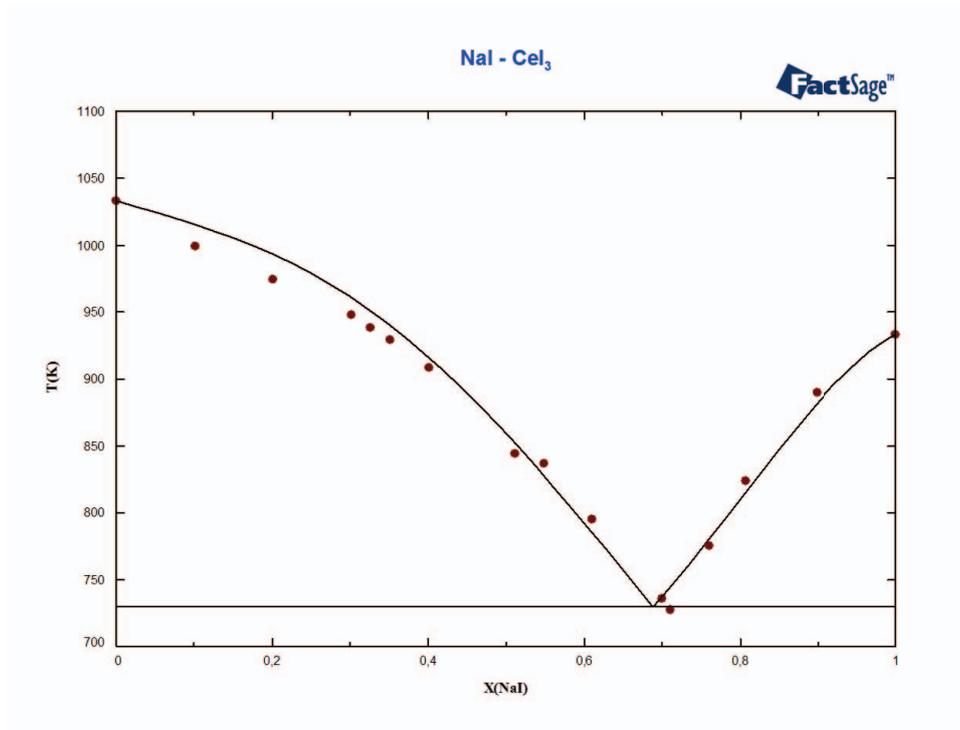


Abbildung 4.9: Modellierung des Phasendiagramm NaI-CeI₃

Tabelle 4.5: Parameter der Optimierung des Systems NaI-CeI₃ mit Parametern nach

Gleichung $G_{\text{NaI-CeI}_3}^{\text{Ex}} = x_{\text{NaI}} x_{\text{CeI}_3} (A_1 - A_3 T) + x_{\text{NaI}}^2 x_{\text{CeI}_3} (B_1 - B_3 T)$

i	A _i	B _i
1	10652	-28,5181
3	18877,94	-43,97194

4.2 Intermetallische Phasen - Bestimmung thermodynamischer Daten im System Al-Fe-Ni

Geordnete intermetallische Phasen mit ihren binären und ternären Löslichkeitsbereichen sind für die Entwicklung von neuen Werkstoffen für verschiedene Anwendungen von zunehmendem Interesse. Insbesondere besitzen Legierungen mit den Komponenten Ni und Al aufgrund ihres hohen Schmelzpunktes, ihrer geringen Dichte und guten Korrosionsbeständigkeit ein großes Potential für den Einsatz als Hochtemperaturwerkstoffe z.B. im Turbinenbau. Die ungenügende Kriechfestigkeit der binären Phase bei hohen Temperaturen kann durch ternäre Legierungszusätze, wie z.B. Fe oder Cr, verbessert werden.

Der Oxidationsschutz wird durch eine α -Al₂O₃-Schicht gewährleistet. Zu dessen Aufrechterhaltung im Langzeitbetrieb sind höhere Aluminiumgehalte erforderlich, welche jedoch zu erheblichen Schwierigkeiten bei der Herstellung und Verarbeitung dieser Werkstoffe mit konventionellen Verfahren führen. Eine für dünnwandige Bauteile bereits eingesetzte Alternative besteht in der Aluminisierung der Oberfläche der Bauteile. Für die Steuerung dieser Prozesse wie auch für Lebensdauerprognosen und die Quantifizierung des Kriechverhaltens ist die Kenntnis der thermodynamischen Triebkräfte und der atomaren Beweglichkeiten erforderlich. Da bislang nur vereinzelte zusammenhanglose Informationen zur Thermodynamik und zur Diffusion in diesen ternären System vorliegen, ist es letztendlich das Ziel, über die experimentelle Ermittlung von thermodynamischen Daten und Transportkoeffizienten sowie die zugehörige theoretische Modellierung eine kohärente physikalisch-chemische Beschreibung des Systems zu erstellen. Hieraus können sodann Vorschriften für die Herstellung von Werkstoffen mit bestimmten Eigenschaftsprofilen sowie Prognosen für die Lebensdauer unter verschiedenen Einsatzbedingungen abgeleitet werden. Darüber hinaus sind Kenntnisse zur Thermodynamik und Transportkinetik von grundsätzlichem Interesse.

Al-Fe-Ni-Legierungen repräsentieren eine wichtige Familie von Hochtemperaturwerkstoffen mit einem breit gefächerten Einsatzspektrum unter überwiegend oxidierenden Bedingungen.

Als Grundlage für eine Werkstoffentwicklung und -optimierung ist das Verständnis der bei hohen Temperaturen ablaufenden Diffusionsprozesse erforderlich. Dies setzt eine genaue Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften der Legierungen voraus. Bisher liegen jedoch nur wenige Daten für den ternären Löslichkeitsbereich der B2-Phase im System Ni-Al-Fe vor. Lediglich Bildungsenthalpien wurden bisher von einigen Autoren bestimmt [96, 97, 98]. Partielle thermodynamische Größen und chemische Aktivitäten fehlen bislang.

Im Folgenden soll vorgestellt werden, wie zuverlässige Werte für die chemischen Aktivitäten aller Komponenten in den Legierungen des Mischkristallbereichs der B2-AlFeNi-Phase mit den beiden B2-Randphasen AlNi und AlFe als Funktion von Temperatur und Konzentration bestimmt wurden. Diese Daten sind für die Ermittlung des Einflusses von chemischen Potentialgradienten auf die Diffusion notwendig. Zusätzlich sollen weitere partielle und integrale thermodynamische Daten (ΔG , ΔH), soweit möglich, ermittelt werden, um generell die Kenntnisse zur Thermodynamik in Löslichkeitsbereichen geordneter intermetallischer Phasen zu verbessern.

Alle im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse und ihre Bedeutung werden im Einzelnen in den Publikationen [99, 100, 101, 102 und 103] diskutiert.

4.2.1 Stand der Forschung

Für ternäre B2-AlFeNi-Legierungen sind in der Literatur mit der Lösungskalorimetrie [98] und Reaktionskalorimetrie [104] ermittelte integrale Mischungsenthalpien bei 1073 K bzw. bei 273 K bekannt, die jedoch deutlich voneinander abweichen. Bezüglich thermodynamischer Aktivitäten oder integraler freie Mischungsenthalpien von ternären B2-AlFeNi-Legierungen lagen keine Daten vor. Für die binären Legierungen der B2-AlNi- und B2-AlFe-Randphasen liegen chemische Aktivitäten vor, wobei lediglich die Al-Aktivitäten experimentell bestimmt war. Die für B2-AlFe von verschiedenen Forschern ermittelten Aktivitäten weichen erheblich voneinander ab. Für B2-AlNi gibt es besonders im Al-Konzentrationsbereich von 50 at% wegen der starken Abhängigkeit der Aktivität von der Al-Konzentration Unsicherheiten. Eine Auswertung von thermodynamischen Faktoren mit Berücksichtigung der nicht zu vernachlässigenden Leerstellenkonzentration für Al-Konzentrationen von >50 at% wurde bisher nicht durchgeführt. Weiter gibt es bisher keine zuverlässigen Daten für die partiellen Mischungsenthalpien der B2-AlFe- und B2-AlNi-Phasen.

Das binäre Randsystem Ni-Al

Oforika [105] untersuchte 1986 Ni-Al-Legierungen mit Al-Gehalten zwischen 10 und 85 at.% Al mit der Knudsen Effusions Massenspektrometrie (KEMS). Er bestimmte Al- und Ni-Aktivitäten sowie partielle und integrale freie Mischungsenthalpien bei 1150 °C. Im Bereich der B2-Phase wurden drei Legierungen (Al-Gehalt: 42, 52, 58 at.%) untersucht. Wang und Engell [106] führten 1992 Messungen mittels der EMK-Methode durch und bestimmten die partiellen freien Enthalpien von Al im Temperaturbereich von 788 °C bis 1005 °C für Legierungen mit Al-Gehalten zwischen 32,2 at.% und 58,7 at.%. Jacobson [107] untersuchte 2 Ni-Al-Legierungen im B2-Bereich mit 56,1 at.% und 35,3 at.% Al mittels KEMS und bestimmte die Al-Aktivitäten bei 1371K. Weiterhin wurden integrale thermodynamische Größen im System Ni-Al bestimmt. Rzyman et al. [108] ermittelte kalorimetrisch die Bildungsenthalpie der stöchiometrischen Verbindung, Santandrea [109] bestimmte aus DSC-Messungen Reaktions- und Bildungsenthalpien für verschiedene Ni-Al-Legierungen und Fe-Al-Legierungen.

Das binäre Randsystem Fe-Al

Ichise [110] führte 1995 Verdampfungsuntersuchungen mittels KEMS bei 1400 °C im A2-Gebiet durch. Jacobson und Mehrotra [111] bestimmten die Fe- und Al-Aktivitäten von 10 verschiedenen Legierungen mit Al-Gehalten zwischen 9,7 at.% und 65,6 at.% mittels KEMS bei 1300 °C, ebenfalls im A2-Bereich. Sie stellten eine starke negative Abweichung der Aktivitäten vom idealen Verhalten fest. Weiterhin führte Jacobson 1995 [107] KEMS-Messungen bei 1150 °C durch und bestimmte die Al-Aktivitäten von 4 Legierungen (davon 3 im B2-Bereich) (18,5, 34,1, 47,4, 58,0 at.% Al) sowie die partielle Mischungsenthalpie von Al ($\Delta\bar{H}_{Al}$) für Fe-47,4 at.% Al (aus den Aktivitätsdaten zwischen 1050°C und 1170°C). Fe-Aktivitäten wurden nicht ermittelt. Für die vorliegende Arbeit von Interesse sind weiterhin die Untersuchungen von Kleykamp und Glasbrenner [112]. Die Autoren bestimmten die relativen partiellen freien Enthalpien von Al ($\Delta\bar{G}_{Al}$) bei drei Temperaturen (627 °C, 727 °C, 827 °C) im Konzentrationsbereich von 1 at.% bis 60 at.% Al mit der EMK-Methode. Im Konzentrationsbereich der B2-Phase wurden die $\Delta\bar{G}_{Al}$ -Werte für 4 Zusammensetzungen, Fe-30 at.% Al, Fe-33 at.% Al, Fe-40 at.% Al und Fe-50 at.% Al, gemessen. Weiterhin wurden

von Breuer et al. 2001 [98] Bildungsenthalpien der B2-Phase im Konzentrationsbereich zwischen 30-50 at.% Al bei 800 °C lösungskalorimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse zeigen eine Abnahme der Werte mit steigendem Al-Gehalt von -27,2 kJ/mol bei Fe-30at.% Al auf -36,3 kJ/mol bei Fe-50at.% Al. Bei 37,5at.% Al wird eine niedrigere Bildungsenthalpie gemessen als anhand des Verlaufs zwischen 30 und 50at.% Al zu erwarten wäre. So liegt der Wert für die Fe-37,5at.% Al-Legierung mit -31,2 kJ/mol unter dem der Fe-39,375at.% Al-Legierung von -30,5 kJ/mol. Der Grund für diese Diskontinuität konnte nicht angegeben werden. Möglicherweise steht diese Beobachtung in Zusammenhang mit der Unterteilung des B2-Phasengebietes in B2', B2(l) und B2(h), die ursprünglich von Köster und Gödecke [113] und die darin zitierten Arbeiten anhand von Messungen der Temperaturabhängigkeit des E-Moduls und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten vorgenommen wurde. Nach neutronendiffraktometrischen Messungen von Inden und Pepperhoff [114] können die Bereiche nicht auf unterschiedliche Ordnungsstrukturen zurückgeführt werden. Nach Untersuchungen von Broska [115] sind die drei Gebiete vermutlich durch das Vorliegen von unterschiedlichen Strukturen der thermischen Defekte in den Legierungen bedingt. Seine Untersuchungen mittels Positronenvernichtung zeigen, dass der Verlauf ihrer Bildungsgrößen mit den Grenzen dieser Gebiete korrelieren. Nach Broska [115,116] liegen demnach folgende Defekte in den drei Gebieten als vorherrschender Typ vor:

im B2' Gebiet: Einzelleerstellen (Leerstelle auf Fe-Untergitter), im B2(l) Gebiet: Tripeldefekte (zwei Leerstellen auf dem Fe-Untergitter und ein Antistrukturatome, d.h. ein Fe auf einem Al-Platz), im B2(h) Gebiet: Doppelleerstellen (jeweils eine Leerstelle auf dem Fe- und auf dem Al-Untergitter).

Das ternäre System Fe-Ni-Al

Im System Fe-Ni-Al wurden isotherme Schnitte bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Eine Übersicht über die Arbeiten zum ternären System findet sich in [117]. Abbildung 4.10 zeigt exemplarisch einen isothermen Schnitt bei 950 °C. Die Ausdehnung der Mischungslücke A2+B2 ($\alpha+\beta$) nimmt zu niedrigeren Temperaturen hin zu. Bei 1200 °C schließt sie sich.

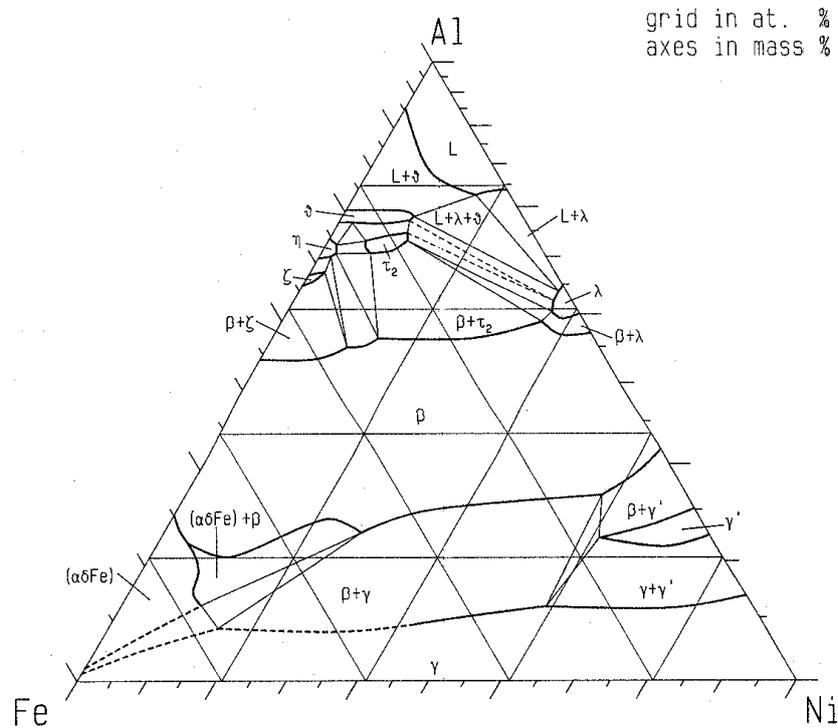


Abbildung 4.10: Isothermer Schnitt bei 950°C des Systems Ni-Fe-Al [117]

Aktuelle Untersuchungen zum ternären Phasendiagramm stammen von Marcon et al. [118] und Marcon und Lay [119]. Diese zeigen die Ausdehnung der Mischungslücke A2+B2 bei niedriger Temperatur. Anhand von Messungen der physikalischen Eigenschaften der Legierungen konnte die Löslichkeitsgrenze von Fe in NiAl zu 5,6 at. % bestimmt werden.

Im ternären System Fe-Ni-Al wurden im B2-Bereich bisher ausschließlich integrale thermodynamische Größen bestimmt. Bildungsenthalpien wurden von Zubkov et al. 1993 [96], von Grün 1996 [97] und von Breuer et al. [98] ermittelt.

Zubkov et al. [96] bestimmten die Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ (298K) von drei ternären Legierungen $\text{Ni}_{50} \text{Al}_{50-x} \text{Fe}_x$ (mit $x = 2, 5, 10$) mittels Lösungskalorimetrie. In Tabelle 4.6 sind die ermittelten Werte zusammengestellt.

