

# ***Mechanische und oxidative Eigenschaften eutektischer Nb-Si-Cr - Legierungen***

Zur Erlangung des akademischen Grades  
**Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)**  
der Fakultät für Maschinenbau des  
Karlsruher Instituts für Technologie

genehmigte  
**Dissertation**  
von

Dipl.-Ing. Florian Gang  
geb. am 21.02.1986 in Schönebeck (Elbe)

Tag der mündlichen Prüfung: 28.09.2016  
Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Martin Heilmaier  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Joachim Rösler



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung –  
Nicht kommerziell – Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz  
(CC BY-NC-ND 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>







## ***Eigenständigkeitserklärung***

Ich erkläre hiermit, die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben. Wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen wurden als solche kenntlich gemacht. Die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis wurde beachtet.

Hiermit erkläre ich, dass für mich Promotionsverfahren außerhalb der Fakultät für Maschinenbau des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) weder anhängig sind noch erfolglos abgeschlossen wurden.

Karlsruhe, den 19.07.2016

(Florian Gang)



## ***Danksagung***

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater und Erstgutachter Prof. Dr.-Ing. Martin Heilmaier für die Möglichkeit, dieses interessante Thema bearbeiten zu können. Sein stetes Interesse und die fachlichen Gespräche haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ich bedanke mich für sein Vertrauen und die Möglichkeit, auch meine eigenen Ideen verfolgen zu können.

Ich bedanke mich zudem vielfach bei Prof. Dr. Joachim Rösler für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein Dank geht an die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), die unter den Fördernummern HE1872/19-1 und 19-2 die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Forschung finanziell überhaupt erst ermöglichte.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Angewandte Materialien - Werkstoffkunde (IAM-WK) und insbesondere den Kollegen der Abteilung Physikalische Metallkunde möchte ich meinen Dank aussprechen. Sie haben sowohl durch Ihre fachliche Unterstützung als auch durch das freundliche Arbeitsklima entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ein besonderer Dank gilt dabei Dr.-Ing. Alexander Kauffmann, Dr.-Ing. Christoph Seemüller, Ioannis Sprenger und Ulla Hauf, die stets bei kleinen und größeren Problemen ein offenes Ohr für mich hatten und mir in unzähligen Diskussionen mit ihrem fachlichen und persönlichen Rat neue Impulse gaben.

Bedanken möchte ich mich zudem bei den KIT - Studierenden Evelyn Fauser, Fabia Süß, Martin Saefkow und Saviz Navidi, die im Rahmen ihrer Hiwi-Tätigkeit bzw. ihrer Abschlussarbeiten eine große Unterstützung waren.

Auch wenn mein Dank einer Vielzahl von Kollegen und Freunden am KIT und darüber hinaus gilt, möchte ich mich besonders bei folgenden Personen bedanken:

Dr.-Ing. Alexander Kauffmann und Dr.-Ing. Christoph Seemüller für die Unterstützung bei EBSD-respektive XRD-Messungen.

Daniel Schliephake, Hans Chen und Sascha Seils für die Unterstützung bei der Durchführung von Kriechversuchen, Wärmebehandlungen und O/N - Analysen.

den Mitarbeitern unserer mechanischen Werkstatt für die Fertigung von Proben.

Dr. Martin Palm und Dr. Frank Stein vom Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, für die Durchführung von WDX-Messungen und aufschlussreiche Diskussionen zu ternären Eutektika.

Für Diskussionen fachlicher und privater Natur danke ich zudem Jun.-Prof. Dr.-Ing. Manja Krüger und Georg Hasemann von der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.

Dr.-Ing. Günter Schell, Dr. rer. nat. Claudia Bucharsky und Rainer Müller vom IAM-KWT für ihre Unterstützung beim kaltisostatischen Pressen und der FAST-Methode.

Dr. Thomas Bergfeldt vom IAM-AWP für die Durchführung von ICP-OES - Messungen.

Dr. mont. Dorothée Vinga Szabo vom IAM-WK für die Durchführung von TEM - Untersuchungen sowie Dr. Aaron Kobler vom INT für die Unterstützung bei der Präparation der TEM-Proben.

Volker Zibat vom LEM für REM - Untersuchungen.

Uta Gerhards vom IMVT für WDX-Messungen.

Ein besonderer Dank gilt den Kolleginnen Michaela Nagel, Bianka Konstantin und Adelheid Ohl, die mich nicht nur bei eigenen Experimenten mit ihrem Fachwissen unterstützten, sondern insbesondere während der schwierigen Phase des Zusammenschreibens dieser Dissertation durch ihren unermüdlichen Einsatz in der Betreuung der Metallografie den Rücken freihielten.

Zu guter Letzt gilt meine tiefste Dankbarkeit natürlich meiner Familie, allen voran meiner Mutter Iris und meinen Großeltern Herta und Reinhard, die mich in allen Lebenslagen unterstützt haben, mir immer Rückhalt boten und durch ihre bedingungslose Unterstützung von Kindesbeinen an die Grundlage für meinen bisherigen Lebensweg legten.

## ***Kurzfassung / Abstract***

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Entwicklung neuartiger, eutektischer Hochtemperaturwerkstoffe im System Nb-Si-Cr, der Charakterisierung der mechanischen und oxidativen Eigenschaften sowie deren Beeinflussung durch die Herstellungsverfahren *Lichtbogenschmelzen* und *gerichtete Erstarrung*. Am Gefüge der experimentell bestimmten ternär-eutektischen Zusammensetzung Nb-10,9Si-28,4Cr (in At.%) ist neben dem Nb-Mischkristall und der Lavesphase  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  die Silizidphase  $\text{Nb}_9(\text{Si,Cr})_5$  beteiligt. Diese unterliegt bei ausreichend langer Wärmebehandlung oberhalb 1300 °C einer Festkörperumwandlung, bei der u.a.  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  entsteht. Als vorherrschender Kriechmechanismus für Temperaturen bis 1350 °C und wahre Spannungen bis 250 MPa konnte Versetzungskriechen identifiziert werden. Dies ist auch für die naheutektische Referenzlegierung Nb-8,7Si-33,1Cr der Fall. Gerichtete Erstarrung hat auf Grund fehlender kristallografischer Texturausbildung und vergleichbarer Phasenanteile einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Kriechbeständigkeit der Referenzlegierung. Darüber hinaus werden die Raumtemperaturbruchzähigkeit und das isotherme Oxidationsverhalten beider Legierungszusammensetzungen betrachtet. Die geringere Bruchzähigkeit des ternären Eutektikums lässt sich dabei über die gröbere Gefügemorphologie und den höheren Anteil spröder Silizid- und Lavesphasen erklären. Durch die Bildung des Mischoxids  $\text{CrNbO}_4$  kann die Oxidationsbeständigkeit signifikant erhöht werden.

The present dissertation deals with the development of novel eutectic high temperature materials of the system Nb-Si-Cr and the characterization of their mechanical and oxidative properties. Moreover, the influence of two different manufacturing routes, *arc melting* and *directional solidification*, on the properties is evaluated. Within this work, the ternary eutectic composition is experimentally determined to be Nb-10.9Si-28.4Cr (at.%). The microstructure comprises of Nb solid solution,  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  laves phase and the silicide  $\text{Nb}_9(\text{Si,Cr})_5$ , of which the last-mentioned converts into  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  if heat-treated for a sufficient amount of time at temperatures above 1300 °C. In terms of creep behavior, the predominant mechanism is determined to be dislocation creep for temperatures up to 1350 °C and true stresses up to 250 MPa. This is also the case for the near-eutectic reference alloy Nb-8.7Si-33.1Cr. Directional solidification does not alter the creep behavior of the reference alloy, as similar phase fractions compared to the arc melted state are present and no crystallographic texture could be determined. Furthermore, the room temperature fracture toughness as well as the isothermal oxidation behavior of both compositions are examined. The lower fracture toughness of the eutectic can be explained by higher fractions of brittle silicide and laves phase. Due to the formation of  $\text{CrNbO}_4$ , the oxidation resistance is enhanced significantly.