Tabelle 4.6: Bildungsenthalpien von Ni-Al-Fe-Legierungen nach Zubkov et al. 1993 [96]

Legierung	$\Delta_f H$ (298K) [kJ/mol]
Ni ₅₀ Al ₄₈ Fe ₂	-56,8 ± 2,3
Ni ₅₀ Al ₄₅ Fe ₅	-54,1 ± 2,1
Ni ₅₀ Al ₄₀ Fe ₁₀	-48,4 ± 2,4

Grün [97] bestimmte lösungskalorimetrisch die Bildungsenthalpien im einem quasibinären Schnitt im System Ni-Fe-Al. Abbildung 4.11 zeigt die ermittelten Werte der untersuchten ternären Legierungen $(\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x})_{0,55}\text{Al}_{0,45}$ mit $x=0,16, 0,33, 0,67, 0,84$. Neben der kalorimetrischen Bestimmung der Bildungsenthalpien wurde von Grün 1996 das Wagner-Schottky-Fehlorderungsmodell auf die B2-Phase $(\text{Fe, Ni})_{0,55}\text{Al}_{0,45}$ angewandt und der Verlauf der Bildungsenthalpien im quasibinären Schnitt $\text{Ni}_{0,55}\text{Al}_{0,45}\text{-Fe}_{0,55}\text{Al}_{0,45}$ berechnet. Der Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Werten zeigt, dass die Bildungsenthalpien mit diesem Modell gut beschreibbar sind und die Werte nur wenig von einer linearen Konzentrationsabhängigkeit zwischen den Randphasen abweichen. Weiterhin wurden von Breuer et al. [98] Bildungsenthalpien in zwei weiteren quasibinären Schnitten, $(\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x})_{0,50}\text{Al}_{0,50}$ und $(\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x})_{0,65}\text{Al}_{0,35}$, lösungskalorimetrisch ermittelt. Auch hier zeigt sich, dass bei festem Al-Gehalt die Bildungsenthalpie mit zunehmendem Ni-Gehalt negativer wird. Der Vergleich der Bildungsenthalpien in den drei binären Schnitten zeigt weiterhin, dass bei festem Fe/Ni-Verhältnis die Abweichung vom idealen Verhalten mit abnehmendem Al-Gehalt zunimmt.

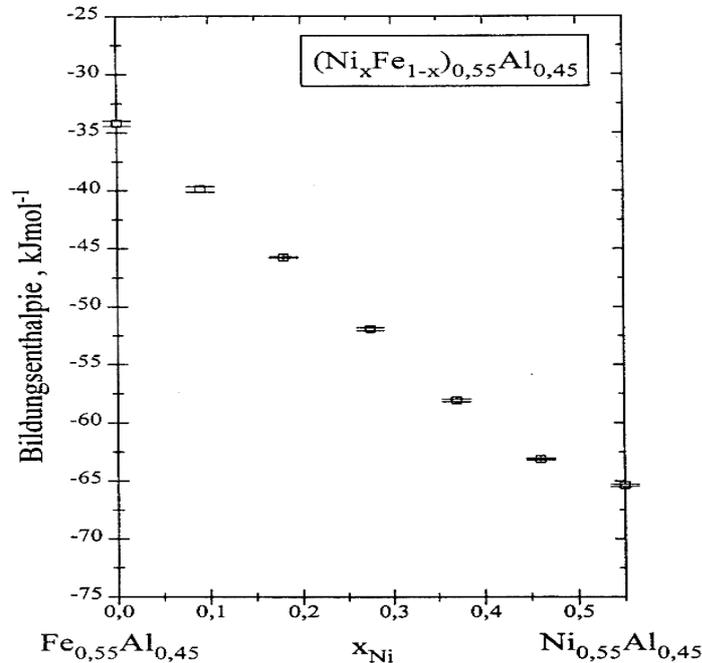


Abbildung 4.11: Kalorimetrisch bestimmte Bildungsenthalpien im quasibinären Schnitt $Ni_{0,55}Al_{0,45}$ - $Fe_{0,55}Al_{0,45}$ bezogen auf $Ni(s)$, $Fe(s)$ und $Al(l)$ bei 800 °C nach Grün 1996 [97]

4.2.2 Experimentelle Vorgehensweise

Die Ermittlung der chemischen Aktivitäten und anderer partieller und integraler thermodynamischer Daten erfolgte durch Verdampfungsuntersuchungen nach der Methode der Knudsen Effusions Massenspektrometrie, wobei die Partialdrücke aller Legierungskomponenten über den jeweiligen Legierungen experimentell bestimmt werden konnten. Für die Untersuchung der ternären B2-AlFeNi-Legierungen wurden 18 unterschiedliche Zusammensetzungen, die den Legierungsreihen $Al_{0,45}Ni_{0,55-c}Fe_c$ ($c=0-0,55$), $Al_{0,50}Ni_{0,50-c}Fe_c$ ($c=0-0,50$) und $Al_cNi_{0,5(1-c)}Fe_{0,5(1-c)}$ ($c=0,3-0,52$) angehören, im Temperaturbereich zwischen 1180 K und 1508 K gemessen. Für die Untersuchung der binären Legierungen der B2-AlFe- und B2-AlNi-Randphasen wurden jeweils 11 unterschiedliche Legierungszusammensetzungen, den gesamten Konzentrationsbereich der B2-Phasen erfassend, im Temperaturbereich zwischen 1100 K und 1600 K untersucht. Die

Ermittlung der Partialdrücke erfolgte durch Kalibrierung des Knudsen-Effusions-Massenspektrometers mit reinem Al, Fe und Ni. Aus den Partialdrücken wurden die thermodynamischen Aktivitäten der Legierungskomponenten ausgewertet und daraus die integralen freien Mischungsenthalpien. Partielle und integrale Mischungsenthalpien resultieren aus der Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten. Für viele Zusammensetzungen, im Besonderen für die B2-AlFe-Phase, wurden durch induktives Schmelzen im kalten Schwebetiegel Legierungsproben hergestellt. Die Proben der Legierungsreihe $\text{Al}_{0.45}\text{Ni}_{0.55-c}\text{Fe}_c$ ($c = 0-0.55$) wurden uns freundlicherweise von Herrn Prof. Sommer, Max Planck Institut Stuttgart, überlassen. An Proben derselben Charge erfolgten in seiner Arbeitsgruppe die kalorimetrischen Messungen zur Bestimmung der Mischungsenthalpien. Alle Proben wurden nach der Präparation ausgelagert und anschließend hinsichtlich ihrer Homogenität und der Konzentration mit der analytischen Elektronenmikroskopie sorgfältig charakterisiert. Hierbei konnte die Homogenität der Proben innerhalb von ± 0.1 at% sichergestellt werden. Der gleiche Wert ergab sich auch für die Unsicherheit der Konzentrationsbestimmung, die jeweils nach den Verdampfungsuntersuchungen an den gemessenen Proben erfolgte. Mit besonderer Sorgfalt wurde die Ermittlung von Mischungsenthalpien durchgeführt. Es konnten Enthalpien mit hoher Präzision ermittelt werden. Einen Beleg hierfür liefert ein Vergleich der in dieser Arbeit bei den Kalibriermessungen an den an reinen Substanzen Al, Fe und Ni bestimmten Verdampfungsenthalpien mit den Literaturdaten. Es resultierte hier eine Abweichung von den Literaturdaten von $< 0.5\%$.

Die thermodynamischen Dampfdruckmessungen zur Ermittlung der Aktivitäten und der Mischungsgrößen wurden mit der im Kapitel Grundlagen ausführlich beschriebenen Methode der Knudsen Effusions Massenspektrometrie (KEMS) durchgeführt und mit den dort ebenfalls beschriebenen Verfahren ausgewertet. Daher wird an dieser Stelle nur auf die Spezifika der hier beschriebenen Messungen eingegangen.

Für die Bestimmung der Dampfdrücke der untersuchten Legierungen wurde jeweils unmittelbar vor und nach der Messung eine Druckkalibrierung mit reinem Eisen durchgeführt. Weiterhin geht der Ionisierungsquerschnitt $\sigma(i)$ bei der Druckbestimmung ein (vgl. Gleichung 3.11). Dieser ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom ionisiert wird. Der Ionisierungsquerschnitt ist eine stoffspezifische Funktion und eine Funktion der Elektronenstossenergie. Da bei den Messungen der Fe-Al-Legierungen mit Eisen kalibriert wurde, ergeben sich für die Partialdrücke der beiden Komponenten folgende Gleichungen:

$$p(Fe) = \frac{p_{Fe}^0}{T I_{Fe^+}^0} I(Fe^+) T \quad \text{und} \quad (4.4)$$

$$p(Al) = \frac{p_{Fe}^0}{T I_{Fe^+}^0} \frac{\sigma(Fe)}{\sigma(Al)} I(Al^+) T \quad (4.5)$$

Das Verhältnis der Ionisierungsquerschnitte von Eisen und Aluminium $\sigma(Fe)/\sigma(Al)$ wurde anhand von Dampfdruckmessungen über den reinen Metallen bestimmt. Hierzu wurden die Ionenintensitäten von Eisen und Aluminium im Temperaturbereich zwischen 900 °C und 1100 °C gemessen. Aus den für eine mittlere Temperatur (1000 °C) aus der Beziehung $\ln(I(i) T) = A - B (1/T)$ berechneten Ionenintensitäten und den aus der Literatur entnommenen Dampfdrücken wurde das Verhältnis der Ionisierungsquerschnitte $\sigma(Fe)/\sigma(Al)$ für diese Temperatur nach Gleichung

$$\frac{\sigma(Fe)}{\sigma(Al)} = \frac{p_{Al}^0}{p_{Fe}^0} \frac{I(Fe^+)}{I(Al^+)} \quad (4.6)$$

ermittelt.

Die Mittelwerte der Sublimationsenthalpien, die sich aus der Beziehung

$$\ln p(i) = A - B \frac{1}{T} \quad B = \frac{\Delta_{sub} H(i)}{R} \quad (4.7)$$

ergeben, betragen

$$\Delta_{sub} H(Fe) = 397 \pm 4 \text{ kJ/mol} \quad \text{und} \quad \Delta_{sub} H(Al) = 317 \pm 6 \text{ kJ/mol.}$$

Sie stimmen sehr gut mit den Literaturwerten überein ($\Delta_{sub} H(Fe) = 398,4 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_{sub} H(Al) = 309,9 \text{ kJ/mol}$ [136]).

Aus den gemessenen Dampfdruckkurven können die chemischen Aktivitäten sowie die chemischen Potentiale direkt ermittelt werden. Es gilt:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0} \text{ und} \quad (4.8)$$

$$\Delta_{mix} \mu_i = RT \ln a_i \quad (4.9)$$

Weiterhin lassen sich anhand der Temperaturabhängigkeiten der Aktivitäten partielle Mischungsenthalpien und -entropien auswerten:

$$\Delta_{mix} h_i = R \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial (1/T)} \right)_p \quad (4.10)$$

$$\Delta_{mix} s_i = -R \left(\frac{\partial (T \ln a_i)}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial \Delta_{mix} \mu_i}{\partial T} \right)_p \quad (4.11)$$

Die chemischen Aktivitäten können auch durch Anwenden der Ionenintensitätsverhältnis-Methode [120] bestimmt werden. Dieses Verfahren beruht auf der Gibbs-Duhem-Gleichung und hat den Vorteil, dass eine zeitliche Änderung der Empfindlichkeit des Gerätes zwischen den Messungen die Genauigkeit der Daten nicht verfälscht. Für die Auswertung wurden die für $x_{Al} = 0.30$ über Gleichung 4.8 bestimmten Aktivitäten als Referenz gewählt. Die Aktivitäten von Al und Fe für die anderen Proben ($x_{Al}=0.325, 0.35, 0.375, 0.40$ und 0.45) wurden nach Gleichung 4.12 und 4.13 über die Ionenintensitätsverhältnis-Methode ausgewertet.

$$\ln \gamma_{Al}(x_{Al}) = \ln \gamma_{Al}(x_{Alref}) + \ln \left[\frac{I_{Al} X_{FE}}{I_{Fe} X_{Al}} \right]_{x_{Al}} - \ln \left[\frac{I_{Al} X_{FE}}{I_{Fe} X_{Al}} \right]_{x_{Alref}} - \int_{x_{Alref}}^{x_{Al}} x_{Al} d \ln \left[\frac{I_{Al} X_{FE}}{I_{Fe} X_{Al}} \right] \quad (4.12)$$

$$\ln \gamma_{Fe}(x_{Al}) = \ln \gamma_{Fe}(x_{Alref}) - \int_{x_{Alref}}^{x_{Al}} x_{Al} d \ln \left[\frac{I_{Al} X_{FE}}{I_{Fe} X_{Al}} \right] \quad (4.13)$$

Für die Messungen werden aus Molybdän oder Wolfram gefertigte Knudsenzellen mit einer Y_2O_3 -Innenauskleidung verwendet. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem automatischen Teilstrahlungs-pyrometer in einer seitlichen Bohrung der Knudsenzelle. Die Temperaturmessung wird auf die Messbedingungen hin über die bekannten Schmelzpunkte

von Silber, Gold, Nickel und Platin kalibriert (siehe Kapitel Grundlagen), so dass die Genauigkeit der Temperaturbestimmung bezogen auf diese Schmelzpunkte ± 1 K bis ± 2 K beträgt.

4.2.3 Ergebnisse

Binäre Legierungen der B2-AlFe-Phasen

Ziel der Messungen war die Klärung der Frage, ob der Übergang zwischen den unterschiedlichen Bereichen B2' und B2(h) innerhalb der B2-Phase Auswirkungen auf die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitäten hat. Deshalb erfolgten die Verdampfungsuntersuchungen in einem verhältnismäßig kleinen Temperaturbereich. Zusätzlich waren bei diesen Messungen die Unterschiede zwischen den einzelnen Messtemperaturen klein, d.h. es wurden in dem vorgegebenen kleinen Temperaturbereich viele Messungen durchgeführt. Hierdurch sollte geprüft werden, ob der Übergang zwischen den Bereichen B2' und B2(h) bei einer Temperaturänderung aus dem Verlauf der Temperaturabhängigkeit der chemischen Aktivitäten zu erkennen ist. Eine Übersicht über alle untersuchten Zusammensetzungen und die Temperaturbereiche der Messungen zeigt Abbildung 4.12.

Die Dampfdruckkurven von Fe und Al über der Legierung zusammen mit den Dampfdrücken der reinen Metalle sind exemplarisch für die Fe55-Al45 at. % Legierung in Abbildung 4.13 gezeigt. Die Dampfdrücke über der Legierung liegen im untersuchten Temperaturbereich für Fe zwischen $4 \cdot 10^{-6}$ Pa und 0,045 Pa und für Al zwischen $5,4 \cdot 10^{-6}$ Pa und 0,76 Pa. Der Al-Dampfdruck über der Legierung ist deutlich erniedrigt gegenüber dem Dampfdruck über reinem Al. Dagegen unterscheidet sich der Fe-Partialdruck über der Legierung nur wenig von dem über der reinen Komponente.

Aus den ermittelten Dampfdruckkurven wurden nach Gleichung 4.8 Fe- und Al-Aktivitäten ausgewertet. Eine Übersicht der für die unterschiedlichen Legierungszusammensetzungen bestimmten chemischen Aktivitäten im Vergleich mit Literaturdaten zeigt Abbildung 4.14.

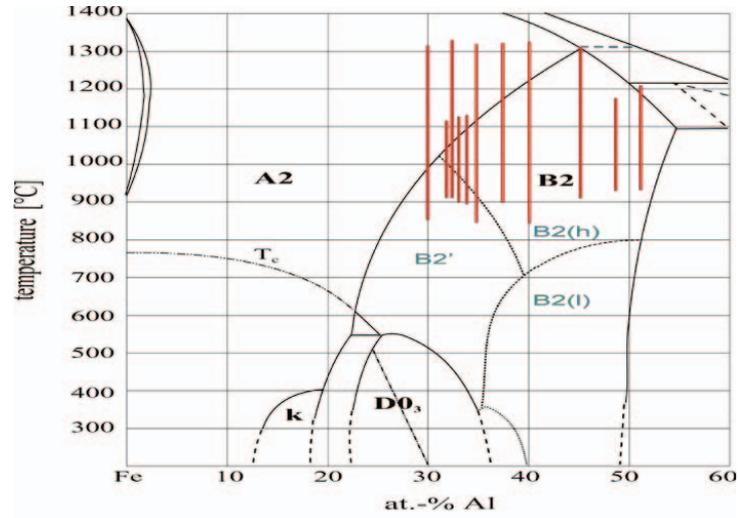


Abbildung 4.12: Übersicht über die im System Fe-Al untersuchten Legierungen und Temperaturbereiche der Messungen (Phasendiagramm mit Unterteilung des B2-Gebietes nach Kubaschewski [121])

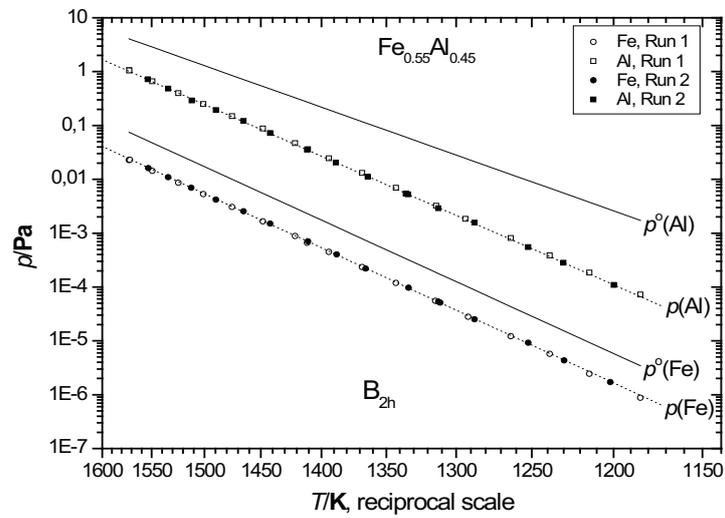


Abbildung 4.13: Partialdrücke für Fe(g) und Al(g) über Fe_{0.55}Al_{0.45} und Dampfdrücke über den reinen Phasen

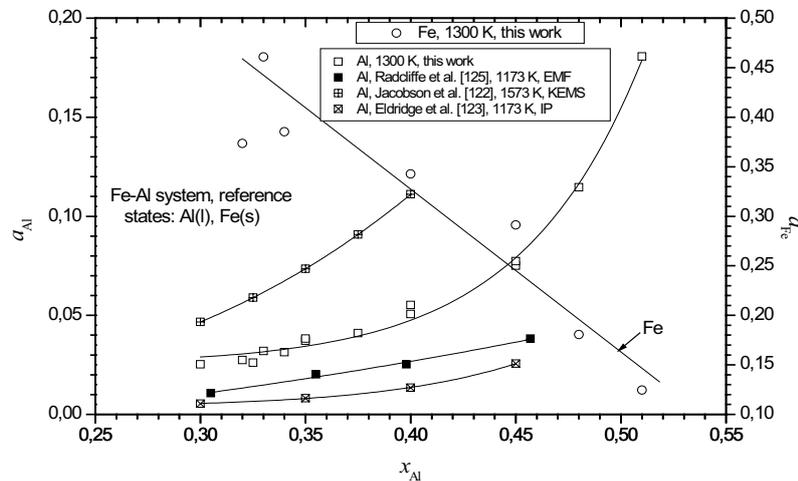


Abbildung 4.14: Aktivitäten für Al und Ni in der B2-Phase des Systems Fe-Al bei 1300K
Vergleich der eigenen Daten mit Literaturwerten

Bei allen Legierungen zeigt der Verlauf der Aktivitäten keinen Hinweis auf einen Übergang zwischen den Phasenräumen A2 und B2, da dies ein Übergang zweiter Ordnung ist. Auch für den Übergang zwischen unterschiedlichen Defektypen (B2⁺ und B2(h)) innerhalb der B2-Phase gibt es keine Anzeichen.

Für die B2-FeAl-Phase liegen widersprüchliche Literaturdaten zur Al-Aktivität vor. Die eigenen Daten tragen hier zur Klärung bei.

Durch Integration zwischen der Konzentration der gewählten Referenz mit 30 at.% Al und der Konzentration, für die die Aktivität bestimmt werden soll, werden über die Gleichungen 4.12 und 4.13 die Aktivitätskoeffizienten ausgewertet. Gleichungen der Aktivitäten, die nach der Ionenintensitätsverhältnis-Methode bestimmt wurden, sind der Tabelle 4.7 zu entnehmen und die aus diesen Gleichungen resultierenden Mischungsenthalpien und -entropien der Tabelle 4.8. In Abbildung 4.15 ist die partielle Mischungsenthalpie von Al dargestellt.

Tabelle 4.7: Gleichungen der chemischen Aktivität von Fe und Al in Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung bestimmt, nach der Ionenintensitätsverhältnis-Methode (Temperaturbereich: 1350 K – 1600 K)

Legierung	$\ln(a_{\text{Fe}}^*/\text{Pa}) = A + B/(T/\text{K})$		$\ln(a_{\text{Al}}^*/\text{Pa}) = A + B/(T/\text{K})$	
	A	-B	A	-B
Fe-32.5Al	1,165 ± 0,015	2726 ± 23	3,889 ± 0,034	9596 ± 50
Fe-35Al	0,981 ± 0,024	2610 ± 35	4,250 ± 0,051	9824 ± 75
Fe-37.5Al	0,822 ± 0,032	2545 ± 48	4,529 ± 0,065	9941 ± 96
Fe-40Al	0,681 ± 0,021	2516 ± 32	4,754 ± 0,048	9987 ± 70
Fe-45Al	0,565 ± 0,010	2754 ± 15	4,71 ± 0,13	9350 ± 180

*Referenz sind die Aktivitäten in der Legierung Fe-30At.-%Al. Die angegebenen Fehler sind die Standardabweichungen.

Tabelle 4.8: Partielle Mischungsenthalpien und -entropien für Fe-Al-Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung, bestimmt nach der Ionenintensitätsverhältnis-Methode (Temperaturbereich: 1350 K – 1600 K)

Legierung	Fe		Al	
	$\square \Delta S_{\text{Fe}}^*$	$\square \Delta \bar{H}_{\text{Fe}}^*$	$\square \Delta S_{\text{Al}}^*$	$\square \Delta \bar{H}_{\text{Al}}^*$
Fe-32.5Al	9,69 ± 0,12	22,66 ± 0,19	32,33 ± 0,28	79,78 ± 0,42
Fe-35Al	8,16 ± 0,20	21,70 ± 0,29	35,34 ± 0,42	81,68 ± 0,62
Fe-37.5Al	6,83 ± 0,27	21,16 ± 0,40	37,66 ± 0,54	82,65 ± 0,80
Fe-40Al	5,66 ± 0,17	20,92 ± 0,27	39,53 ± 0,40	83,03 ± 0,58
Fe-45Al	4,698 ± 0,083	22,90 ± 0,12	39,2 ± 1,1	77,7 ± 1,5

*Referenz sind die Daten der Legierung Fe-30 At.-%Al. Die angegebenen Fehler sind die Standardabweichungen.

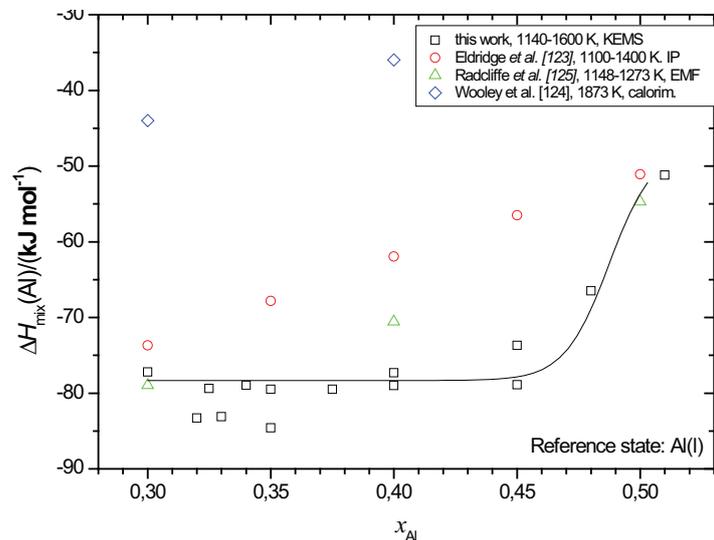


Abbildung 4.15: Mischungsenthalpie von Al in der B2-Phase des Systems Fe-Al

Wie in Abbildung 4.15 zu sehen, übertreffen die in dieser Arbeit bestimmten Al-Aktivitäten bei beiden Temperaturen die Aktivitäten von Jacobson und Mehrotra [122] sowie Eldridge und Komarek [123] um etwa den Faktor 2. Die kalorimetrisch bestimmten Daten von Wooley et. al. [124] liegen deutlich höher. Diese Autoren verwendeten die Knudsen-Effusions Massenspektrometrie und die isopiestrische Methode. Die chemischen Aktivitäten dieser Arbeit stimmen gut mit den durch EMK-Messungen erhaltenen Ergebnissen von Radcliffe et al. [125] überein.

Binäre Legierungen der B2-AlNi-Phase

Nach den Untersuchungen an den Legierungen der B2-Phase FeAl soll, vorbereitend auf die Messungen an der B2-Phase (Ni,Fe)Al, der Mischkristallbereich der B2-Phase NiAl studiert werden. Erstes Ziel ist hier die Bestimmung thermodynamischer Faktoren in diesem Bereich. Vor den Untersuchungen an den Proben des Systems Ni-Al konnte durch Erniedrigung der Elektronenstossenergie das Signal/Untergrund-Verhältnis deutlich erhöht werden. Dies und der Ersatz der Ionenzählereinrichtung durch eine neue ermöglichte eine deutliche Verbesserung der Messgenauigkeit.

Abbildung 4.16 zeigt eine Übersicht über die Probenzusammensetzungen sowie die untersuchten Temperaturbereiche.

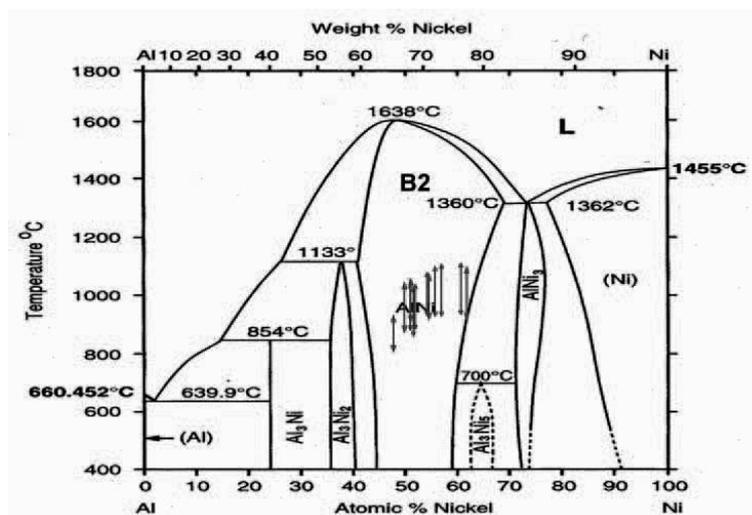


Abbildung 4.16: Phasendiagramm des Systems Ni-Al mit Zusammensetzung und Temperatur der untersuchten Proben

Erstmals wurden die Aktivitäten der beiden Legierungskomponenten Al und Ni sowie Al und Fe im Homogenitätsbereich der B2-AlNi- bzw. der B2-AlFe-Phase experimentell über einen großen Temperaturbereich bestimmt. Es resultierten weiter erstmals zuverlässige partielle Mischungsenthalpien der beiden Legierungskomponenten in den binären B2-Phasen. Generell konnte im Besonderen die Genauigkeit der vorhandenen Aktivitäten und freien Bildungsenthalpien deutlich verbessert werden, und für die B2-AlNi-Phase wurde besonders für Al-Konzentrationen >50 Mol% der Einfluss der Leerstellen auf die gemessenen thermodynamischen Daten diskutiert und bestimmt, was für die ermittelten thermodynamischen Faktoren von Al und Ni von Bedeutung ist. Die Abbildung 4.17 und Abbildung 4.18 zeigen als Beispiel die Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Aktivitäten sowie der partiellen Mischungsenthalpien von Al und Ni in B2-AlNi. Im Bereich zwischen 48 und 52 at% Al weichen die Al-Aktivitäten der Literatur von den hier vorgestellten Ergebnissen deutlich ab. Im Besonderen gilt das im Bereich von 50 at% Al und für Konzentrationen >50 at%, was auch auf Ungenauigkeiten bei der Konzentrationsbestimmung in der Literatur beruhen kann. Die Bedeutung von Leerstellen wurde besonders bei der Auswertung thermodynamischer Faktoren in der B2-AlNi-Phase deutlich. Hier ist der Einfluss von Leerstellen nicht zu vernachlässigen; denn die Leerstellenkonzentration steigt für Al-Konzentrationen von > 50 at.% mit zunehmendem Al-Gehalt stark an und erreicht Werte von deutlich über 5%. Die Auswertung der Messergebnisse bei Berücksichtigung der Leerstellen ergab unterschiedliche thermodynamische Faktoren für Al und Ni in B2-AlNi; ohne Berücksichtigung der Leerstellen stimmen die thermodynamischen Faktoren von Al und Ni überein (siehe Abbildung 4.19).

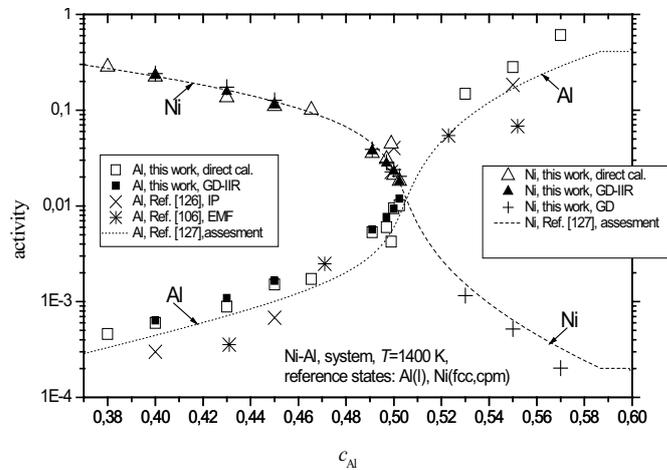


Abbildung 4.17: Chemische Aktivitäten von Al und Ni in B2-AlNi bei 1400 K in Abhängigkeit vom Molenbruch $c_{Al} = x_{Al}/(x_{Al} + x_{Ni})$ und Vergleich mit der Literatur [106, 126, 127]

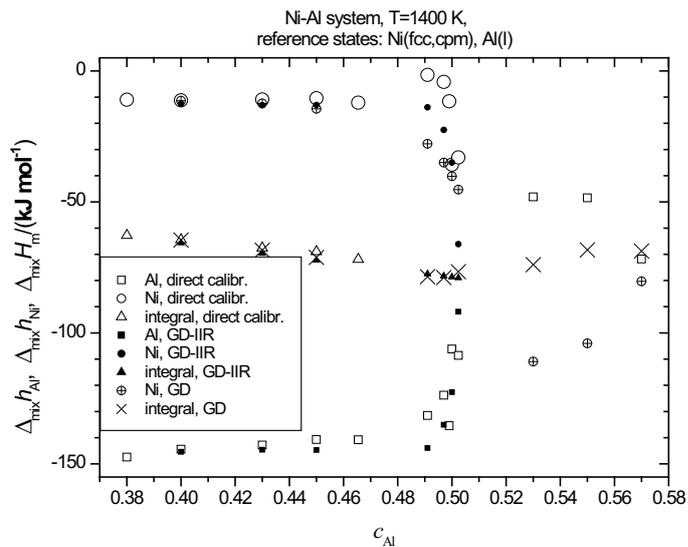


Abbildung 4.18: Partielle und integrale Mischungsenthalpien von Al und Ni in B2-AlNi bei 1400 K in Abhängigkeit vom Molenbruch $c_{Al} = x_{Al}/(x_{Al} + x_{Ni})$

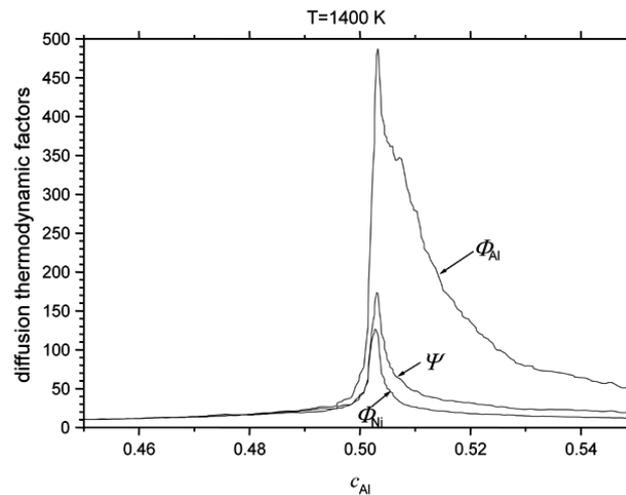


Abbildung 4.19: Thermodynamische Faktoren in der B2 Phase des Systems Ni-Al mit Leerstellen (ϕ_{Al} and ϕ_{Ni}) und ohne (Ψ)

Ternäre Legierungen der B2-AlFeNi-Phase

Aktivitäten, freie- und partielle Mischungsenthalpien wurden in ternären Legierungen der B2-AlFeNi-Phase hier erstmalig bestimmt. Abbildung 4.20 zeigt den isothermen Schnitt des ternären Phasendiagramms Al-Fe-Ni bei 1050 °C mit den eingezeichneten Proben-Zusammensetzungen der hier untersuchten Legierungen. Abbildung 4.21 bildet die Aktivitäten von Al, Fe und Ni der untersuchten Legierungen mit den Zusammensetzungen $Al_{0.45}Ni_{0.275}Fe_{0.275}$ in Abhängigkeit von der Temperatur ab. In Abbildung 4.22 sind die Aktivitäten von Al, Fe und Ni der Legierungen der Zusammensetzungen $Al_{0.45}Ni_{0.55-c}Fe_c$ ($c = 0-0.55$) bei 1350 K dargestellt, Abbildung 4.23 zeigt den korrespondierenden Verlauf für die daraus resultierenden Mischungsenthalpien.

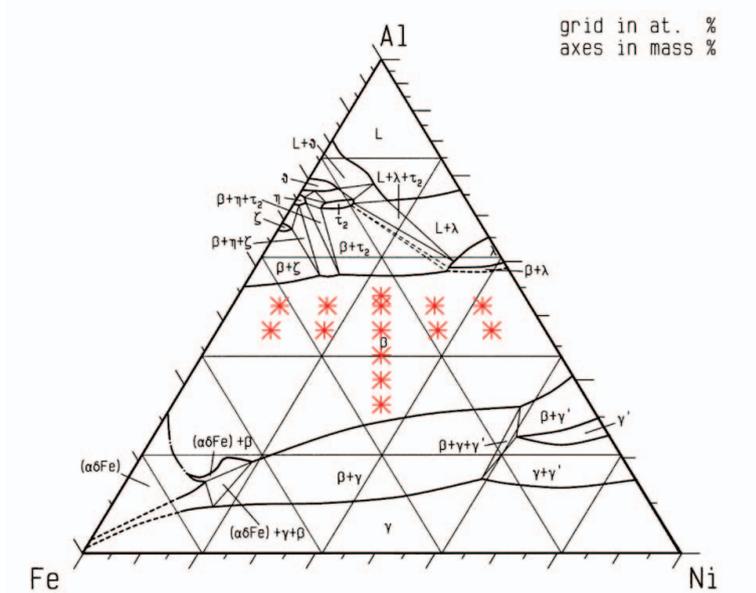


Abbildung 4.20: Phasendiagramm des Systems Fe-Ni-Al bei 1323 K und Zusammensetzungen der untersuchten Proben

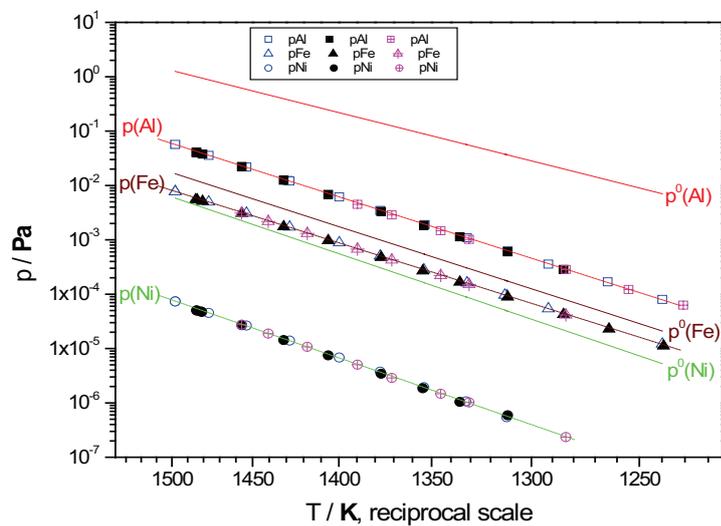


Abbildung 4.21: Partialdrücke von Fe, Ni und Al über $Al_{0.45}Fe_{0.275}Ni_{0.275}$ und Dampfdrücke über den reinen Phasen

Die Abbildung 4.24 und Abbildung 4.25 zeigen die entsprechenden Abhängigkeiten für die Zusammensetzungen $\text{Al}_c\text{Ni}_{0,5(1-c)}\text{Fe}_{0,5(1-c)}$ ($x = 0,3-0,52$).