# ***Inhalt***

Eigenständigkeitserklärung.....	i
Danksagung.....	iii
Kurzfassung / Abstract.....	v
Inhalt.....	vii
Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole.....	xi
Abkürzungen.....	xi
Lateinische Symbole.....	xiii
Griechische Symbole.....	xv
1    Einleitung und Zielstellung.....	1
2    Niobbasis-Legierungen.....	5
2.1    Das System Niob-Silizium.....	5
2.2    Das ternäre System Nb-Si-Cr.....	8
3    Gerichtete Erstarrung.....	13
4    Experimentelles.....	19
4.1    Herstellung von Probenmaterial.....	19
4.1.1    Pulvermetallurgische Route.....	19
4.1.2    Schmelzmetallurgische Route.....	20
4.1.3    Gerichtete Erstarrung im Zonenschmelzprozess.....	21
4.2    Wärmebehandlungen.....	22

4.3	Mikrostrukturelle Charakterisierungsmethoden .....	22
4.3.1	Metallografische Präparation.....	22
4.3.2	Elektronenmikroskopie (inkl. Elektronenstrahlmikroanalytik).....	23
4.3.3	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	23
4.3.4	Röntgendiffraktometrie (XRD).....	24
4.3.5	Elektronenrückstreubeugung (EBSD) .....	24
4.4	Chemische Analytik .....	24
4.5	Thermische Analyse.....	25
4.6	Thermodynamische Berechnungen.....	25
4.7	Ermittlung der mechanischen Eigenschaften.....	26
4.7.1	Kriechverhalten (Druckkriechen).....	26
4.7.2	Bruchzähigkeit .....	27
4.8	Bestimmung des isothermen Oxidationsverhaltens .....	28
5	Ergebnisse und Diskussion .....	29
5.1	Das ternäre Eutektikum des Systems Nb-Si-Cr in der Literatur .....	29
5.2	Bestimmung des ternären Eutektikums im System Nb-Si-Cr .....	33
5.3	Phasenstabilität im System Nb-Si-Cr .....	46
5.4	Gefügeentwicklung während der gerichteten Erstarrung.....	52
5.5	Mechanische Eigenschaften .....	56
5.5.1	Kriechverhalten .....	56
5.5.1.1	Nb-10,9Si-28,4Cr .....	60
5.5.1.2	Nb-8,7Si-33,1Cr .....	68



---

5.5.1.3	Vergleich der Legierungen Nb-10,9Si-28,4Cr und Nb-8,7Si-33,1Cr .....	70
5.5.1.4	Einfluss der gerichteten Erstarrung auf das Kriechverhalten der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr .....	71
5.5.1.5	Diskussion des Kriechverhaltens.....	79
5.5.2	Bruchzähigkeit .....	81
5.5.2.1	Ermittlung der kritischen Bruchzähigkeitswerte $K_{Ic}$ mittels SEVNB-Methode .....	82
5.5.2.2	Diskussion der Bruchzähigkeitswerte .....	86
5.6	Oxidationsverhalten .....	88
5.6.1	Isothermes Oxidationsverhalten .....	90
5.6.2	Diskussion des Oxidationsverhaltens .....	97
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	101
7	Literaturangaben .....	107
8	Abbildungsverzeichnis .....	125
9	Tabellenverzeichnis .....	133
10	Anhang.....	137
11	Bisherige eigene Veröffentlichungen zu Teilen dieser Arbeit .....	145



# ***Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole***

## ***Abkürzungen***

ARC	lichtbogenschmolzen (engl. arc-melted)
ASTM	American Society of the International Association for Testing and Materials
At. %	Atomprozent
BPR	Nebenstromverhältnis (engl. bypass ratio)
BSE	Rückstreuelektronen (engl. backscattered electrons)
CALPHAD	Methode zur Berechnung von Phasendiagrammen (engl. calculation of phase diagrams)
CCD	ladungsgespeichertes Bauteil (engl. charge-coupled device)
CEN / TS	Europäisches Komitee für Standardisierung / Technische Spezifikation
CFK	carbonfaserverstärkter Kunststoff
CMC	Keramikmatrix-Verbundwerkstoff (engl. ceramic matrix composite)
DIN	Deutsche Industrienorm
DS	gerichtet erstarrt (engl. directional solidified)
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry)
EBSD	Elektronenrückstreubeugung (engl. electron backscatter diffraction)
EDX	energie-dispersive Röntgenspektroskopie
EDZ	ebener Dehnungszustand
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
ESZ	ebener Spannungszustand
FIB	fokussierter Ionenstrahl (engl. focused ion beam)
GE	General Electric (Unternehmen)

IAM-KWT	Institut für angewandte Materialien - Keramische Werkstoffe und Technologie
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (engl. inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
IMVT	Institut für Mikroverfahrenstechnik
INT	Institut für Nanotechnologie
IPF	inverse Polfigur (engl. inverse pole figure)
IQ	Bildqualität (engl. image quality)
krz	kubisch raumzentriert
Ma.%	Masseprozent
MASC	Metall-Silizid-Verbundwerkstoff (engl. metal and silicide composite)
Mk	Mischkristall
MPIE	Max-Planck-Institut für Eisenforschung
MRD	Vielfache der zufälligen Verteilung (engl. multiples of random distribution)
n.d.	nicht bestimmbar (engl. not detected)
OPS	Oxid-Polier-Suspension
PBV	Pilling-Bedworth-Verhältnis
PGMs	Metalle der Platingruppe (engl. platinum group metals)
PIP	Ionenpolieren (engl. precision ion polishing)
REM	Rasterelektronenmikroskop
SD	Standardabweichung (engl. standard deviation)
SE	Sekundärelektronen (engl. secondary electrons)
SEVNB	einseitig gekerbter Biegebalken mit V-förmigem Kerb (engl. single edge V-notched beam)

STA	simultane thermische Analyse
TBC	Wärmedämmschicht (engl. thermal barrier coating)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction)
WDX	wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie

### ***Lateinische Symbole***

a	Anrisstiefe	mm
a <sub>0</sub>	Tiefe des Kerbs nach Drahterosion	mm
A, A <sub>C</sub> , A <sub>NH</sub> , A <sub>KGG</sub>	Materialkonstanten	-
A <sub>0</sub>	Ausgangsoberfläche der Probe	mm <sup>2</sup>
B	Probenbreite	mm
C	chemische Zusammensetzung einer Legierung	At.%
C <sub>E</sub>	eutektische Zusammensetzung	At.%
D	Diffusionskoeffizient in der Schmelze	m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup>
D <sub>KG</sub>	Diffusionskoeffizient für Selbstdiffusion entlang der Korngrenze	m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup>
D <sub>V</sub>	Diffusionskoeffizient für Selbstdiffusion durch das Materialvolumen	m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup>
d	Korngröße	µm
dT	Unterkühlung der Schmelze	K
F <sub>r</sub>	Bruchlast	N
G	Temperaturgradient	K / mm
j	Leerstellenstromdichte	m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup>
J <sub>c</sub>	kritisches J-Integral	MPa√m

## Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole

---

k	Boltzmann-Konstante	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
$k_l$	lineare Oxidationskonstante	$mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$
$k_p$	parabolische Oxidationskonstante	$mg^2 \cdot cm^{-4} \cdot h^{-1}$
$K_{Ic}$	kritische Bruchzähigkeit (Modus I)	$MPa\sqrt{m}$
$K_c$	kritische Bruchzähigkeit	$MPa\sqrt{m}$
$K_b$	Bruchzähigkeit der spröden Phase	$MPa\sqrt{m}$
$K_d$	Bruchzähigkeit der duktilen Phase	$MPa\sqrt{m}$
m	Steigung einer Tangente an die Konode	K / At.%
$M_{Ox}$	molare Masse des Oxids	kg / mol
$M_M$	molare Masse des Grundmaterials	kg / mol
n	Kriech- bzw. Spannungsexponent	-
Q	Aktivierungsenergie	kJ / mol
$Q_k$	Aktivierungsenergie für Kriechen	kJ / mol
r	Kerbradius	$\mu m$
R	Bestimmtheitsmaß	-
$R_u$	universelle Gaskonstante	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$S_1$	äußerer Auflagerabstand	mm
$S_2$	innerer Auflagerabstand	mm
t	Zeit	s
T	Temperatur	$^{\circ}C$
$T_m$	Schmelztemperatur	$^{\circ}C$
$T_s$	Solidustemperatur	$^{\circ}C$
v	Erstarrungsgeschwindigkeit	mm / h
$v_M$	Elementarzellenvolumen der (inter-)metallischen Phase	$\text{Å}^3$
$v_{Ox}$	Elementarzellenvolumen der Oxidphase	$\text{Å}^3$

$V_f$	Volumenanteil der spröden Phase	-
$V_{Ox}$	molares Volumen des Oxids	$m^3 \cdot mol^{-1}$
$V_M$	molares Volumen des Grundmaterials	$m^3 \cdot mol^{-1}$
W	Probendicke	mm
x	Anzahl der Metallatome im Oxidmolekül	-
X	Oxidschichtdicke	$\mu m$
Z	Integrationskonstante	-

### ***Griechische Symbole***

$\alpha$	relative Risttiefe	-
$\Delta G$	freie Enthalpie	J
$\Delta m$	Massenänderung	mg
$\Delta T$	Größe des Erstarrungsintervalls	K
$\delta$	Dicke der Korngrenze	nm
$\epsilon$	Dehnung	-
$\epsilon_{pl}$	plastische Dehnung	-
$\epsilon_w$	wahre Dehnung	-
$\dot{\epsilon}$	Dehnrage bzw. Kriechrate	$s^{-1}$
$\dot{\epsilon}_{stationär}$	stationäre Dehnrage	$s^{-1}$
$\rho$	Dichte	$g \cdot cm^{-3}$
$\rho_M$	Dichte des Grundmaterials	$g \cdot cm^{-3}$
$\rho_{Ox}$	Dichte des Oxids	$g \cdot cm^{-3}$
$\rho_{vs}$	Versetzungsdichte	$m^{-2}$
$\eta$	Wirkungsgrad einer Turbine	-
$\kappa$	Wärmeleitfähigkeit	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

## Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole

---

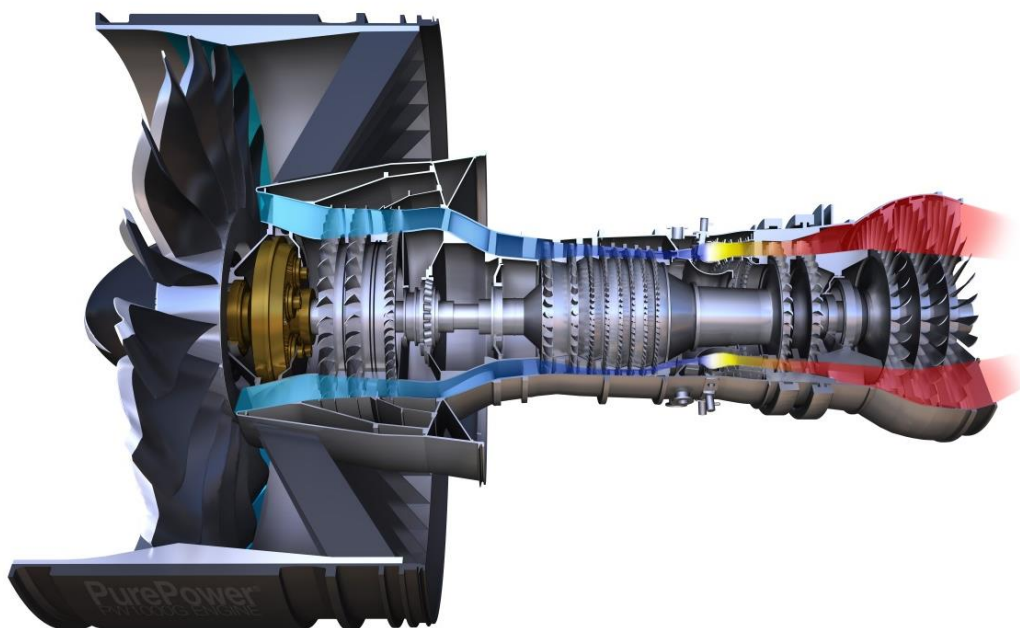
$\lambda$	Wellenlänge eines Röntgenquants	nm
$\sigma$	mechanische Spannung	MPa
$\sigma_c$	kritische Normalspannung	MPa
$\sigma_{ys}$	plastische Fließgrenze	MPa
$\Omega$	Volumen einer Leerstelle	-



# 1 Einleitung und Zielstellung

Die Welt des 21. Jahrhunderts ist vernetzt. Güter, Waren und Personen müssen in ihr immer schneller über weite Entfernungen transportiert werden. In puncto Schnelligkeit nimmt hierbei der internationale Luftverkehr die Schlüsselrolle unter den diversen Verkehrsmitteln ein.

Die Geschichte der Luftfahrt reicht dabei bis in die Anfänge der modernen Zivilisation zurück. Der Durchbruch auf dem Weg zur modernen Luftfahrt gelang den Gebrüdern Wright, die zu Beginn des 19. Jahrhunderts den ersten erfolgreichen Motorflug durchführten. Als Antrieb dienten zunächst ausschließlich Kolbenmotoren. In den 1940er Jahren kam mit den ersten Strahltriebwerken ein völlig neues Antriebskonzept hinzu, welches wesentlich höhere Fluggeschwindigkeiten ermöglichte. Von diesen ersten Jet-Triebwerken ausgehend erfolgte schließlich die Entwicklung moderner Flugtriebwerke, wie sie sich heute im Einsatz befinden. Abbildung 1 zeigt den Querschnitt durch ein solches Triebwerk.



**Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines modernen Flugtriebwerks, aus [1].**

Moderne Triebwerke bestehen prinzipiell aus Fan, Nieder- und Hochdruckverdichter, Brennkammer und Hoch- und Niederdruckturbinen. Der Fan, meist aus Titanlegierungen, Titan mit Wabenkern [2] oder CFK bestehend, saugt die Luft an und leitet sie sowohl in den Verdichter der eigentlichen Turbinen als auch um die Turbinen herum. Das Verhältnis zwischen Luft, die um die Turbinen herum und in diese hinein geleitet wird, wird als Nebenstrom-

verhältnis (engl. bypass ratio, BPR) bezeichnet. Moderne Triebwerke der neusten Generation leiten mit einem BPR = 12 [3] über 90 % der Luft um die Turbine herum, wo sie für einen Großteil des resultierenden Schubs sorgt und gleichzeitig Lärmemission und Treibstoffverbrauch verringert. Die in die Turbine einströmende Luft wird in Nieder- und Hochdruckverdichter komprimiert. Das Verdichtungsverhältnis liegt bei 20 - 46, was bereits in einem Temperaturanstieg auf 300 - 500 °C resultiert [2]. Die verdichtete Luft wird in der Brennkammer mit Kerosin vermischt und verbrannt. Die Verbrennungsgase strömen durch die Hoch- und Niederdruckturbine, expandieren dabei und sorgen somit für weiteren Schub. Die Turbineneinlasstemperatur an der ersten Stufe der Hochdruckturbine überschreitet typisch 1400 °C. Durch Überlagerung enormer Fliehkräfte, resultierend aus Drehzahlen bis 30000 U/min, entsteht ein thermisch-mechanisches Belastungsprofil, dem aktuell nur Nickelbasissuperlegierungen standhalten. Da selbst moderne Nickelbasislegierungen lediglich einen Schmelzpunkt um 1350 °C sowie einen Verlust ihrer Hochtemperaturfestigkeit oberhalb 1150 °C aufweisen [4], sind zusätzliche Maßnahmen zur Reduzierung der Werkstofftemperatur notwendig. Komplexe keramische Wärmedämmschichten (engl. thermal barrier coatings, TBCs) und Kühlsysteme haben sich als nutzbringend erwiesen, führen jedoch zu Ineffizienzverlusten, wie in Abbildung 2 zu sehen ist.

Die Leistung einer Turbine lässt sich prinzipiell auf zwei Wegen beeinflussen. Einerseits kann das Gewicht und damit die dynamisch bewegte Masse reduziert werden, andererseits ist eine Erhöhung des Wirkungsgrades  $\eta$  durch höhere Turbineneinlasstemperaturen denkbar, was in Abbildung 2 verdeutlicht wird. Vor diesem Hintergrund wurden Nickelbasislegierungen seit Beginn der Jet-Ära kontinuierlich weiterentwickelt. Dabei wurden sowohl die Legierungszusammensetzungen modifiziert, bspw. durch die Zugabe von Re und Ru zur Steigerung der Mischkristallhärtung [5, 6], als auch die Herstellungsverfahren optimiert. Erfolgte in der Anfangszeit die Herstellung über Schmiedeprozesse, so wurden später konventionelle Gießverfahren und gerichtete Erstarrung angewandt, bis in den 1980er Jahren einkristalline Legierungen erzeugt werden konnten [7]. Unabhängig aller Bestrebungen führen die physikalischen Grenzen der Auflösung der die Hochtemperaturfestigkeit steigernden  $\gamma$  - Phase bei 1150 °C sowie die relativ niedrige Schmelztemperatur dazu, dass unter Beibehaltung des Materialsystems keine weitere Effizienzsteigerung erfolgen kann. Da diese auf Grund der endlichen Verfügbarkeit fossiler Energieträger jedoch sowohl ökologisch als auch ökonomisch unabdingbar ist, wird seit Ende der 1980er Jahre zunehmend an neuen Materialsystemen als Ersatz der Nickelbasislegierungen geforscht.



Für exemplarische Arbeiten auf dem Gebiet der Molybdänsilizide sei auf die Literaturstellen [8, 21 - 26] verwiesen. Während bereits ternäre Mo-Basislegierungen des Systems Mo-Si-B eine adäquate Kombination aus Bruchzähigkeit, Kriech- und Oxidationswiderstand aufweisen, gestaltet sich dies bei Nb-Basislegierungen schwieriger. Zur Einstellung zufriedenstellender Werkstoffeigenschaften sind hier multinäre Legierungen erforderlich [4, 27 - 34], die auftretenden Mechanismen und Wechselwirkungen der diversen Komponenten jedoch entsprechend komplex. Neben dem Legieren mit verschiedensten Elementen bieten unterschiedliche Herstellungsverfahren die Möglichkeit, durch gezielte Gefügeeinstellung die Eigenschaften vergleichsweise einfacher ternärer Systeme zu optimieren [35].

In der vorliegenden Arbeit soll am ternären System Nb-Si-Cr überprüft werden, wie sich durch unterschiedliche Herstellungsverfahren das Gefüge und damit die mechanischen und oxidativen Eigenschaften gezielt beeinflussen lassen. Hierfür wird exemplarisch der Einfluss der schmelzmetallurgischen Routen *Lichtbogenschmelzen* und *gerichtete Erstarrung* auf den Kriechwiderstand vergleichend betrachtet (Kapitel 5.5.1). Als Modelllegierungen wurden die ternäre-eutektische Zusammensetzung sowie eine naheutektische Legierung gewählt. Da anhand von Literaturwerten das ternäre Eutektikum nicht eindeutig identifiziert werden konnte, wird dieses zunächst im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmt (Kapitel 5.2) und hinsichtlich seiner Phasenentwicklung und -stabilität charakterisiert (Kapitel 5.3). Nachfolgend werden beide Legierungen im Gusszustand in Bezug auf ihre Bruchzähigkeit (Kapitel 5.5.2) und ihr isothermes Oxidationsverhalten (Kapitel 5.6) ausführlich betrachtet, wobei eine Korrelation zwischen Gefügecharakteristika wie Phasenanteil und -größe und den resultierenden Eigenschaften erfolgt.

## 2 Niobbasis-Legierungen

### 2.1 Das System Niob-Silizium

Das Phasendiagramm des Systems Nb-Si ist in Abbildung 3 dargestellt. Im Gleichgewichtszustand weist es sieben stabile Phasen auf. Neben der Schmelze sowie dem Nb-Mischkristall (im Folgenden abgekürzt als „Mk“) (krz) und dem Si-Mk (Diamant-Struktur) treten die vier Silizidphasen  $\text{Nb}_3\text{Si}$  (tetragonal),  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  (tetragonal),  $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  (tetragonal) und  $\text{NbSi}_2$  (hexagonal) auf (Tabelle 1).

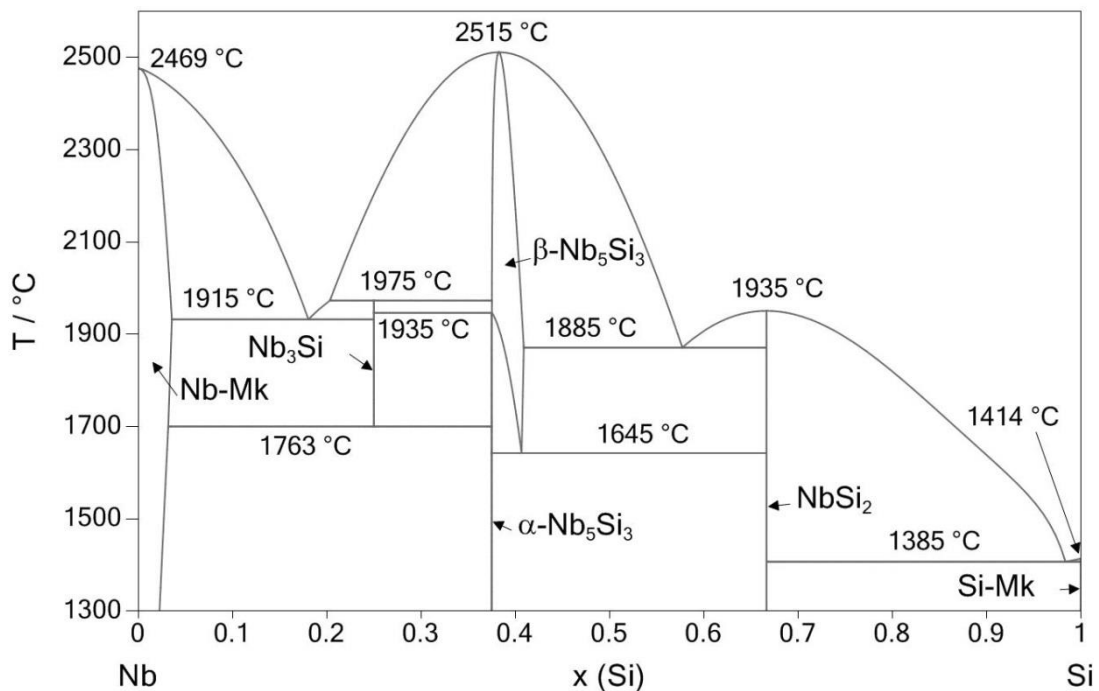


Abbildung 3: Phasendiagramm des Systems Nb-Si nach [36], berechnet mit Pandat.