Die für die Legierungsreihe $\text{Al}_{0,45}\text{Ni}_{0,55-c}\text{Fe}_c$ ($c=0-0,55$) erhaltenen integralen Mischungsenthalpien zeigen ausgezeichnete Übereinstimmung mit den kalorimetrischen Ergebnissen von Breuer et al. [98] und unterstützen deren Richtigkeit, während sie von den Ergebnissen von Su et al. [104] deutlich abweichen. Die Aktivitäten in Abbildung 4.22 und ihre Konzentrationsabhängigkeit geben Einblick in die Energetik der ternären B2-AlFeNi-Phase. Sie zeigen, dass die Energetik in diesen Legierungen überwiegend durch die starke Al-Ni-Bindung bestimmt wird, was für die Komponente Fe in einigen Zusammensetzungen zu positiven Abweichungen vom idealen Verhalten führt. Das Überwiegen der Al-Ni-Bindungen ergibt sich im Besonderen durch die starke Aktivitätserniedrigung für Ni mit zunehmender Al-Konzentration in $\text{Al}_{0,45}\text{Ni}_{0,55-c}\text{Fe}_c$ ($c=0-0,55$) und $\text{Al}_{0,50}\text{Ni}_{0,50-c}\text{Fe}_c$ ($c = 0-0,50$), während die Aktivität von Fe ein schwach ausgeprägtes Maximum zeigt und sich nur wenig ändert. In $\text{Al}_c\text{Ni}_{0,5(1-c)}\text{Fe}_{0,5(1-c)}$ ($c = 0,3-0,52$) erniedrigt sich die Aktivität von Ni deutlich stärker als die von Fe, wenn die Al-Konzentration ansteigt. Dies deutet ebenfalls auf eine besonders starke Al-Ni-Bindung hin.

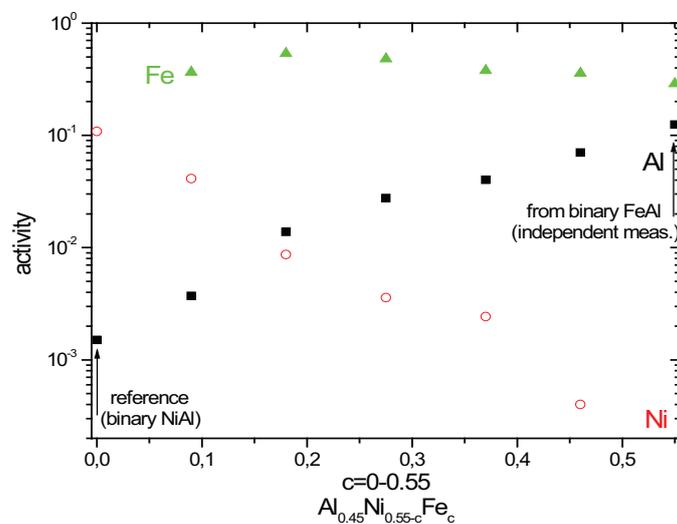


Abbildung 4.22: Thermodynamische Aktivitäten von Fe, Ni und Al in der B2-Phase des Systems Ni-Al-Fe für $\text{Al}_{0,45}\text{Ni}_{0,55-c}\text{Fe}_c$ ($c=0-0,55$) (horizontaler Schnitt) bei 1350 K

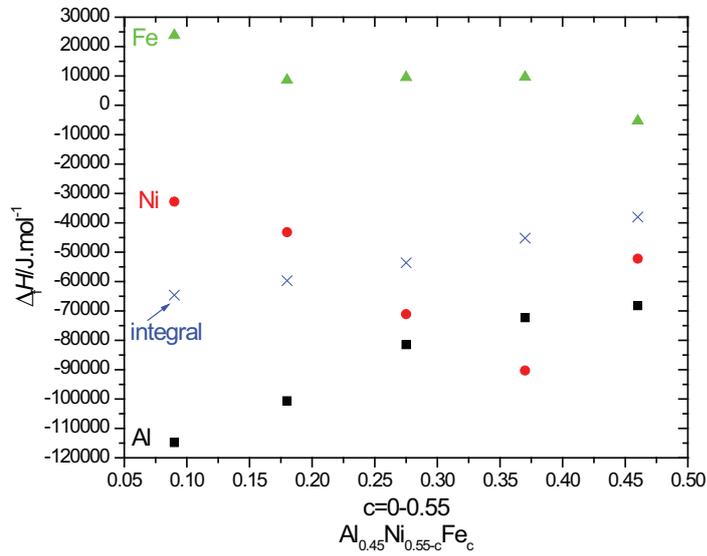


Abbildung 4.23: Mischungsenthalpie für $Al_{0.45}Ni_{0.55-c}Fe_c$ ($c=0-0.55$) bei 1350 K

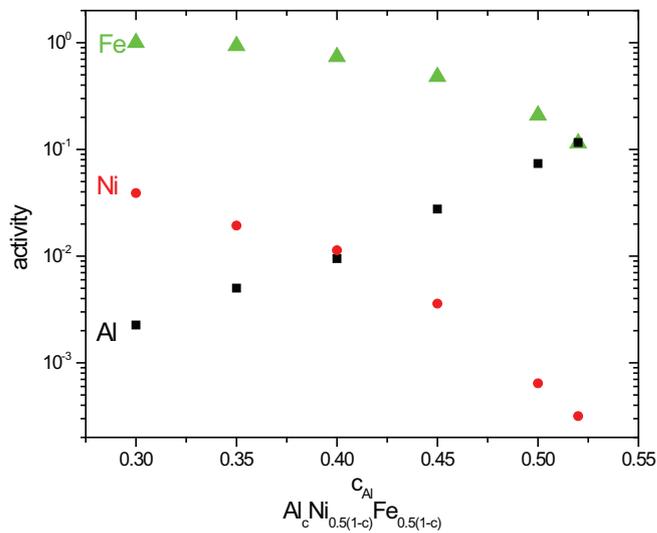


Abbildung 4.24: Thermodynamische Aktivitäten von Fe, Ni und Al in der B2-Phase des Systems Ni-Al-Fe für $Al_cNi_{0.5(1-c)}Fe_{0.5(1-c)}$ ($c = 0.3-0.52$) (vertikaler Schnitt) bei 1350 K

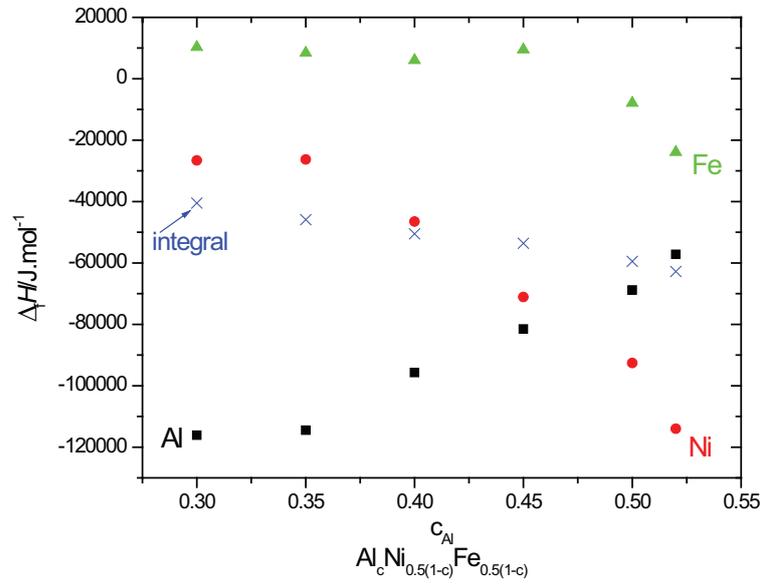


Abbildung 4.25: Mischungsenthalpie für $Al_cNi_{0.5(1-c)}Fe_{0.5(1-c)}$ ($x = 0.3-0.52$), bei 1350 K

4.3 Chrom-Verdampfung bei Hochtemperaturwerkstoffen in wasserdampfhaltigen Atmosphären

Die Kenntnis der Stabilität von Chromoxid in wasserdampfhaltiger Atmosphäre bei hohen Temperaturen ist Voraussetzung für zielgerichtete Entwicklungen in der Energie- und Verfahrenstechnik. Zum Beispiel beeinflusst die Verdampfung dieses Oxids die Einsatzbedingungen von Dampf- und Gasturbinen für die Stromerzeugung, von Cr₂O₃-haltigen keramischen Werkstoffen sowie von metallischen Interkonnektoren in Hochtemperaturbrennstoffzellen mit Festelektrolyt (SOFC). Trotz ihrer Bedeutung für die Anwendung ist der Kenntnisstand hierzu unzureichend. Durch Verdampfungsuntersuchungen an dem System Cr₂O₃-H₂O in Verbindung mit einer ausführlichen Sichtung der in der Literatur verfügbaren Daten wurden erstmals zuverlässige thermodynamische Daten für die sich bildenden gasförmigen Oxihydroxide und Hydroxide bestimmt. Hierbei werden zwei sich ergänzende Methoden eingesetzt: die Knudsen-Effusions-Massenspektrometrie (KEMS) und die Dampftransportmethode. Während die Methode der KEMS Verdampfungsuntersuchungen bis zu einem Gesamtdruck von 10 Pa ermöglicht, können mit der Dampftransportmethode Messungen bei einem Gesamtdruck von 10⁵ Pa erfolgen; jedoch keine Identifizierung der verdampfenden Spezies.

Mit einer Knudsenzelle werden massenspektrometrische Messungen durchgeführt. Dies ermöglicht die Identifizierung und Messung der Spezies bei hoher Temperatur und vergleichsweise niedrigem Wasserdampf-Partialdruck.

Mit den gewonnenen Daten wurde eine Datenbank zur Verdampfung von Chromoxid in Wasserdampf enthaltenden Atmosphären erstellt. Diese steht zur Verfügung, um Modellrechnungen für verschiedene technisch relevante Einsatzbedingungen durchzuführen.

4.3.1 Literaturübersicht und Stand der Forschung

Der Zusammenhang der beobachteten Degradationseffekte in Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit Festelektrolyt mit der Bildung gasförmiger chromhaltiger Spezies ist in der Literatur ausführlich beschrieben [128, 129, 130]. Hierbei wird die Alterung mit der Vergiftung des Kathoden-Elektrolyt-Interfaces korreliert. Andere Autoren halten die Bildung von Spinellen in der Kathode für den Grund der Zellalterung, womit die Zelldegradation

abhängig vom Kathodenmaterial ist [131]. Die Atmosphäre auf der Kathodenseite der Brennstoffzelle enthält nennenswerte Mengen an Wasserdampf bei hohen Temperaturen. Das Verständnis der Stabilität der Chromoxidschicht der Interkonnektoren bei diesen Bedingungen ist entscheidend für das Verständnis der Alterungseffekte.

Stähle und Legierungen mit einem Anteil an Chrom von mehr als 18 Gew. % können in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei höheren Temperaturen (650-1000 °C) eine Schutzschicht aus $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ bilden [132], welche das Material vor weiterer Korrosion schützt. Die hierbei zugrunde liegende Reaktion lässt sich wie folgt formulieren:



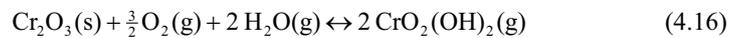
Bei Temperaturen, die höher als etwa 1000°C liegen, können Chromoxid bildende Legierungen in der Technik nicht eingesetzt werden, da $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ an Luft verdampft.

Die Gasphase über $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ ist aufgrund der unterschiedlichen Oxidationszahlen des Chroms (3; 6) besonders komplex aufgebaut [133, 134].

Eine Übersicht der über Cr_2O_3 in trockener sowie wasserdampfhaltiger Atmosphäre vorliegenden gasförmigen Spezies mit einer Zusammenstellung der zugehörigen thermodynamischen Eigenschaften wurde 1993 von Ebbinghaus veröffentlicht [135]. Es werden die im System $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ vorliegenden gasförmigen Oxide und Oxihydroxide kritisch diskutiert und auf dieser Grundlage wird für jede Spezies ein ausgewählter Datensatz zusammengestellt. Ausdrücklich wird darauf hingewiesen, dass die mit diesen Daten erhaltenen Partialdrücke der Chrom enthaltenden Spezies erhebliche Unsicherheiten zeigen. Nach Ebbinghaus [135] bildet sich an trockener Luft vorwiegend flüchtiges $\text{CrO}_3(\text{g})$ gemäß der Reaktion



Bei der Verdampfung von Chrom in wasserdampfhaltiger Atmosphäre bilden sich überwiegend Oxyhydroxide nach den Reaktionsgleichungen



und



In der thermodynamischen Datenbank IVTANTHERMO [136] finden sich, wie in der Arbeit von Ebbinghaus [135], Daten für die flüchtigen Chromoxihydroxide. Diese Daten beruhen auf Abschätzungen [137]. Die Daten aus den beiden Arbeiten [135] und [136] führen zu Partialdrücken von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$, die sich um mehr als zwei Größenordnungen voneinander unterscheiden. Die Berechnung der Partialdrücke erfolgte für die Verdampfung von $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ unter Gleichgewichtsbedingungen in einer Atmosphäre mit $p(\text{H}_2\text{O})= 0,02$ bar und $p(\text{O}_2)= 0,021$ bar.

In der JANAF-Datenbank [138] sind keine Daten zu den flüchtigen Chromoxihydroxiden und Chromhydroxiden zu finden.

In Abbildung 4.26 ist die Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke der häufigsten Chromspezies über $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ in feuchter Luft dargestellt. Hierbei handelt es sich um berechnete Werte auf Grundlage der Daten nach Ebbinghaus.

Kim und Belton [139] haben Messungen nach der Dampftransportmethode durchgeführt. Die erhaltenen Daten wurden unter der Annahme ausgewertet, dass sich ausschließlich die Spezies $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ bildet. Von Fryburg et al. [140] mit der Molekularstrahl-Massenspektrometrie unter gleichen Bedingungen durchgeführte Verdampfungs-Untersuchungen von Cr_2O_3 in wasserdampfhaltiger Atmosphäre ergaben $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ als häufigste Spezies.

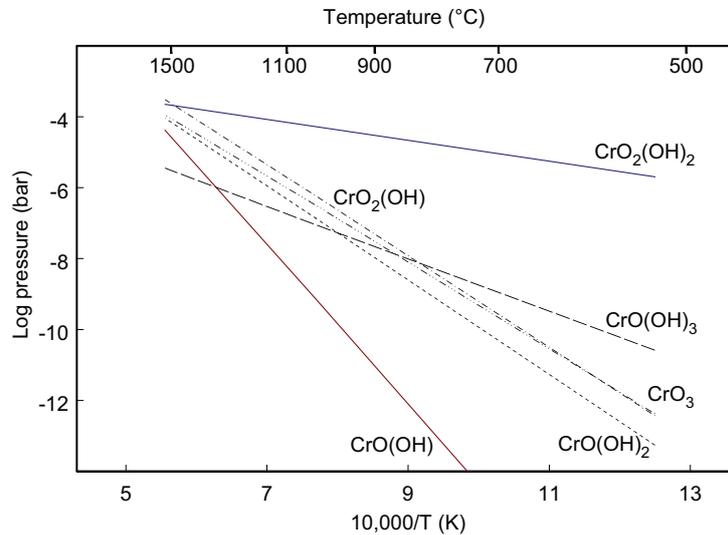


Abbildung 4.26: Berechnete Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke der häufigsten Chromspezies über $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ in feuchter Luft ($p_{\text{O}_2}=0,2$ bar; $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,8$ bar). Die Berechnungen wurden mit FactSage [11] unter Verwendung der Daten nach Ebbinghaus [135] durchgeführt

4.3.2 Ergebnisse

Für Modellrechnungen zum Langzeitverhalten chromhaltiger Werkstoffe in wasserdampfhaltiger Atmosphäre sind die in der Literatur verfügbaren Daten nicht ausreichend genau.

In Abbildung 4.27 sind die Partildrücke von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ aufgetragen, die sich aus Berechnungen unter Verwendung der kommerziell erhältlichen Datenbanken der SGTE [141] sowie IVTANTHERMO [142] und den Daten nach Ebbinghaus ergeben. Es zeigt sich, dass die in den Datenbanken verfügbaren Daten stark voneinander abweichen. Die Spanne beträgt etwa 2 Größenordnungen. In realen Systemen hängt die Chromverdampfung weiterhin von der Art und dem Aufbau der äußeren Oxidschicht, ihrem Wachstumsverhalten und der Haftung sowie den Strömungsverhältnissen ab.

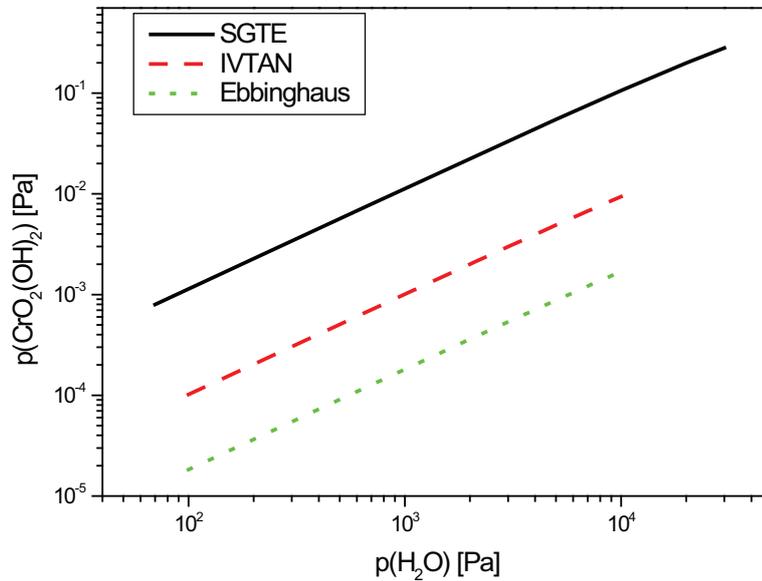


Abbildung 4.27: Abhängigkeit der Bildung von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ vom Wasserpartialdruck bei 800°C an Luft; Vergleich der Literaturdaten nach Ebbinghaus mit den in den Datenbanken SGTE und IVTANTHERMO verfügbaren Daten.

Neuere experimentelle Arbeiten wurden von Gindorf et al. [143], Opila [144], sowie Stanislawski et al. [145] durchgeführt. Bei diesen Arbeiten wurde jeweils die Dampftransportmethode verwendet, um die Verdampfungsgleichgewichte unter SOFC-relevanten Bedingungen bestimmen zu können. In Abbildung 4.28 ist die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgleichgewichtskonstanten k_p der Reaktion nach der Gleichung



dieser Arbeiten zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch hier die entsprechenden Arbeiten von Ebbinghaus sowie die mit den Programmen IVTANTHERMO und FactSage (SGTE Pure Substance Database) berechneten, eingezeichnet.

Die Daten von Opila et al, sowie die Daten von Stanislawski et al. stimmen recht gut überein. Die maximale Abweichung beträgt etwa 41%. Die Daten von Ebbinghaus sind etwa um einen Faktor 4 höher, wohingegen die Daten nach Gindorf etwa um den Faktor 6 niedriger liegen. Die berechneten Gleichgewichtskonstanten auf Basis der Datenbank IVTANTHERMO weichen um etwa 2 Größenordnungen ab.

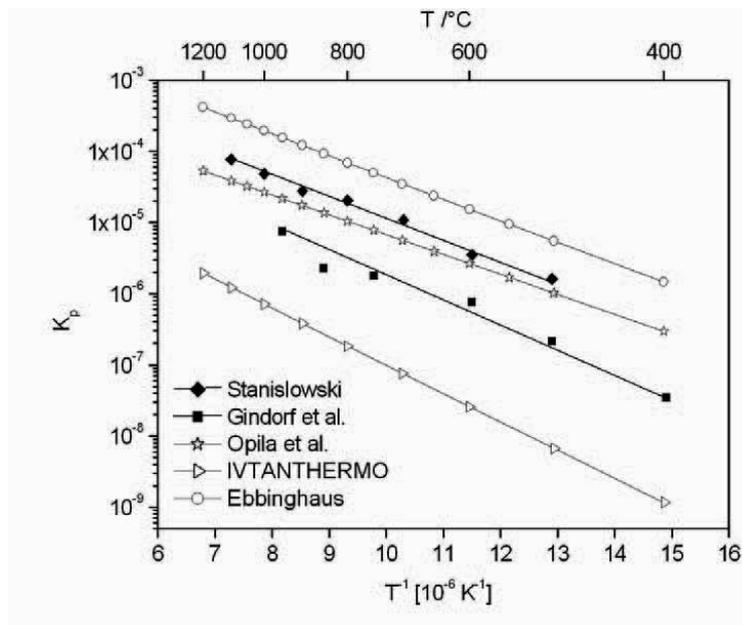


Abbildung 4.28: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_p der Reaktion nach Gleichung 4.5. Dargestellt ist der Vergleich experimenteller Arbeiten mit den Datenbanken

Aus den jeweiligen Steigungen und Ordinatenabschnitten der Geraden lassen sich die Standard-Reaktionsenthalpien berechnen. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst. Die Werte zeigen starke Diskrepanzen untereinander, was auf die Unsicherheiten bezüglich der freien Enthalpiefunktionen zurückgeführt werden kann, die zur Berechnung der Enthalpien bei 298K gebraucht werden. Aufgrund dieser Unsicherheiten wurden im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit mithilfe von ab initio-Berechnungen Werte für die freien Enthalpiefunktionen bestimmt, die auch für die Berechnung der Reaktionsenthalpien nach der Methode des 3. Hauptsatzes notwendig sind. Für die Datenbanken werden die Werte direkt angegeben. Opila gibt ebenfalls Werte für 298K an. Unsere eigenen experimentellen Daten wurden mit den weiter unten angegebenen Werten für

die freien Enthalpiefunktionen auf 298K zurückgerechnet. Unter Verwendung der Reaktionsenthalpien für Gleichung 4.18 wurden Werte für die Standard-Bildungsenthalpie für $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ bei 298 K bestimmt. Zur Bestimmung werden die Werte der Bildungsenthalpien für $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ sowie $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ benötigt, die aus den Janaf Tabellen [138] entnommen wurden ($\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_{f,298}^0(\text{Cr}_2\text{O}_3) = -1140,6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die Werte aus den Datenbanken wurden direkt übernommen, ebenso der Wert, den Opila angibt. Die entsprechenden Daten sind ebenfalls in Tabelle 4.9 angegeben. Ein gewichteter Mittelwert nach der Anzahl der Messpunkte, dem Fehler und dem Temperaturbereich der Messungen wurde zu $\Delta H_{f,298}^0(\text{CrO}_2(\text{OH})_2) = 767,7 \pm 11 \text{ [J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$ berechnet.

Tabelle 4.9: Vergleich der Werte für die Reaktion 4.18 sowie Standard-Bildungsenthalpie für $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$

	FactSage (SGTE-Database)*	Ivtanthermo	Gindorf	Opila	Eigene Arbeiten [145]
$\Delta H_{f,298}^0 \text{ [kJ mol}^{-1}]$	68,8	76,13	54,10	53,5±5,4	64,46±2,15
$\Delta S_{f,298}^0 \text{ [J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$	-56,47	-56,37	-59,65	-	-47,35±2,18
$\Delta H_{f,298}^0(\text{CrO}_2(\text{OH})_2) \text{ [kJ mol}^{-1}]$	-736	-736	-	-760±7	-778±5

*SGTE-Pure Substance Database

Für die Bestimmung der thermodynamischen Basisdaten wie innere Energie, Entropie, Wärmekapazität und die freien Enthalpiefunktionen der Verbindung $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ wurden Rechnungen mit der ab initio Methode durchgeführt. Die Berechnungen wurden mit Hilfe des Programms ADF (Amsterdam Density Functional Theory) durchgeführt. Die Parameter wurden hierbei mit der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) ermittelt. Es wurde die B3LYP-Methode angewendet. Die Ergebnisse der Berechnungen zur Geometrie sind in Abbildung 4.29 und Tabelle 4.10 dargestellt. Abbildung 4.29 zeigt das Molekül mit der optimierten C2-Symmetrie. Es sind die jeweiligen Bindungsabstände dargestellt. In Tabelle 4.10 sind die Bindungsabstände zusammen mit den Winkeln zwischen den Atomen aufgelistet. Auch hierbei lässt sich die C2-Symmetrie des Moleküls deutlich erkennen. Es sind die entsprechenden Werte der Bindungslängen zusammen mit denen der Winkel zusammengefasst. Die Geometrischen kartesischen Koordinaten der Molekülstruktur sind in Tabelle 4.11 aufgelistet.

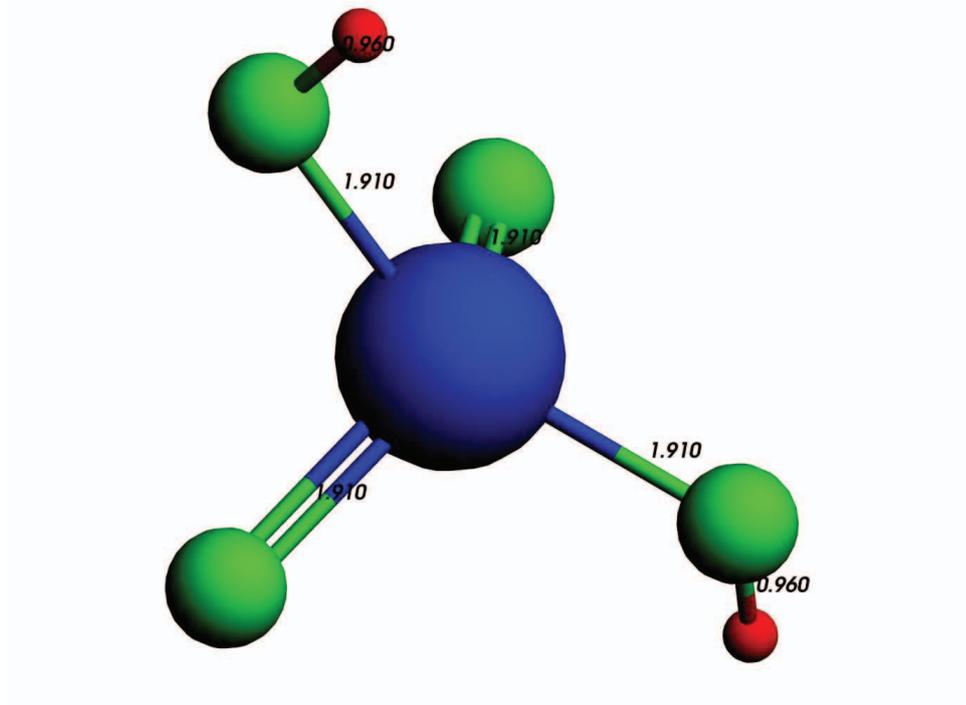


Abbildung 4.29: Ergebnis der geometrischen Optimierung mit Hilfe von *ab initio*-Berechnungen des Moleküls $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$. Dargestellt ist die Symmetrie der Verbindung und die einzelnen Bindungsabstände.

Tabelle 4.10: Zusammenfassung der Bindungsabstände und -winkel für das Molekül $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$, bestimmt durch *ab initio*-Berechnungen mit der Dichte-Funktional-Theorie

Bindung	Länge [pm]
Cr-O	191
Cr=O	191
O-H	96
Winkel	
O=Cr=O	129,9
O-Cr-O	142,9
O-Cr=O	92,3
Cr-O-H	109,5

Tabelle 4.11: Kartesische Koordinaten für das Molekül $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ (C_2 -Symmetrie, ab initio-Berechnung mit der DFT mit B3LYP Niveau)

Atom	Koordinaten in Angström		
	X	Y	Z
1 Cr	-0,2001	-0,0308	-0,1449
2 O	-1,8179	0,0390	-1,1586
3 O	1,5537	0,5770	-0,5951
4 O	-0,6220	1,0771	1,3531
5 O	0,2108	-1,8290	-0,6416
6 H	-0,7766	1,9761	1,0532
7 H	0,0765	-2,4083	0,1125

Die thermodynamischen Daten, die sich aus den durchgeführten Rechnungen ergeben, sind in Tabelle 4.12 zusammengefasst. Dies sind die innere Energie H , die Entropie S , die spezifischen Wärmekapazitäten c_v und c_p und die reduzierten freien Enthalpiefunktionen $(G-H298)/T$. Diese Größen müssen für die Eingabe des Moleküls in thermodynamische Datenbanken bekannt sein. Die Größe der reduzierten freien Enthalpiefunktion wird für die Auswertungen nach der Methode des 3. Hauptsatzes der Thermodynamik benötigt (siehe Kapitel Grundlagen). Mithilfe der hier ermittelten Daten wurde eine Datenbank erstellt. Mit dieser können beispielsweise die Dampfdrücke der gasförmigen Moleküle bei der Verdampfung von Cr_2O_3 in feuchter Atmosphäre berechnet werden. In Abbildung 4.30 ist das Ergebnis einer solchen Rechnung gezeigt. Bei den Berechnungen wird eine Atmosphäre mit feuchter Luft $p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^3 \text{ Pa}$, $p_{\text{O}_2}=2,13 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ angenommen.

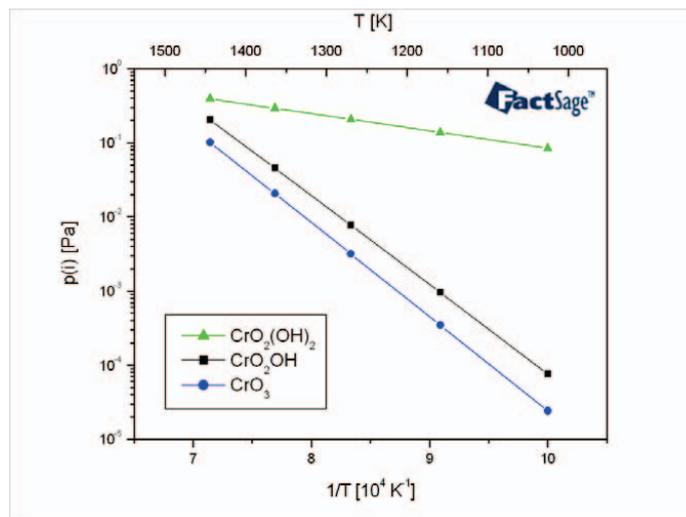


Abbildung 4.30: Dampfdrücke der Gasphasenmoleküle über Cr_2O_3 in feuchter Luft ($p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^3 \text{ Pa}$, $p_{\text{O}_2}=2,13 \cdot 10^4 \text{ Pa}$)

Tabelle 4.12: Thermodynamische Daten für $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ (ab initio Berechnung mit der DFT mit B3LYP Niveau)

T K	S $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	H kJ mol^{-1}	C_V $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	C_p $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$(G_T^0 - H_{298}^0)/T$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
298	306,95	101,44	61,70	70,02	-306,95
300	305,53	101,49	62,63	70,95	-305,38
350	316,79	104,73	66,76	75,07	-307,40
400	327,02	108,14	69,91	78,22	-310,26
450	336,38	111,71	72,36	80,68	-313,57
500	344,98	115,37	74,35	82,66	-317,12
550	352,94	119,13	76,00	84,31	-320,77
600	360,34	122,97	77,41	85,73	-324,46
650	367,25	126,87	78,66	86,97	-328,12
700	373,73	130,83	79,78	88,09	-331,74
750	379,84	134,85	80,81	89,12	-335,30
800	385,63	138,91	81,76	90,08	-338,79
850	391,11	143,02	82,66	90,97	-342,19
900	396,34	147,17	83,52	91,83	-345,52
950	401,32	151,37	84,33	92,65	-348,76
1000	406,10	155,61	85,12	93,43	-351,93

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gibt einen Überblick über die Bestimmung thermodynamischer Daten für anwendungsnahe Werkstoffklassen. Neben einer allgemeinen Übersicht über wichtige thermodynamische Größen und deren Bedeutung für das Verständnis ablaufender materialwissenschaftlicher Vorgänge und beobachteter Effekte werden einige wichtige Verfahren zu ihrer Bestimmung vorgestellt. Dabei werden zum einen die klassischen experimentellen Verfahren der thermischen Analyse, wie Differential Thermoanalyse, Kalorimetrie und Thermowaage vorgestellt, sowie auch das für die direkte Bestimmung der Gibbsenergie besonders gut geeignete Verfahren der Knudsen-Effusions-Massenspektrometrie. Zum anderen werden die gegenüber der klassischen Thermodynamik verhältnismäßig neuen, computergestützten Ansätze der Modellierung von Phasendiagrammen nach der CALPHAD-Methode und die damit verknüpfbare und verknüpfte Berechnungsgrundlage für die Bestimmung grundlegender Daten rein aus der Struktur der Materie; die sogenannten ab initio-Berechnungen oder first principle Berechnungen, wie sie auch genannt werden, vorgestellt. Diese Methode basiert auf der Dichte Funktional Theorie, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit grundlegend erläutert wird. Auf die Möglichkeiten der Berechnungen wird ebenso eingegangen wie auf die derzeit noch bestehenden Unzulänglichkeiten der Methode. Sie stellt aber dennoch ein sehr interessantes Werkzeug und eine wertvolle Erweiterung der bestehenden Möglichkeiten der Datenbestimmung dar. Ihr größtes Potential wird aber entfaltet durch die Kombination dieses theoretischen Ansatzes mit den experimentellen Methoden. Gerade in Bereichen, in denen experimentelle Daten nur sehr schwer oder gar nicht zugänglich sind, können ab initio-Methoden einen immens wichtigen Beitrag liefern. Das Ziel ist es letztendlich, einen konsistenten und zuverlässigen Satz an thermodynamischen Daten zu erzeugen, der für computergestützte (Werkstoff-)Modellrechnungen benutzt werden kann. Hierzu müssen aus den in der Literatur verfügbaren Quellen, den eigenen ermittelten thermodynamischen Experimentaldaten und den ergänzend mit der ab initio Methode bestimmten Daten konsistente thermodynamische Datenbanken erzeugt werden, die von den kommerziell verfügbaren thermodynamischen Berechnungsprogrammen genutzt werden können. In dieser Arbeit wird in allgemeiner Form erläutert, wie solche Datenbanken bestimmt werden können. Die Grundlagen des computergestützten Assessments der vorhandenen Daten werden vorgestellt.