Reines Nb erstarrt bei 2469 °C, Si hat einen signifikant niedrigeren Schmelzpunkt von lediglich 1414 °C. Das System weist drei Eutektika auf: Nb-Mk/ $\text{Nb}_3\text{Si}$  bei 1915 °C,  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ / $\text{NbSi}_2$  bei 1885 °C und  $\text{NbSi}_2$ /Si-Mk bei 1385 °C. Neben der eutektischen Erstarrung entsteht  $\text{Nb}_3\text{Si}$  zudem durch peritektische Reaktion von Schmelze und  $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  bei 1975 °C.  $\text{Nb}_3\text{Si}$  wiederum unterliegt einem eutektoiden Zerfall in Nb-Mk und  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  bei 1763 °C, welcher jedoch kinetisch stark gehemmt ist und damit sehr langsam abläuft [37, 38]. So berichten Sekido et al, dass bei gerichtet erstarrtem Nb-17,5Si (im folgenden alle Angaben in At.%) selbst nach einer Wärmebehandlung für 500 h bei 1500 °C keine eutektoiden Umwandlung zu erkennen ist. Sie führen dies auf den verringerten Gehalt an Verunreinigungen wie C, O oder N durch das Zonenschmelzen zurück, liefern jedoch keinen Erklärungsansatz für diese Hypothese [39]. Andere Literaturstellen bestätigen ebenfalls den signifikanten Einfluss von Verunreinigungen und Legierungszusätzen auf die Stabilität der  $\text{Nb}_3\text{Si}$ -Phase [40, 41]. Miura et al. [41] gehen am Beispiel von Zr von einer bevorzugten Keimbildung

für  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> und Nb-Mk und einem daraus resultierenden beschleunigten eutektoiden Zerfall aus. Jedoch konnten sie mögliche überlagerte Einflüsse wie beschleunigte Diffusionsvorgänge im Zr-modifizierten Nb<sub>3</sub>Si oder spannungsinduzierte Phasenumwandlungen nicht zweifelsfrei trennen.

Neben der durch den eutektoiden Zerfall entstehenden Tieftemperaturmodifikation  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> existiert bei höheren Temperaturen die Hochtemperaturmodifikation  $\beta$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Für  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> liegt der Stabilitätsbereich zwischen 36,7 und 39,8 At.% Si, bei  $\beta$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> sind es 37,5 bis 40,5 At.%. Darüber hinaus wurde wiederholt von einer metastabilen, hexagonalen Modifikation  $\gamma$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> berichtet [37, 42, 43]. Diese wird durch interstitiell gelösten C [44] sowie die Legierungselemente Hf [45] und Ti [46] stabilisiert. Tabelle 1 fasst die im System vorliegenden Phasen und ihre Eigenschaften zusammen.

**Tabelle 1: Kristallstrukturen und Eigenschaften der im System Nb-Si vorhandenen Phasen. Soweit nicht anders angegeben, stammen alle Daten aus [43].**

	Nb	Nb <sub>3</sub> Si	$\alpha$ -Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	$\beta$ -Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	$\gamma$ -Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	NbSi <sub>2</sub>	Si
<b>Temperaturbereich</b>	< 2467	1763~ 1975	≤ 1935	≥ 1935	meta- stabil	≤ 1935	< 1414
<b>Pearson-Symbol /</b>	cI2 /	tP32 /	tI32 /	tI32 /	hP16 /	hP9 /	cF8 /
<b>Raumgruppe</b>	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>	P4 <sub>2</sub> /n	I4/mcm	I4/mcm	P6 <sub>3</sub> /mcm	P6 <sub>2</sub> 22	<i>Fd<math>\bar{3}m</math></i>
<b>Prototyp</b>	W	Ti <sub>3</sub> P	Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	CrSi <sub>2</sub>	C
<b>Gitterparameter</b>							
<b>a / Å</b>	3,3067	10,224	6,571	10,040	7,52	4,81	5,4309
<b>c / Å</b>	3,3067	5,189	11,889	5,081	5,23	6,61	5,4309
<b><math>\gamma</math> / °</b>	90	90	90	90	90	120	90

Auf Grund ihres starken kovalenten Bindungscharakters [47] besitzen Silizidphasen sehr niedrige Bruchzähigkeiten (bspw. für Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>:  $K_{Ic} = 2 \text{ MPa}\sqrt{m}$  [48]), jedoch herausragendes Kriechverhalten [49]. Reines Nb hingegen weist sehr hohe Bruchzähigkeitswerte auf ( $K_{Ic} = 90 - 120 \text{ MPa}\sqrt{m}$  [50]), besitzt jedoch keinen nennenswerten Kriechwiderstand [51]. Eine Kombination dieser Phasen führt indes zu einem Verbundwerkstoff, der die vorteilhaften Eigenschaften der Einzelphasen vereinen kann [39, 52]. Entsprechend werden nur Verbundwerkstoffe unter Beteiligung von Nb-Mk und Silizidphase für eine mögliche Anwendung in Betracht gezogen. Der technisch relevante Bereich des Systems Nb-Si beschränkt sich daher auf die Nb-reiche Seite mit Si-Gehalten < 36,7 At.%. Auf Grund ihrer bei der Umwandlung entstehenden lamellaren Gefügemorphologie kommt der eutektischen Legierungszusammensetzung Nb-18Si dabei besondere Bedeutung zu, da sie die beschriebenen Eigenschaften eines Verbundwerkstoffs aufweist.

Dieser durch Phasenumwandlung entstehende „in-situ Verbundwerkstoff“ besitzt intrinsische thermodynamische Stabilität [53].

Die Phasenstabilität im System Nb-Si kann maßgeblich durch die Zugabe von Legierungselementen beeinflusst werden. Dabei wirken B [54] und Mo [55] stabilisierend auf  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Sn [56] stabilisiert  $\beta$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, C [55] und Hf [57] führen zur Stabilisierung des metastabilen  $\gamma$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Al beschleunigt den eutektoiden Zerfall von Nb<sub>3</sub>Si [58] während Ta wiederum Nb<sub>3</sub>Si stabilisiert [55]. Für Ti gibt es in der Literatur widersprüchliche Aussagen zum Einfluss auf die Phasenstabilität. So wurde in Arbeiten der Arbeitsgruppe um Tsakirooulos [54, 56, 58] und von Bewlay et al. [59] über eine Stabilisierung von Nb<sub>3</sub>Si bis auf Raumtemperatur berichtet, während Sekido et al. [39] eine Beschleunigung des eutektoiden Zerfalls feststellten. Da die Silizidphase Nb<sub>3</sub>Si eine geringere Kriechbeständigkeit als Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> aufweist [60], ist die Beschleunigung des sehr langsam ablaufenden eutektoiden Zerfalls bzw. die Stabilisierung von Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> erstrebenswert. Der Ti-Gehalt sollte jedoch auf < 25 At.% limitiert werden, da bei höheren Gehalten durch die Bildung von Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> eine Verringerung der Kriechbeständigkeit zu erwarten ist [54, 61].

Durch die Beeinflussung der Phasenstabilität und Modifikation der Phasenzusammensetzung, bspw. durch Mischkristallbildung, verändern Legierungszusätze die resultierenden Materialeigenschaften. Dies wird nachfolgend für die wichtigsten Elemente einzeln aufgeführt. Für eine detaillierte Beschreibung der vorherrschenden Mechanismen sei an dieser Stelle auf die jeweils angegebene Literatur verwiesen.