In dem anwendungsorientierten Teil der hier vorliegenden Arbeit werden schließlich drei Beispiele von Werkstoffklassen vorgestellt, die mit den Themen Lampenforschung, Intermetallische Phasen und Chromverdampfung für die Brennstoffzelle sehr anwendungsnah sind. Es wird dargelegt, wie die oben vorgestellten Methoden und Vorgehensweisen zu neuen thermodynamischen Datensätzen geführt haben. Dies hat bei allen drei Beispielen jeweils zu einem erheblich verbesserten Verständnis der Materialchemie der untersuchten Werkstoffe beigetragen. Für das Beispiel Lampenforschung haben die von uns erzielten Ergebnisse mithilfe der dargestellten Vorgehensweisen dazu geführt, dass die aus dem Automobilbereich bekannte Xenonlampe sowie weitere Typen der Hochtemperatur-Entladungslampen heutzutage meist ohne Verwendung des Umweltgiftes Quecksilber produziert und vertrieben werden. Im Bereich unserer Forschung auf dem Gebiet der intermetallischen Phasen konnte das Verständnis der Leerstellenkonzentrationen auf grundlegende Werkstoffeigenschaften wie den Mischungsenthalpien, dem thermodynamischen Faktor und damit der Diffusion von Interstitials im Werkstoff deutlich verbessert werden. Schließlich wird im Kapitel über die Untersuchungen zur Chromverdampfung aus Interkonnektorstählen dargelegt, wie die Bestimmung grundlegender thermodynamischer Daten wie Reaktionsenthalpie und Verdampfungsenthalpie und überhaupt erst die Identifikation volatiler Gasphasenmoleküle wie Chrom-Oxy-Hydroxid zu einem grundlegenden Verständnis der in der Brennstoffzelle beobachteten Degradationseffekte beitragen können.

6 Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 4.1: Zusammensetzung der Proben zur Aktivitätsbestimmung im System NaI–CeI₃ und für die DTA–Messung des Phasendiagramms</i>	75
<i>Tabelle 4.2: Aktivitäten im System NaI–CeI₃</i>	79
<i>Tabelle 4.3: Zusammenfassung der Aktivitäten nach der Extrapolation aus der Temperaturabhängigkeit und nach der Gibbs–Duhem–Integration</i>	81
<i>Tabelle 4.4: Ausgleichspolynome für a_{NaI} bzw. a_{CeI_3} gegen x_{NaI} bei 750 °C und daraus berechnete Werte von α_b, γ_i und G_m^E</i>	83
<i>Tabelle 4.5: Parameter der Optimierung des Systems NaI–CeI₃. Redlich Kister Polynom nach Gleichung (4.3)</i>	85
<i>Tabelle 4.6: Bildungsenthalpien von Ni–Al–Fe–Legierungen nach Zubkov et al. 1993 [97]</i>	91
<i>Tabelle 4.7: Gleichungen der chemischen Aktivität von Fe und Al in Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung bestimmt, nach der Ionenintensitätsverhältnis-Methode (Temperaturbereich: 1350 K – 1600 K)</i>	99
<i>Tabelle 4.8: Partielle Mischungsenthalpien und -entropien für Fe–Al–Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung, bestimmt nach der Ionenintensitätsverhältnis-Methode (Temperaturbereich: 1350 K – 1600 K)</i>	99
<i>Tabelle 4.9: Vergleich der Werte für die Reaktion 4.18 sowie Standard-Bildungsenthalpie für CrO₂(OH)₂(g)</i>	114
<i>Tabelle 4.10: Zusammenfassung der Bindungsabstände und -winkel für das Molekül CrO₂(OH)₂, bestimmt durch ab initio– Berechnungen mit der Dichte-Funktional-Theorie</i>	115
<i>Tabelle 4.11: Kartesische Koordinaten für das Molekül CrO₂(OH)₂ (C2-Symmetrie, ab initio– Berechnung mit der DFT mit B3LYP Niveau)</i>	116
<i>Tabelle 4.12: Thermodynamische Daten für CrO₂(OH)₂ (ab initio Berechnung mit der DFT mit B3LYP Niveau)</i>	117

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Referenzanteil der Gibbsenergie nach Gleichung (2.42). Oberflächen- darstellung nach [
$G_{\text{ref}}^{\phi} = y_A^1 y_C^{2,0} G_{AC}^{\text{P}} + y_B^1 y_C^{2,0} G_{BC}^{\text{P}} + y_A^1 y_D^{2,0} G_{AD}^{\text{P}} + y_B^1 y_D^{2,0} G_{BD}^{\text{P}}$ 17
Abbildung 3.1: Grundlegendes Prinzip von DTA und DSC: (a) Veränderung der Proben- und Referenztemperatur mit steigender Ofentemperatur; (b) Typischer zeitlicher Verlauf der Differenztemperatur	43
Abbildung 3.2: Schematische Darstellung eines Hochtemperatur Calvet-Kalorimeters [47].....	46
Abbildung 3.3: Schematische Darstellung einer TG Apparatur mit symmetrischem Aufbau	47
Abbildung 3.6: Prinzipielle Darstellung eines binären eutektischen Phasendiagramms mit partiellen Löslichkeiten der Festkörper. Zusätzlich sind korrespondierende theoretische DTA/ DSC Kurven dargestellt.	49
Abbildung 3.4: Prinzipieller Aufbau eines Systems Massenspektrometer - Knudsenzelle.....	51
Abbildung 3.5: Kalibrierung der Potentiometerstellung durch bekannte Auftrittspotentiale	59
Abbildung 4.1: Weltmarktanteile (Jahr 2000) der verschiedenen Arten an Lichtquellen in Millionen Stück. Glüh- und Halogenlampen; Fluoreszenzlampen (FL); Kompakt- Fluoreszenzlampen (CFL)	68
Abbildung 4.2: Energiebilanzen von Glühlampe und Hochdruckentladungslampe	69
Abbildung 4.3: Schematische Darstellung eines 35W-Brenners einer Metallhalogenid- Entladungslampe mit Temperaturverteilung.....	71
Abbildung 4.4: Phasendiagramm (Bestimmt mit DTA) des Systems NaI–CeI ₃ mit den Messbereichen aller Messungen zur Aktivitätsbestimmung	76
Abbildung 4.5: Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten von NaI bei $x_{\text{NaI}} = 0,496$ nach der p/p° -Methode und der Monomer–Dimer–Methode	78
Abbildung 4.6: Aktivitäten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur a) 550 °C, b) 600 °C, c) 625 °C, d) 650 °C.....	80
Abbildung 4.7: Aktivitäten im System NaI–CeI ₃ bei 750 °C; die Aktivitäten korrespondieren direkt mit den Zusammensetzungen, da nur eine kontinuierlich veränderliche Schmelze vorliegt	82
Abbildung 4.8: Integrale Freie Exzess–Enthalpie G_m^E im System NaI–CeI ₃	83
Abbildung 4.9: Modellierung des Phasendiagramm NaI–CeI ₃	85
Abbildung 4.10: Isothermer Schnitt bei 950°C des Systems Ni–Fe–Al [108]	90
Abbildung 4.11: Kalorimetrisch bestimmte Bildungsenthalpien im quasibinären Schnitt Ni _{0,55} Al _{0,45} –Fe _{0,55} Al _{0,45} bezogen auf Ni(s), Fe(s) und Al(l) bei 800 °C nach Grün 1996 [88]	92
Abbildung 4.12: Übersicht über die im System Fe–Al untersuchten Legierungen und Temperaturbereiche der Messungen (Phasendiagramm mit Unterteilung des B2-Gebietes nach Kubaschewski [122])	97

<i>Abbildung 4.13: Partialdrücke für Fe(g) und Al(g) über $Fe_{0,55}Al_{0,45}$ und Dampfdrücke über den reinen Phasen</i>	97
<i>Abbildung 4.14: Aktivitäten für Al und Ni in der B2-Phase des Systems Fe-Al bei 1300K Vergleich der eigenen Daten mit Literaturwerten</i>	98
<i>Abbildung 4.15: Mischungsenthalpie von Al in der B2-Phase des Systems Fe-Al</i>	99
<i>Abbildung 4.16: Phasendiagramm des Systems Ni-Al mit Zusammensetzung und Temperatur der untersuchten Proben</i>	100
<i>Abbildung 4.17: Chemische Aktivitäten von Al und Ni in B2-AlNi bei 1400 K in Abhängigkeit vom Molenbruch $c_{Al}=x_{Al}/(x_{Al}+x_{Ni})$ und Vergleich mit der Literatur</i>	102
<i>Abbildung 4.18: Partielle und integrale Mischungsenthalpien von Al und Ni in B2-AlNi bei 1400 K in Abhängigkeit vom Molenbruch $c_{Al}=x_{Al}/(x_{Al}+x_{Ni})$</i>	102
<i>Abbildung 4.19: Thermodynamische Faktoren in der B2 Phase des Systems Ni-Al mit Leerstellen (ϕ_{Al} and ϕ_{Ni}) und ohne (Ψ)</i>	103
<i>Abbildung 4.20: Phasendiagramm des Systems Fe-Ni-Al bei 1323 K und Zusammensetzungen der untersuchten Proben</i>	104
<i>Abbildung 4.21: Partialdrücke von Fe, Ni und Al über $Al_{0,45}Fe_{0,275}Ni_{0,275}$ und Dampfdrücke über den reinen Phasen</i>	104
<i>Abbildung 4.22: Thermodynamische Aktivitäten von Fe, Ni und Al in der B2-Phase des Systems Ni-Al-Fe für $Al_{0,45}Ni_{0,55-c}Fe_c$ ($c=0-0.55$) (horizontaler Schnitt) bei 1350 K</i>	105
<i>Abbildung 4.23: Mischungsenthalpie für $Al_{0,45}Ni_{0,55-c}Fe_c$ ($c=0-0.55$) bei 1350 K</i>	106
<i>Abbildung 4.24: Thermodynamische Aktivitäten von Fe, Ni und Al in der B2-Phase des Systems Ni-Al-Fe für $Al_cNi_{0,5(1-c)}Fe_{0,5(1-c)}$ ($c = 0.3-0.52$) (vertikaler Schnitt) bei 1350 K</i>	106
<i>Abbildung 4.25: Mischungsenthalpie für $Al_cNi_{0,5(1-c)}Fe_{0,5(1-c)}$ ($x = 0.3-0.52$).bei 1350 K</i>	107
<i>Abbildung 4.26: Berechnete Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke der häufigsten Chromspezies über $Cr_2O_3(s)$ in feuchter Luft ($p_{O_2}=0,2$ bar; $p_{H_2O}= 0,8$ bar). Die Berechnungen wurden mit FactSage [11] unter Verwendung der Daten nach Ebbinghaus [133] durchgeführt</i>	111
<i>Abbildung 4.27: Abhängigkeit der Bildung von $CrO_2(OH)_2(g)$ vom Wasserpartialdruck bei 800°C an Luft; Vergleich der Literaturdaten nach Ebbinghaus mit den in den Datenbanken SGTE und IVTANTHERMO verfügbaren Daten.</i>	112
<i>Abbildung 4.28: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_p der Reaktion nach Gleichung 4.5. Dargestellt ist der Vergleich experimenteller Arbeiten mit den Datenbanken</i>	113
<i>Abbildung 4.29: Ergebnis der Geometrie Optimierung mit Hilfe von ab initio-Berechnungen des Moleküls $CrO_2(OH)_2$. Dargestellt ist die Symmetrie der Verbindung und die einzelnen Bindungsabstände.</i>	115
<i>Abbildung 4.30: Dampfdrücke der Gasphasenmoleküle über Cr_2O_3 in feuchter Luft ($p_{H_2O}= 2 \cdot 10^3 Pa$, $p_{O_2}=2,13 \cdot 10^4 Pa$)</i>	116

8 Literaturverzeichnis

- 1 P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, ISBN 3-527-30236-0, Verlag Wiley-VCH, Weinheim (2001)
- 2 S. Stolen, T. Grande, *Chemical Thermodynamics of Materials*, ISBN 0-471-49230-2, Wiley-VCH, Weinheim (2003)
- 3 N. Saunders, A.P. Miodownik: *Calphad (A Comprehensive Guide)*, Elsevier, London (1998)
- 4 H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman, *Computational Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, UK (2007)
- 5 M. Hillert and M. Jarl, *Calphad* 2, 227-238 (1978)
- 6 O. Redlich and A. Kister: *Indust. Eng. Chem.* 40, 2, 345-348 (1948)
- 7 Y.-M. Muggianu, M. Gambino and J.-P. Bros, *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.* 72, 83-88 (1975)
- 8 J.O. Andersson, A. Fernandez Guillermet, M. Hillert, B. Jansson and B. Sundman, *Acta Metall.* 34, 3, 437-445 (1986)
- 9 M. Hillert and L.-I. Steffansson, *Acta Chem. Scand.* 24, 3618- (1970)
- 10 O. Redlich, A.T. Kister, *Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solution*, *Industrial and Engineering Chemistry*, 48, No. 2, 345-348 (1948)
- 11 *FactSage Thermochemical Software and Databases* by C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Deckerov, g. Eriksson, K.Hack, R. ben Mahfoud, J. Melancon, A.D. Pelton and S. Petersen, *Calphad* 26, 1189-228 (2002)
- 12 E.A. Guggenheim *Application of Statistical Mechanics*, Oxford University Press, 1966
- 13 A.D. Pelton, M. Blander, *Thermodynamic Analysis of Ordered Liquid solutions by a Modified Quasichemical Approach – Application to Silicate Slags*, *Metall. Trans.* 17B (4), 805-815 (1986)
- 14 A. D. Pelton, S. A. Degterov, G. Eriksson, C. Robelin and Y. Dessureault, *Metallurgical and Materials Transactions.* 31, 32(4), 651-659 (2000)
- 15 A.D. Pelton, P. Chartrand, *Metallurgical and Materials Transactions. A*, 32(6), 1355-1360 (2001)
- 16 P. Chartrand, A.D. Pelton, *Metallurgical and Materials Transactions. A*, 32(6), 1397-1407 (2001)
- 17 A.D. Pelton, P. Chartrand, G. Eriksson, *Metallurgical and Materials Transactions. A*, 32(6), 1409-1416 (2001)
- 18 D.S. Abrams and J.M. Prausnitz, *United Quasi Chemical Theory*, *AIChE Journal* 8Vol 21 No.1), 116-128 (2001)

- 19 W. Stephan Entwicklung eines Modells zum Stofftransport durch porenfreie Polymermembranen und Durchführung von Pervaporationsexperimenten Dissertation, Universität Heidelberg, 1994
- 20 J.W. Hastie, D.W. Bonnell, A Predictive Phase Equilibrium Model for Multicomponent Oxide Mixtures, *High Temperature Science*, 19, 275-306 (1985)
- 21 J.W. Hastie, D.W. Bonnell, A Predictive Thermodynamic Model for Complex High Temperature Solution Phases XI, *High Temperature Science*, 26, 313-334 (1990)
- 22 R. Schmid-Fetzer, D. Anderson, P.Y. Chevalier, L. Elnó, O. Fabrichnaya, U.R. Kattner, B. Sundman, C. Wang, A. Watson, L. Zabdyr, M. Zinkevich, *Calphad*, 21, 38-52 (2007)
- 23 W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133-A1138 (1965)
- 24 W.A. Oates, H. Wenzl, and T. Mohri, *Calphad* 20, 1, 37-45 (1996)
- 25 P.E.A. Turchi, I.A. Abrikosov, B. Burton, S.G. Fries, G. Grimvall, L. Kaufmann, P. Korzhavyi, V. Rao Manga, M. Ohno, A. Pisch, A. Scott, and W.-Q. Zhang, *Calphad* 31, 4-27 (2007)
- 26 C. Asker, A.B. Belonoshko, A.S. Mikhaylushkin, and I.A. Abrikosov, *Phys. Rev. B*, 77, art. No. 220102 (2008)
- 27 P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, 3B, 864-871 (1964)
- 28 V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B*, 44, 943- (1991)
- 29 M. Sob, in: *Multiscale Materials Modelling: Fundamentals and Applications*, edited by Z.X. Guo, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, England, and CRC Press LLC, Boca Raton, USA (2007)
- 30 A.E. Matsson, P.A. Schultz, M.P. Desjarlais, T.R. Mattsson, K. Leung, *Model Simul. Mater. Sci. Eng.*, 13, R1-R31 (2005)
- 31 S. Ogata, Y. Umeno, M. Kohyama, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 17, 013001 (33pp), (2009)
- 32 S. Yip, *Handbook of Materials Modeling*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (2005)
- 33 J.A. Moriarty, L.X. Benedict, J.N. Glosil, R.Q. Hood, D.A. Orlikowski, M.V. Patel, P. Söderlind, F.H. Streitz, M. Tang, and L.H. Yang, *J. Mater. Res.* 21, 3, 563-573 (2006)
- 34 <http://www.scm.com>
- 35 T.K. Woo, L. Cavallo, T. Ziegler, *Theor. Chem. Acc* 100, 307-313 (1998)
- 36 T.K. Woo, S. Patchkovskii, T. Ziegler, *Comput. Sci. Eng.* 2, 28-37 (2000)
- 37 J.C. Burant, M.C. Strain, G.E. Scuseria, M.J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* 258, 45-52 (1996)
- 38 G. Te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, J.G. Sniders, T. Ziegler, *J. Comp. Chem.* 22, 9, 931-967 (2001)
- 39 D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 7, 566-569 (1980)