**Titan (Ti)** ist oberhalb seiner allotropen Umwandlungstemperatur von 882 °C komplett mit Nb mischbar, besitzt jedoch auch bei niedrigeren Temperaturen eine hohe Löslichkeit im Nb-Mk. Bezüglich der Materialeigenschaften wird für Ti eine Verbesserung der Bruchzähigkeit [27] und eine Erhöhung des Oxidationswiderstandes [62] bei gleichzeitiger Dichteverringeringung [54] festgestellt.

**Chrom (Cr)** erhöht ab Gehalten > 5 At.% durch die Bildung der Lavesphase Cr<sub>2</sub>Nb die Oxidationsbeständigkeit signifikant [29, 30, 63]. Die Raumtemperaturfestigkeit wird durch Mischkristallhärtung erhöht [31], die Bruchzähigkeit und Duktilität sowie die Hochtemperaturfestigkeit werden jedoch durch die Bildung von Cr<sub>2</sub>Nb verringert [31, 64].

**Aluminium (Al)** erhöht wie Ti und Cr die Oxidationsbeständigkeit von Niobsilizid-Legierungen durch die Bildung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, insbesondere im Pesting-Bereich. Hierzu sind jedoch Al-Gehalte > 10 At.% erforderlich [27, 62, 65, 66].

**Hafnium (Hf)** dient insbesondere als Sauerstoffgetter durch die Bildung von  $\text{HfO}_2$  [55]. Auf Grund der hohen Sauerstofflöslichkeit von Nb ( $\approx 7$  At.% bei  $1085$  °C [67]) und der damit verbundenen Versprödung [68] ist dies von herausragendem Interesse. Wird  $\text{O}_2$  in Form von  $\text{HfO}_2$  gebunden, wird die Versprödung entsprechend reduziert.

**Molybdän (Mo)** besitzt eine gute Löslichkeit im Nb-Mk und erhöht hier die Bruchzähigkeit und plastische Verformbarkeit bei Raumtemperatur. Zudem führt es durch Erhöhung der Schmelztemperatur zur Verbesserung der Kriechbeständigkeit [55, 57]. Geng et al. berichten jedoch von einer Verringerung der Oxidationsbeständigkeit durch Molybdän [57, 62, 66].

**Zinn (Sn)** verbessert die Oxidationsbeständigkeit signifikant und verringert insbesondere das Pesting, also die katastrophale Oxidation im mittleren Temperaturbereich. Zudem beschleunigt es bei Anwesenheit von Cr die Bildung der C14-Lavesphase  $(\text{Cr,Si})_2\text{Nb}$  und stabilisiert diese bis  $1300$  °C [27, 65]. Auch für **Tantal (Ta)** [55], **Germanium (Ge)** und **Bor (B)** [62], wird ein positiver Einfluss auf die Oxidationsbeständigkeit berichtet.

Um die Vorteile von in-situ Verbundwerkstoffen und ternären Legierungszusätzen zu kombinieren, scheint die Betrachtung ternärer Eutektika vielversprechend. Ausgehend vom binären Eutektikum in Nb-Si in Abbildung 3, welches bereits hinreichend gute Kriechbeständigkeit und Bruchzähigkeit kombiniert, scheint eine dritte Phase erstrebenswert, die die mangelhafte Oxidationsbeständigkeit verbessert. In den zuvor betrachteten ternären Systemen Nb-Si-X besitzt lediglich das System Nb-Si-Cr ein ternäres Eutektikum. Aus diesem Grund soll dieses Legierungssystem nachfolgend ausführlich betrachtet werden.

## ***2.2 Das ternäre System Nb-Si-Cr***

Das ternäre System Nb-Si-Cr wurde erstmalig in den 1960er Jahren von Goldschmidt et al. untersucht [69]. Der in dieser Arbeit veröffentlichte isotherme Schnitt bei  $1000$  °C (siehe Abbildung 62 im Anhang) stellt neben 11 aus den binären Randsystemen stammenden Phasen fünf ternäre Phasen dar. In dem für die vorliegende Arbeit relevanten Nb-reichen Bereich liegen die Phasen Nb-Mk,  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  in hexagonaler ( $\rho$ -Phase,  $hP12$ ,  $P6_3/mmc$ ) und kubischer ( $\gamma$ -Phase,  $cF24$ ,  $Fd\bar{3}m$ ) Modifikation (kristallografische Daten aus [70]) und  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  vor. Zudem wird von einer metastabilen Phase  $\text{Nb}_4\text{Si}$  berichtet, bei der es sich nachfolgenden Untersuchungen von Deardorff et al. zufolge jedoch um durch Verunreinigungen modifiziertes und stabilisiertes  $\text{Nb}_3\text{Si}$  handelt [71]. Vergleicht man zudem das binäre Randsystem Nb-Si (Abbildung 62 im Anhang) mit dem von Schlesinger et al. veröffentlichten Phasendiagramm Nb-Si (siehe Abbildung 3, S. 5), so fällt eine wesentlich höhere



Si-Löslichkeit (ca. 4 At.%) im Nb-Mk sowie ein stark aufgeweiteter Stabilitätsbereich von  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  in der Arbeit von Goldschmidt et al. auf. Die Vermutung liegt nahe, dass die von Goldschmidt et al. untersuchten Gefüge zusätzlich zu einem hohen Verunreinigungsgehalt nicht vollends im thermodynamischen Gleichgewicht waren. Dies wurde in der Arbeit von Zhao et al. in 2003 bestätigt [72]. Der von Zhao et al. korrigierte isotherme Schnitt bei 1000 °C ist ebenfalls im Anhang (Abbildung 63) zu finden. Zhao et al. korrigierten die Zahl der Phasen im System auf 14, wobei im relevanten Bereich die ternäre Phase CrNbSi (hexagonal, hP9, P62m) hinzukam, während die Präsenz von Nb<sub>4</sub>Si bzw. Nb<sub>3</sub>Si nicht mehr festgestellt wurde. Die Stabilitätsbereiche und Löslichkeiten im binären Randsystem Nb-Si stehen in guter Übereinstimmung mit den Daten von Schlesinger et al.

In den Jahren 2005 - 2007 kam es im Rahmen der thermodynamischen Simulation des ternären Phasendiagramms Nb-Si-Cr mittels CALPHAD-Methode (engl. calculation of phase diagrams) zur erneuten experimentellen Überprüfung des System. Die Ergebnisse von Shao [73], Geng et al. [74] und Bewlay et al. [75] sind in guter Übereinstimmung untereinander, exemplarisch ist der berechnete isotherme Schnitt nach Shao in Abbildung 4 dargestellt. Die größte Abweichung gegenüber den Ergebnissen von Zhao (siehe Abbildung 63 im Anhang) besteht in der Art des Dreiphasengebiets unter Beteiligung des Nb-Mk. Während nach Zhao Nb-Mk, CrNbSi und  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  ein Dreiphasengebiet bilden, besteht dieses nach Geng et al. [74], Shao [73] und Bewlay et al. [75] aus den Phasen Nb-Mk, der hexagonalen Lavesphase Cr<sub>2</sub>Nb und  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ . Die Abweichung wird von Shao mit den unterschiedlichen Herstellungsmethoden der Proben begründet. Während in allen anderen Arbeiten lichtbogenschmolzene Legierungen untersucht wurde, verwendeten Zhao et al. Diffusionspaare der reinen Elemente. Durch kinetisch gehemmte Keimbildung während der Festkörperumwandlung, wie sie bspw. für die Lavesphase bekannt ist, kann es jedoch zum Ausbleiben der Bildung bestimmter Phasen kommen [76]. Daher ist nach Shao die Untersuchung schmelzmetallurgisch erzeugter Proben nach anschließender Gleichgewichtseinstellung durch Wärmebehandlung zu bevorzugen [73].

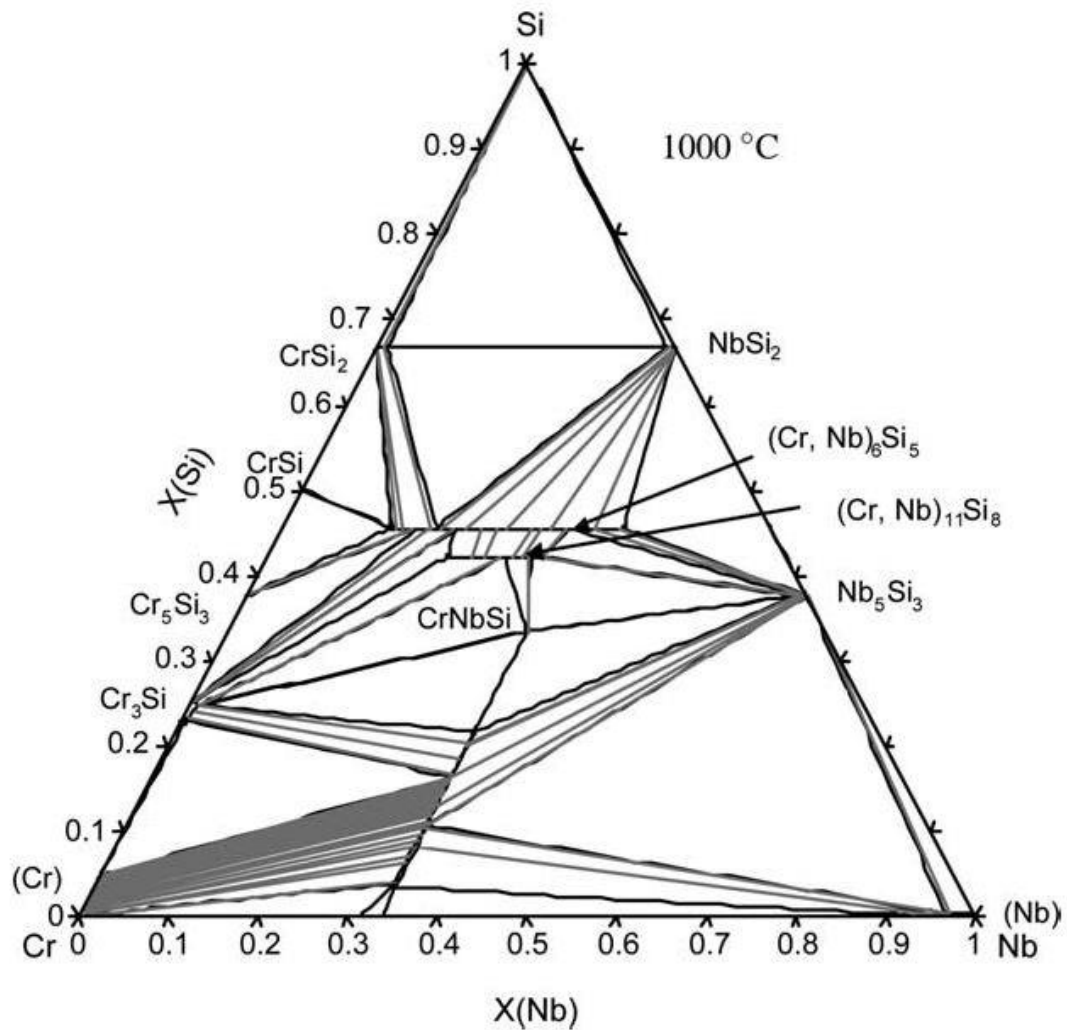
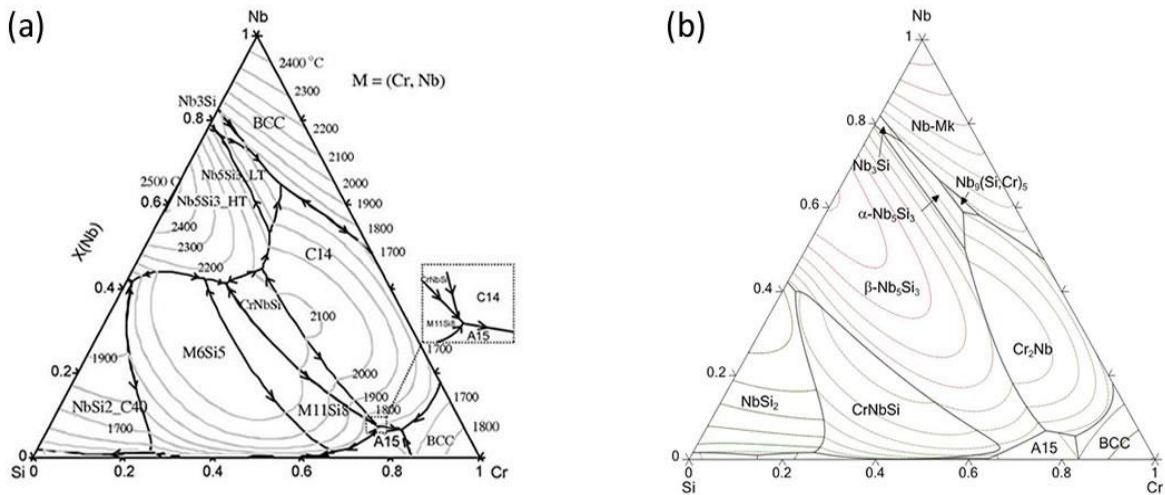


Abbildung 4: Isothermer Schnitt des Systems Cr-Nb-Si bei 1000 °C nach Shao [73].

Allen bisherigen Untersuchungen zur Phasenstabilität in Nb-Si-Cr ist jedoch gemein, dass Si einen stabilisierenden Effekt auf die hexagonale C14-Hochtemperaturmodifikation der Phase  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  zu niedrigeren Temperaturen (mind. 1000 °C [74]) hat. In Anlehnung an  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  wird die kubische Niedrigtemperaturmodifikation als  $\alpha\text{-Cr}_2\text{Nb}$  und die hexagonale Hochtemperaturmodifikation als  $\beta\text{-Cr}_2\text{Nb}$  bezeichnet.

Zur Ermittlung des ternären Eutektikums ist die Kenntnis der Liquidusprojektion unabdingbar. In der Literatur sind hierzu eine berechnete Variante nach Shao [73] und eine in Teilen experimentell überprüfte Variante nach Bewlay et al. [77] veröffentlicht (Abbildung 5).



**Abbildung 5: Liquidusprojektionen des Systems Nb-Si-Cr nach (a) Shao [73] und (b) Bewlay et al. [77] (berechnet mit Pandat).**

Beide Liquidusprojektionen zeigen partiell gute Übereinstimmung, weichen jedoch bei den Angaben zu chemischer Zusammensetzung und beteiligten Phasen des ternären Eutektikums signifikant voneinander ab. Dieser Sachverhalt soll in Kapitel 5.1 ausführlich betrachtet werden.