- 40 S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.* 58, 1200-1211 (1980)
- 41 J.G. Snijders, E.J. Baerends, A perturbation theory approach to relativistic calculations I. Atoms, *Mol. Phys.* 36, 1789-1804 (1978)
- 42 J. Li, G. Scnrekenbach, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 486-494 (1995)
- 43 J.L. Pascual-Ahuir, E. Silla, J. Tomasi, R. Bonaccorsi, *J. Comput. Chem* 8, 6, 778-787 (1987)
- 44 E. Silla, L. Tunón, J.L. Pascual-Ahuir, GEPOL: An Improved Description of Molecular Surfaces II. Computing the Molecular Area and Volume, *J. Comput. Chem* 12, 1077-1088 (1991)
- 45 G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer Verlag, Berlin, ISBN: 978-3-540-00467-7 (2003)
- 46 M. Sorai (Ed.), *Calorimetry & Thermal Analysis*, ISBN 4-621-04486-9 (1998)
- 47 M. Akaogi, in *Calorimetry & Thermal Analysis*, Editor M. Sorai, John Wiley & Sons, Ltd (2004)
- 48 B.L. Blaine and P.G. Fair, *Thermochim. Acta*, 67, 233-240 (1983)
- 49 C. Brunee, H. Voshage, in „Massenspektrometrie“, Karl Thieme Verlag, München (1964)
- 50 R.D. Freeman, J. Edwards, in „J.L. Margrave: The Characterization of High Temperature Vapours“, Wiley, New York (1961)
- 51 A.J.H. Boerboom, in: „Mass Spectrometry“, Hrsg.: R.I. Reed, Academic Press, New York (1965)
- 52 S.M. Younger, In *Electron Impact Ionization* (G.H. Dunn, Hrsg.), Chap. 2, pp 24-41, Springer Verlag, Wien (1985)
- 53 J.W. Otvos, D.P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 546-551 (1956)
- 54 M. Gryzinski, *Phys. Rev. A* 2, 336-358 (1965)
- 55 W. Lotz, *Z. Phys.* 232, 101-107 (1970)
- 56 J.B. Mann, *J. Chem. Phys.* 46, 1646-1651 (1967)
- 57 J. Drowart, C. Chatillon, J. Hastie and D. Bonnel, *Pure Appl. Chem.*, 77, 683-737 (2005)
- 58 H. Tawara, T. Kato, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 36, 167-353, (1987)
- 59 M.A. Lennon, K.L. Bell, H.B. Gilbody, J.G. Hughes, A.E. Klingston, M.J. Murray, F.J. Smith, *J. Phys. Ref. Data* 17, 1285-1363 (1988)
- 60 D. Margreiter, H. Deutsch, T.D. Märk, *Plasma Phys.* 30, 4, 487-495 (1990)
- 61 J.Drowart, P. Goldfinger, *Angew. Chem.* 79, 589-603 (1967)
- 62 M. Bobeldijk, W.J. van der Zande, P.G. Kistemaker, *Chem. Phys.* 179, 125-130 (1994)

- 63 W. Hwang, Y.K. Kim, M.E. Rudd, *J. Chem. Phys.* 104, 2956-2966 (1996)
- 64 K. Hilpert, A. Gingerich, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 47, 247-250 (1983)
- 65 C.E. Moore, *Nat. Bur. Standards, US, NSRDS-NBS* 34 (1970)
- 66 I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim (1983)
- 67 O. Knacke, O. Kubaschewski, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer Verlag, Berlin (1993)
- 68 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim/ Bergstr. (1873)
- 69 L.V. Gurvich, G.V. Karatsevtchev, V.N. Kondratiev, Y.A. Lebedev, V.A. Medvedev, V.K. Potapov, Y.S. Khodeev, *Energii Razryva Khimicheckeskikh Svazei*, Izdatlstvo Nauka, Moscow (1974)
- 70 G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. D. Van Nostrand, New York (1945)
- 71 D.R. Stull, H. Prophet, in *The Characterization of High Temperature Vapors*, Chap. 13, pp. 359-424, John Wiley & Sons, New York (1967)
- 72 C.W. Bauschlicher, Jr., H. Partridge, *J.Chem. Phys.* 109, 4707-4712 (1998)
- 73 D.J. Frurip, C. Chatillon, M. Blander, *J. Chem. Phys.* 86, 647-653 (1982)
- 74 W. J. Moore, *Grundlagen der Physikalischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin/New York (1990)
- 75 J. L. Margrave, *The characterization of high temperature vapours*, Wiley, New York (1967)
- 76 J. Berkowitz, W. A. Chupka, *Composition of vapours in equilibrium with salts at high temperatures*, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 79, 1073-1078 (1960)
- 77 K. Hilpert, M. Miller, H. Gerads, B. Saha, *Thermodynamic properties of the melt of the NaI-DyI₃ system*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 94, 35-39 (1990)
- 78 A. Neckel, *Mass-spectrometric determination of thermodynamic mixing effects of alloys*, in: *Thermochemistry of Alloys*, 221-246 (1989)
- 79 J.R. Coaton, A.M. Marsden: *Lamps and Lighting* (Arnold and Contributors, London Sydney New York 1997)
- 80 W. Elenbaas: *Light Sources* (Crane, Russek & Company Inc., New York 1972)
- 81 M. Born, T. Markus, *Lect. Notes Phys.* 670, Dinklage, A.; Klinger, T.; Marx, G.; Schweikhard, L. (Hrsg.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN: 3-540-25, 399-423, 2005
- 82 T. Markus, in *Wissenschaft im Zeichen der Zeit*, R. Ball (Hrsg.), *Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Allgemeines, Band 4*, ISBN 3-89336-411-0, 2005
- 83 M. Born, T. Jüstel: *Physik Journal* 2, 43-49 (2003)
- 84 M. Born: *J. Phys. D-Appl. Phys.* 34, 909-924 (2001)

- 85 D. Hoffmann, R. Weitzl, Siemens Zeitschrift Spezial, FuE, Herbst 1995
- 86 Z. Krasko, D. Smith, R. Liebermann, J. Illum. Inorg. Soc., 131-137 (1994)
- 87 D.E. Work, Chemistry of metal halide lamps: a Review, Lighting Research & Technology 13 No.3, 143-152 (1981)
- 88 W. van Erk, T. Rietveld, Philips J. Res. 42, 102-118 (1987)
- 89 W. van Erk, T. Rietveld, Proc. Sympos. Sci. Tech. High Temp. Light Sources; 85, 2, 57-71 (1985)
- 90 D.M. Speros, R.M. Caldwell, High Temperature Science 4, 99-127 (1972)
- 91 M. Yamane, M. Suenaga, J. Appl. Phys. 54(1), 107-111 (1983)
- 92 L. Cifuentes, G.M. Forsdyke, N.W. O'Brien, The corrosion of Tungsten in Metal Halide Lamps: A Review, Corrosion Science 33, 1581-1592 (1992)
- 93 T. Markus, Thermochemische Untersuchungen zur Hochtemperaturkorrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metallhalogenide, Berichte des Forschungszentrums Jülich Nr. 3955, ISSN 0944-2952 (2002)
- 94 K. Hilpert, U. Niemann, High temperature chemistry in metal halide lamps, Thermochemica Acta 299, 49-57 (1997)
- 95 T. Markus, U. Niemann, Relevance of thermodynamic key data for the development of high-temperature gas discharge light sources, The SGTE Casebook, Second Edition, edited by K. Hack, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, England, ISBN 978-1-84569-215-5, 304-311 (2008)
- 96 Zubkov, A.A., Emel'yanenko, L.P., Ul'yanov, V.I.: Enthalpy of Formation of the β -Phase in the iron-alloyed nickel-aluminium system. *Metally* 3, 39-42 (1993)
- 97 Grün, A.: Kalorimetrische Untersuchung der Bildungsenthalpie von Überstrukturphasen in den Systemen Nickel-Aluminium-Eisen und Nickel-Aluminium-Kobalt. Dissertation Universität Stuttgart (1996)
- 98 Breuer, J., Grün, A., Sommer, F., Mittemeijer, E.J.: Enthalpy of formation of B2-FeAl and B2-(Ni, Fe)Al, *Materials Transactions* 32, 5, 913-918 (2001)
- 99 L. Bencze, D. Raj, D. Kath, W. A. Oates, J. Herrmann, L. Singheiser und K.Hilpert., *Metallurg. Mater. Trans.* 34A, 2409-2419 (2003)
- 100 L. Bencze, D. Raj, D. Kath, W. A. Oates, L. Singheiser und K. Hilpert, *Metallurg. Mater. Trans.* 35B, 867-876 (2004)
- 101 D. Raj, L. Bencze, D. Kath, W. A. Oates, J. Herrmann, L. Singheiser und K.Hilpert, *Intermetallics* 11, 1119-1124. (2003)
- 102 L. Bencze, T. Markus, S. Dash, D.D. Raj, D. Kath, W.A. Oates, W. Löser, K. Hilpert, *Metalurgical and Materials Transactions A*, 37A, 3171-3181 (2006)
- 103 W.A. Oates, L. Bencze, T. Markus, K. Hilpert, *International Journal of Materials Research (formerly Z. Metallkunde)* 97, 6, 812-820 (2006)

- 104 H. Su, P. Nash und Z. Liu, in: High Temperature Corrosion and Materials Chemistry IV, The Electrochemical Society Proceedings Series, PV 2003-16, 489-502, The Electrochemical Society Inc. , 65 South Main Street, Pennington, New Jersey 08534-2839, USA.
- 105 N.C Oforika, Ind. J. Chem. 25A, 1027-1029 (1986)
- 106 J. Wang, H.J. Engell, Steel research 63, 8, 320-323 (1992)
- 107 N.S. Jacobson, Appl. Thermodyn. Synth. Process Mater (Proc. Symp.), 319-329 (1995)
- 108 K. Rzyman, Z. Moser, R.E. Watson, M. Weinert, J. Phase Equil. 19, 2, 106-111 (1998)
- 109 R.P. Santandrea, R.G. Behrens, M.A. King, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (MRS) 81, 467-472 (1987)
- 110 E. Ishise, Materia Japan 34, 11, 1248-1253 (1995)
- 111 N.S. Jacobson, G.M. Mehrotra, Metall. Trans. B 24 V, 481-486 (1993)
- 112 H. Kleykamp, H. Glasbrenner, Z. Metallkde. 88, 230-235 (1997)
- 113 W. Köster, T. Gödecke, Z. Metallk. 73(2), 111-114 (1982)
- 114 G. Inden, W. Pepperhoff, Z. Metallk. 81(10), 770-773 (1990)
- 115 A. Broska, Charakterisierung thermischer Defekte in geordneten intermetallischen Phasen mit der Positronenannihilation, Dissertation Universität Göttingen (1998)
- 116 Broska, A., Wolff, J., Franz, M., Hehenkamp, T.. Intermetallics 7, 259-267 (1999)
- 117 Villars, P., Price, A., Okamoto, H.: Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, Volume 3, ASM International, Materials Park, Ohio (1995)
- 118 G. Marcon, S. Lay, F. Monnet, Cah. Inf. Tech. 95 (12), 1471-1479 (1998)
- 119 G. Marcon, S. Lay, S, Ann. Chim. Sci. Mat. 25, 21-40 (2000)
- 120 A. Neckel, in: „Thermochemistry of Alloys“, H. Brodowsky und H. Schaller (Hrsg.), Kluwer, London, p. 221. (1989)
- 121 O. Kubaschewski, Iron - Binary Phase Diagrams. Springer, Berlin (1982)
- 122 N.S. Jacobson, G.M. Mehrotra, Metall. Trans. B 24 V, 481-486 (1993)
- 123 J. Eldridge, K.L. Komarek, K.L., Trans. Metall. Soc. AIME 230 226-233 (1964)
- 124 F. Woolley, J.F. Elliott, Trans Met Soc AIME, 239, 1872 (1967)
- 125 S.V. Radcliffe, B.L. Aveerbach, M. Cohen, Acta Metallurgica 9, 169-176 (1961)
- 126 A. Steiner and K.L. Komarek, *Trans Met Soc AIME*, p. 786, **230** (1964).
- 127 I. Ansara, N. Dupin, H. L. Lukas, B. Sundman, J. Alloys and Compounds, 20-30, 247 (1997)
- 128 S.P.S. Badwal, R. Deller, K. Foger, Y. Ramprakash, and J.P. Zhang, Interaction between chromia forming alloy interconnects and air electrode of solid oxide fuel cells, Solid State Ionics 99, 297-310 (1997)

- 129 E. Batawi, K. Honegger, and R. Diethelm, Factors influencing the Degradation Performance of High Temperature Solid Oxide Fuel Cells contactd with Metallic Bipolar Plate , in Proc. 6th IEA Workshop on Advanced SOFC, ENEA, Rome, Italy, 175-181 (1994)
- 130 C. Günther, H.-J. Beie, P. Greil, and F. Richter, in “Proc. of the 2nd European Solid Oxide Fuel Cell Forum”, B. Thorstensen (Ed.), Vol. 2, p. 491, European SOFC Forum, Dr. Ulf Bossel, Morgenacher Str. 2F, CH-5452 Oberrohrdorf, Switzerland (1996)
- 131 S.P. Jiang, J.P. Zhang, L. Apateanu, K. Froger, Deposition of Chromium Species at Sr-Doped LaMnO₃ Electrodes in Solid Oxide Fuel Cells: III. Effect of Air Flow J. Electrochem. Soc. 148, 447-455 (2001)
- 132 N. Birks, G.H. Meier, introduction to High Temperature Oxidation of Metals, Edward Arnold, London (1983)
- 133 K.C. Wang, L.H. Dreger, V.V. Dadape, and J.L. Margrave, J. Am. Ceram. Soc., 43, 509 (1960)
- 134 R.T. Grimley, R. Burns, and M. Inghram, J. Chem. Phys. 34, 664 (1961)
- 135 B.B. Ebbinghaus, Thermodynamics of Gas Phase Chromium Species: The Chromium Oxides, The Chromium Oxyhydroxides, and Volatility Calculations in Waste Incineration Processes, combustion and Flame 93, 119-137 (1993)
- 136 IVTANTHERMO- A Thermodynamic Database and Software System for the personal computer, Ed.: V.S. Yungman, V.A. Medvedev, I.V. Veits and G.A. Bergman, CRC Press and Begell House, Boca Raton (1993)
- 137 L. Gorokov, pers Mitteilung (1999)
- 138 M.W. Chase, Jr., C.A. Davies, J.R. Downey, Jr., D.J. Fruip, R.A. McDonald, and A.N. Seyverud, Editors, JANAF Thermochemical Tables 3rd edition, American Chemical Society and American Physical Society, New York, (1985)
- 139 Y.-W. Kim and G.R. Belton, The Thermodynamics of Volatilization of Chromic Oxide: Part I. The Species Cr₂O₃ and CrO₂OH, Met. Trans. 5, 1811-1816 (1974)
- 140 G.C. Fryburg, R.A. Miller, F.J. Kohl, and C.S. Stearns, Voltile Products in the Corrosion of Cr, Mo, Ti, and Four Superalloys Exposed to O₂ Contining H₂O and Gaseous NaCl, J. Electrochem. Soc. 124 11 1738-1743 (1977)
- 141 Scientific Group Thermodata Europe
- 142 L.V. Gurvich, V.S. Iorish, D.V. Chekhovskoi, V.S. and Yungman, IVTANTHERMO - A Thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer, NIST Special Database 5, Thermocenter of the Russian Academy of Sciences, Begell House Publishers (1993)
- 143 C. Gindorf, L. Singheiser, K. Hilpert, Steel Res. 72, 528-533 (2001)
- 144 E. Opila, D.L. Myers, N.S. Jacobson, I.M.B. Nielsen, D.F. Johnson, J.K. Olminsky, M.D. Allendorf, J. Phys. Chem. A, 111, 1971-1980 (2007)

- 145 M. Stanislovski, E. Wessel, K. Hilpert, T. Markus, and L. Singheiser, JES 154 (4) A295-A306 (2007)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-2) der Forschungszentrum Jülich GmbH durchgeführt.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Lorenz Singheiser danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut anfertigen zu können. Ganz besonders danke ich Ihm für die gewährten Freiräume sowie die guten Diskussionen. Herrn Univ.-Prof. Jochen Schneider, Ph.D. danke ich sehr für die Schaffung der Voraussetzungen und die Übernahme des Referates an der RWTH Aachen, sowie an seinem großen Interesse an den von mir vorgestellten Ergebnissen und ganz besonders für die Möglichkeit, den Lehrbetrieb an seinem Lehrstuhl unterstützen zu dürfen. Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Hans Jürgen Seifert (TU Bergakademie Freiberg) und Herrn Prof. Dr.-Ing. Rainer Schmid-Fetzer (TU Clausthal) danke ich für die Übernahme der Co-Referate.

An dieser Stelle bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des Forschungszentrums Jülich, die mich während dieser Zeit unterstützt haben. Insbesondere den derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern der Abteilung Thermochemie sei herzlich gedankt. Darüber hinaus bedanke ich mich bei allen Kollegen nationaler und internationaler Institutionen, die im Rahmen gemeinsamer Forschungsprojekte und Kooperationen und durch zahlreiche fruchtbare Diskussionen zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Den Fördermittelgebern danke ich für die finanziellen Unterstützungen.

Ganz besonderer Dank gilt meiner Familie; meiner Frau Susanne für die unermüdliche Unterstützung und ihre Geduld. Meinen Söhnen Konstantin und Benedikt danke ich herzlich für ihr Verständnis, dass ich oft viel zu wenig Zeit für sie habe. Ihnen möchte ich diese Arbeit widmen.

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**
by M. Kloppisch (2008), XII, 188 pages
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT
Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal**
SYNTHESIS REPORT
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**
Results of a bilateral German-Turkish Research Project
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jünger Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahrringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **in Bearbeitung**
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs
Final Report
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**
von M. Müller (2008), 207 Seiten
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**
(2009), ca. 230 Seiten
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**
by J. Toscano (2009), 168 pages
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten
ISBN: 978-3-89336-557-9

30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**
von S. Zügner (2009), 136 Seiten
ISBN: 978-3-89336-558-6
31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),
Getr. Pag.
ISBN: 978-3-89336-532-3
32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-532-3
33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**
by M. Mitri (2009), IV, 128 pages
ISBN: 978-3-89336-567-8
34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohlebefeuelten Kombikraftwerken**
von M. Müller (2009), 155 Seiten
ISBN: 978-3-89336-568-5
35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massensbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten
ISBN: 978-3-89336-569-2
36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**
von M. Ettl (2009), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-570-8
37. **Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule**
von T. Kilper (2009), XVII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-572-2
38. **Generalized detailed balance theory of solar cells**
by T. Kirchartz (2009), IV, 198 pages
ISBN: 978-3-89336-573-9
39. **The Influence of the Dynamic Ergodic Divertor on the Radial Electric Field at the Tokamak TEXTOR**
von J. W. Coenen (2009), xii, 122, XXVI pages
ISBN: 978-3-89336-574-6

40. **Sicherheitstechnik im Wandel Nuklearer Systeme**
von K. Nünighoff (2009), viii, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-578-4
41. **Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen**
von M. Köhl (2009), XVII, 199 Seiten
ISBN: 978-3-89336-580-7
42. **Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung**
von M. Subanovic (2009), 188, VI Seiten
ISBN: 978-3-89336-582-1
43. **Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Permeation Membrane Materials for the Oxyfuel Process**
by A. J. Ellett (2009), 176 pages
ISBN: 978-3-89336-581-4
44. **Korrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metalljodidschmelzen sowie deren Benetzungseigenschaften**
von S. C. Fischer (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-584-5
45. **IEF-3 Report 2009. Basic Research for Applications**
(2009), 217 Seiten
ISBN: 978-3-89336-585-2
46. **Verbundvorhaben ELBASYS (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf) - Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung - Schlussbericht**
von R. Peters, J. Latz, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten
(2009), xi, 202 Seiten
ISBN: 978-3-89336-587-6
47. **Aging of ¹⁴C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility**
by N. D. Jablonowski (2009), IX, 104 pages
ISBN: 978-3-89336-588-3
48. **Entwicklung eines energetischen Sanierungsmodells für den europäischen Wohngebäudesektor unter dem Aspekt der Erstellung von Szenarien für Energie- und CO₂-Einsparpotenziale bis 2030**
von P. Hansen (2009), XXII, 281 Seiten
ISBN: 978-3-89336-590-6

49. **Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme**
von R. Trebbels (2009), iii, 135 Seiten
ISBN: 978-3-89336-591-3
50. **Bruchmechanische Untersuchung von Metall / Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle**
von B. Kuhn (2009), 118 Seiten
ISBN: 978-3-89336-592-0
51. **Wasserstoff-Emissionen und ihre Auswirkungen auf den arktischen Ozonverlust**
Risikoanalyse einer globalen Wasserstoffwirtschaft
von T. Feck (2009), 180 Seiten
ISBN: 978-3-89336-593-7
52. **Development of a new Online Method for Compound Specific Measurements of Organic Aerosols**
by T. Hohaus (2009), 156 pages
ISBN: 978-3-89336-596-8
53. **Entwicklung einer FPGA basierten Ansteuerungselektronik für Justageeinheiten im Michelson Interferometer**
von H. Nöldgen (2009), 121 Seiten
ISBN: 978-3-89336-599-9
54. **Observation – and model – based study of the extratropical UT/LS**
by A. Kunz (2010), xii, 120, xii pages
ISBN: 978-3-89336-603-3
55. **Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)**
von S. K. Karim (2010), VIII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-610-1
56. **Kombination eines Gebäudekondensators mit H₂-Rekombinatorelementen in Leichtwasserreaktoren**
von S. Kelm (2010), vii, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-611-8
57. **Plant Leaf Motion Estimation Using A 5D Affine Optical Flow Model**
by T. Schuchert (2010), X, 143 pages
ISBN: 978-3-89336-613-2
58. **Tracer-tracer relations as a tool for research on polar ozone loss**
by R. Müller (2010), 116 pages
ISBN: 978-3-89336-614-9

59. **Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) to Yangtze River sediments and their components**
by J. Zhang (2010), X, 109 pages
ISBN: 978-3-89336-616-3

60. **Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO₂**
Studie im Auftrag des BMWi
von W. Kuckshinrichs et al. (2010), X, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-617-0

61. **Herstellung und Charakterisierung von sauerstoffionenleitenden Dünnschichtmembranstrukturen**
von M. Betz (2010), XII, 112 Seiten
ISBN: 978-3-89336-618-7

62. **Politiksznarien für den Klimaschutz V – auf dem Weg zum Strukturwandel, Treibhausgas-Emissionsszenarien bis zum Jahr 2030**
hrsg. von P. Hansen, F. Chr. Matthes (2010), 276 Seiten
ISBN: 978-3-89336-619-4

63. **Charakterisierung Biogener Sekundärer Organischer Aerosole mit Statistischen Methoden**
von C. Spindler (2010), iv, 163 Seiten
ISBN: 978-3-89336-622-4

64. **Stabile Algorithmen für die Magnetotomographie an Brennstoffzellen**
von M. Wannert (2010), ix, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-623-1

65. **Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperaturmembranen für CO₂-freie Kraftwerke**
von D. Schlehüser (2010), VII, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-630-9

66. **Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen**
von W. Schafbauer (2010), VI, 164 Seiten
ISBN: 978-3-89336-631-6

67. **Disposal strategy of proton irradiated mercury from high power spallation sources**
by S. Chiriki (2010), xiv, 124 pages
ISBN: 978-3-89336-632-3

68. **Oxides with polyatomic anions considered as new electrolyte materials for solid oxide fuel cells (SOFCs)**
by O. H. Bin Hassan (2010), vii, 121 pages
ISBN: 978-3-89336-633-0

69. **Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse**
von A. Bendzulla (2010), IX, 203 Seiten
ISBN: 978-3-89336-634-7
70. **Satellitengestützte Schwerewellenmessungen in der Atmosphäre und Perspektiven einer zukünftigen ESA Mission (PREMIER)**
von S. Höfer (2010), 81 Seiten
ISBN: 978-3-89336-637-8
71. **Untersuchungen der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope in atmosphärisch relevanten VOC in Simulations- und Feldexperimenten**
von H. Spahn (2010), IV, 210 Seiten
ISBN: 978-3-89336-638-5
72. **Entwicklung und Charakterisierung eines metallischen Substrats für nanostrukturierte keramische Gastrennmembranen**
von K. Brands (2010), vii, 137 Seiten
ISBN: 978-3-89336-640-8
73. **Hybridisierung und Regelung eines mobilen Direktmethanol-Brennstoffzellen-Systems**
von J. Chr. Wilhelm (2010), 220 Seiten
ISBN: 978-3-89336-642-2
74. **Charakterisierung perowskitischer Hochtemperaturmembranen zur Sauerstoffbereitstellung für fossil gefeuerte Kraftwerksprozesse**
von S.A. Möbius (2010) III, 208 Seiten
ISBN: 978-3-89336-643-9
75. **Characterization of natural porous media by NMR and MRI techniques: High and low magnetic field studies for estimation of hydraulic properties**
by L.-R. Stingaciu (2010), 96 pages
ISBN: 978-3-89336-645-3
76. **Hydrological Characterization of a Forest Soil Using Electrical Resistivity Tomography**
by Chr. Oberdörster (2010), XXI, 151 pages
ISBN: 978-3-89336-647-7
77. **Ableitung von atomarem Sauerstoff und Wasserstoff aus Satellitendaten und deren Abhängigkeit vom solaren Zyklus**
von C. Lehmann (2010), 127 Seiten
ISBN: 978-3-89336-649-1

78. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Speeches and Plenary Talks
ed. by D. Stolten, B. Emonts (2010)
ISBN: 978-3-89336-658-3
- 78-1. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 1:
Fuel Cell Basics / Fuel Infrastructures
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 460 pages
ISBN: 978-3-89336-651-4
- 78-2. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 2:
Hydrogen Production Technologies – Part 1
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 400 pages
ISBN: 978-3-89336-652-1
- 78-3. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 3:
Hydrogen Production Technologies – Part 2
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 640 pages
ISBN: 978-3-89336-653-8
- 78-4. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 4:
Storage Systems / Policy Perspectives, Initiatives and Cooperations
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 500 pages
ISBN: 978-3-89336-654-5
- 78-5. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 5:
Strategic Analysis / Safety Issues / Existing and Emerging Markets
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 530 pages
ISBN: 978-3-89336-655-2
- 78-6. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 6:
Stationary Applications / Transportation Applications
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 330 pages
ISBN: 978-3-89336-656-9

78 Set (complete book series)

**18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010
Proceedings**

ed. by D. Stolten, T. Grube, B. Emonts (2010)

ISBN: 978-3-89336-657-6

79. Ultrafast voltex core dynamics investigated by finite-element micromagnetic simulations

by S. Gliga (2010), vi, 144 pages

ISBN: 978-3-89336-660-6

80. Herstellung und Charakterisierung von keramik- und metallgestützten Membranschichten für die CO₂-Abtrennung in fossilen Kraftwerken

von F. Hauler (2010), XVIII, 178 Seiten

ISBN: 978-3-89336-662-0

81. Experiments and numerical studies on transport of sulfadiazine in soil columns

by M. Unold (2010), xvi, 115 pages

ISBN: 978-3-89336-663-7

82. Prompt-Gamma-Neutronen-Aktivierungs-Analyse zur zerstörungsfreien Charakterisierung radioaktiver Abfälle

von J.P.H. Kettler (2010), iv, 205 Seiten

ISBN: 978-3-89336-665-1

83. Transportparameter dünner geträgerter Kathodenschichten der oxidkeramischen Brennstoffzelle

von C. Wedershoven (2010), vi, 137 Seiten

ISBN: 978-3-89336-666-8

84. Charakterisierung der Quellverteilung von Feinstaub und Stickoxiden in ländlichem und städtischem Gebiet

von S. Urban (2010), vi, 211 Seiten

ISBN: 978-3-89336-669-9

85. Optics of Nanostructured Thin-Film Silicon Solar Cells

by C. Haase (2010), 150 pages

ISBN: 978-3-89336-671-2

86. Entwicklung einer Isolationsschicht für einen Leichtbau-SOFC-Stack

von R. Berhane (2010), X, 162 Seiten

ISBN: 978-3-89336-672-9

87. Hydrogen recycling and transport in the helical divertor of TEXTOR

by M. Clever (2010), x, 172 pages

ISBN: 978-3-89336-673-6

88. **Räumlich differenzierte Quantifizierung der N- und P-Einträge in Grundwasser und Oberflächengewässer in Nordrhein-Westfalen unter besonderer Berücksichtigung diffuser landwirtschaftlicher Quellen**
von F. Wendland et. al. (2010), xii, 216 Seiten
ISBN: 978-3-89336-674-3

89. **Oxidationskinetik innovativer Kohlenstoffmaterialien hinsichtlich schwerer Luftfeinbruchstörfälle in HTR's und Graphitentsorgung oder Aufarbeitung**
von B. Schlögl (2010), ix, 117 Seiten
ISBN: 978-3-89336-676-7

90. **Chemische Heißgasreinigung bei Biomassenvergasungsprozessen**
von M. Stemmler (2010), xv, 196 Seiten
ISBN: 978-3-89336-678-1

91. **Untersuchung und Optimierung der Serienverschaltung von Silizium-Dünnschicht-Solarmodulen**
von S. Haas (2010), ii, 202 Seiten
ISBN: 978-3-89336-680-4

92. **Non-invasive monitoring of water and solute fluxes in a cropped soil**
by S. Garré (2010), xxiv, 133 pages
ISBN: 978-3-89336-681-1

93. **Improved hydrogen sorption kinetics in wet ball milled Mg hydrides**
by L. Meng (2011), II, 119 pages
ISBN: 978-3-89336-687-3

94. **Materials for Advanced Power Engineering 2010**
ed. by J. Lecomte-Beckers, Q. Contrepois, T. Beck and B. Kuhn
(2010), 1327 pages
ISBN: 978-3-89336-685-9

95. **2D cross-hole MMR – Survey design and sensitivity analysis for cross-hole applications of the magnetometric resistivity**
by D. Fielitz (2011), xvi, 123 pages
ISBN: 978-3-89336-689-7

96. **Untersuchungen zur Oberflächenspannung von Kohleschlacken unter Vergasungsbedingungen**
von T. Melchior (2011), xvii, 270 Seiten
ISBN: 978-3-89336-690-3

97. **Secondary Organic Aerosols: Chemical Aging, Hygroscopicity, and Cloud Droplet Activation**
by A. Buchholz (2011), xiv, 134 pages
ISBN: 978-3-89336-691-0

98. **Chrom-bezogene Degradation von Festoxid-Brennstoffzellen**
von A. Neumann (2011), xvi, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-692-7

99. **Amorphous and microcrystalline silicon applied in very thin tandem solar cells**
by S. Schicho (2011), XII, 190 pages
ISBN: 978-3-89336-693-4

100. **Sol-gel and nano-suspension electrolyte layers for high performance solid oxide fuel cells**
by F. Han (2011), iv, 131 pages
ISBN: 978-3-89336-694-1

101. **Impact of different vertical transport representations on simulating processes in the tropical tropopause layer (TTL)**
by F. Plöger (2011), vi, 104 pages
ISBN: 978-3-89336-695-8

102. **Untersuchung optischer Nanostrukturen für die Photovoltaik mit Nahfeldmikroskopie**
von T. Beckers (2011), xiii, 128 Seiten
ISBN: 978-3-89336-696-5

103. **Impact of contamination on hydrogenated amorphous silicon thin films & solar cells**
by J. Würdenweber (2011), XIV, 138 pages
ISBN: 978-3-89336-697-2

104. **Water and Organic Nitrate Detection in an AMS: Laboratory Characterization and Application to Ambient Measurements**
by A. Mensah (2011), XI, 111 pages
ISBN: 978-3-89336-698-9

105. **Entwicklung eines neuen Konzepts zur Steuerung der thermischen Ausdehnung von glaskeramischen Verbundwerkstoffen mit angepasster Fließfähigkeit am Beispiel der Hochtemperatur-Brennstoffzelle**
von E. Wanko (2011), xi, 134 Seiten
ISBN: 978-3-89336-705-4

106. **Tomographic reconstruction of atmospheric volumes from infrared limb-imager measurements**
by J. Ungermann (2011), xiv, 153 pages
ISBN: 978-3-89336-708-5

107. **Synthese und Identifizierung von substituierten Mg-Al-Cl Doppelhydroxidverbindungen mit Schwerpunkt IR-Spektroskopie**
von B. Hansen (2011), XII, 121 Seiten
ISBN: 978-3-89336-709-2

108. **Analysis of spatial soil moisture dynamics using wireless sensor networks**
by U. Rosenbaum (2011), xxii, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-710-8
109. **Optimierung von APS-ZrO₂-Wärmedämmschichten durch Variation der Kriechfestigkeit und der Grenzflächenrauigkeit**
von M. E. Schweda (2011), 168 Seiten
ISBN: 978-3-89336-711-5
110. **Sorption of a branched nonylphenol isomer and perfluorooctanoic acid on geosorbents and carbon nanotubes**
by C. Li (2011), X, 102 pages
ISBN: 978-3-89336-716-0
111. **Electron Transport in the Plasma Edge with Rotating Resonant Magnetic Perturbations at the TEXTOR Tokamak**
by H. Stoschus (2011), iv, 113 pages
ISBN: 978-3-89336-718-4
112. **Diffusion and Flow Investigations in Natural Porous Media by Nuclear Magnetic Resonance**
by N. Spindler (2011), viii, 144 pages
ISBN: 978-3-89336-719-1
113. **Entwicklung und Erprobung des Hygrometer for Atmospheric Investigations**
von T. Klostermann (2011), IV, 118 Seiten
ISBN: 978-3-89336-723-8
114. **Application of functional gene arrays for monitoring influences of plant/seasons on bacterial functions and community structures in constructed wetlands (Bitterfeld, Germany)**
by J. Ning (2011), xiv, 157 pages
ISBN: 978-3-89336-724-5
115. **Wasseraustrag aus den Kathodenkanälen von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen**
von A. Schröder (2011), VII, 228 Seiten
ISBN: 978-3-89336-727-6
116. **CITYZEN Climate Impact Studies**
ed. by M. Schultz (2011), 45 pages
ISBN: 978-3-89336-729-0
117. **Software Tools zum interoperablen Austausch und zur Visualisierung von Geodatensätzen über das Internet**
von M. Schultz, M. Decker, S. Lührs (2011), iv, 156 Seiten
ISBN: 978-3-89336-730-6

118. **Optimierung eines Leichtbaudesigns für ein SOFC-Brennstoffzellenstack**
von T. Nguyen-Xuan (2011), III, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-732-0
119. **Institute of Energy and Climate Research IEK-6:
Nuclear Waste Management & Reactor Safety Report 2009/2010
Material Science for Nuclear Waste Management**
ed. by M. Klinkenberg, S. Neumeier, D. Bosbach (2011), 242 pages
ISBN: 978-3-89336-735-1
120. **Fate of the Antibiotic Sulfadiazine in Yangtze River Sediments: Transformation, Sorption and Transport**
by N. Meng (2011), XII, 111 pages
ISBN: 978-3-89336-736-8
121. **Thermodynamische Eigenschaften gasförmiger und kondensierter Verbindungen für Hochtemperaturanwendungen**
von T. Markus (2011), II, 131 Seiten
ISBN: 978-3-89336-728-3



Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 121
ISBN 978-3-89336-728-3

 **JÜLICH**
FORSCHUNGSZENTRUM