Neben dem Verständnis der Wirkungsweise der einzelnen Legierungselemente in den ternären Systemen Nb-Si-X beschäftigten sich mehrere internationale Arbeitsgruppen mit der Kombination der unterschiedlichen Legierungselemente. Es wurde versucht, die beschriebenen vorteilhaften Einflüsse zu verstärken, während nachteilige Eigenschaften minimiert und im besten Fall beseitigt werden sollten. Von General Electric (GE) wurde bspw. die erste hinsichtlich ihrer mechanischen und oxidativen Eigenschaften optimierte MASC- Legierung (engl. metal and silicide composite) der Zusammensetzung Nb-16Si-25Ti-2Al-2Cr-8Hf entwickelt. Entsprechende Veröffentlichungen geben einen Überblick über die Aktivitäten [4, 59, 78]. Die Gruppe um Tsakiroopoulos et al., aus welcher auch ein Großteil der zuvor zitierten Arbeiten zum Einfluss der einzelnen Legierungselemente stammt, zeigt in aktuellen Arbeiten [79 - 82] Synergien der Kombination verschiedenster Elemente auf. Ein Mechanismenverständnis gestaltet sich auf Grund der Komplexität der Legierungen jedoch als schwierig bzw. ist herausfordernd.



### ***3 Gerichtete Erstarrung***

Neben der Legierungsentwicklung wurde im Rahmen der Forschungsaktivitäten auch die Entwicklung geeigneter Herstellungsmethoden für Niobsilizid-Legierungen vorangetrieben. So beschäftigte sich bspw. in den letzten Jahren ein europäisches Konsortium bestehend aus Universitäten, Forschungseinrichtungen und Industriepartnern im Rahmen des Projektes „HYSOP“ mit der Anwendbarkeit pulvermetallurgischer Prozesse zur Herstellung endkonturnaher Turbinenbauteile im industriellen Maßstab auf Basis einer modifizierten MASC-Legierung der Zusammensetzung Nb-20Si-23Ti-6Al-3Cr-4Hf. Eine Auswahl der Ergebnisse ist in [83, 84] zu finden. Hauptmanko in diesen Arbeiten ist die inadäquate Kriechbeständigkeit, die sich auf Grund der geringen Korngröße der Legierungen einstellt. Zudem führten aus der pulvermetallurgischen Prozess stammende Verunreinigungen in Form von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff zu einer ausgeprägten Versprödung des Materials [42]. Eine Möglichkeit insbesondere die Versprödung des Materials zu vermeiden, liegt in der alternativen Herstellungsrouten des Lichtbogenschmelzens, da hier der Verunreinigungsgehalt wesentlich geringer ausfällt [85, 86]. Darüber hinaus lässt sich das Kriechverhalten durch Gefügemodifikation beeinflussen. Neben der Korn- bzw. Phasengröße kommt insbesondere den Korn- und Phasengrenzen eine besondere Bedeutung zu. So tritt Kriechschädigung und -versagen durch Poren- und Rissbildung unter Zugbelastung an den in Normalenrichtung der Belastung orientierten Korn- bzw. Phasengrenzen auf. Daher ist es erstrebenswert, den Anteil dieser transversalen Korngrenzen zu minimieren bzw. sie im besten Fall gänzlich zu eliminieren. Dies ist durch Ausrichtung der Mikrostruktur mittels gerichteter Erstarrung möglich [87] und soll am Beispiel der Nickelbasis-Superlegierung MAR-M200 veranschaulicht werden. Abbildung 6, entnommen aus der Veröffentlichung von Versnyder und Shank [88], zeigt Kriechkurven dieser Legierung im Gusszustand (ohne zusätzliche Kennzeichnung), im gerichtet erstarrten Zustand (engl. directional solidified, Zusatz „DS“) sowie in einkristalliner Form (engl. single crystal), wobei hier die bevorzugt wachsende <100>-Richtung parallel zur Belastungsrichtung orientiert ist. Die dargestellten wärmebehandelten Zustände (engl. heat treated), welche einer definierten Ausscheidungsbildung zur Optimierung der Kriecheigenschaften unterzogen wurden, sollen an dieser Stelle nicht Gegenstand der Betrachtung sein. Es bestätigt sich die Hypothese, dass allein durch gerichtete Erstarrung und den damit einhergehenden verringerten Anteil transversaler Korngrenzen die Belastungszeit bis zum Kriechbruch signifikant verlängert werden kann. Eine weitere Erhöhung der Kriechstandzeit ist zudem durch Eliminierung transversaler Korngrenzen im einkristallinen Zustand möglich.

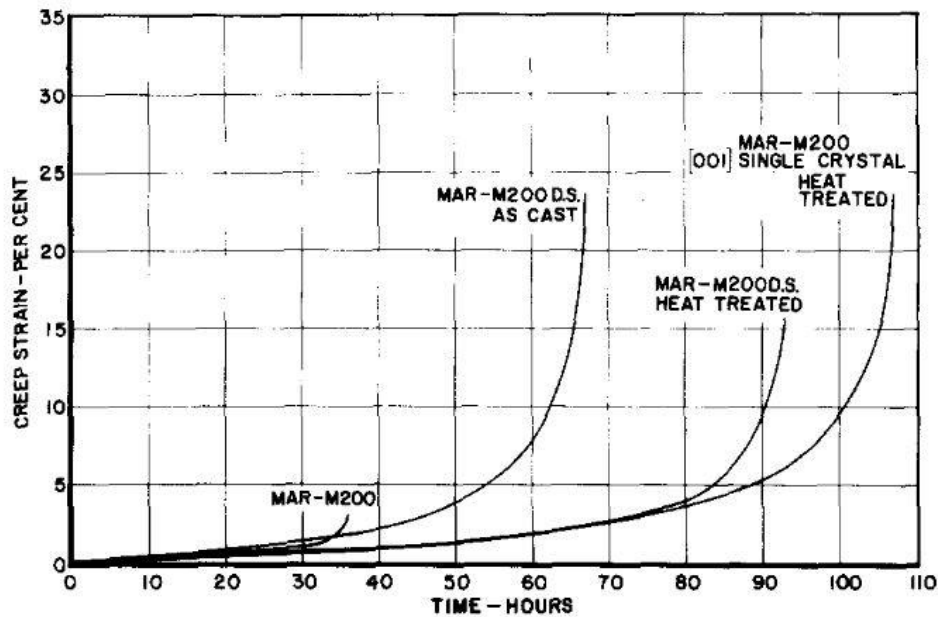
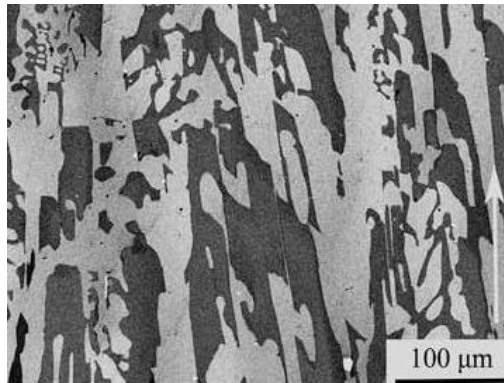


Abbildung 6: Darstellung der Kriechdehnung über der Zeit für die Nickelbasis-Superlegierung MAR-M200 in unterschiedlichen Herstellungs- und Wärmebehandlungszuständen. Für die Wärmebehandlungsparameter wird auf die der Abbildung zu Grund liegende Veröffentlichung verwiesen [88].

Während die gerichtete Erstarrung zur Erhöhung der Kriechbeständigkeit von Konstruktionswerkstoffen erst seit den 1960er Jahren auf Nickelbasis-Superlegierungen angewandt wurde [89, 90], erfolgten erste grundlegende Erstarrungsversuche an Eutektika bereits in den 1930er Jahren [91]. Die Übertragung der gerichteten Erstarrung als mögliches Herstellungsverfahren für intermetallische Phasen und Verbundwerkstoffe wurde jedoch zunehmend erst ab Beginn der 1980er Jahre dokumentiert, einen Überblick geben [92, 93]. So wurde beispielsweise an Mo-faserverstärktem quasi-eutektischen NiAl gezeigt, dass die erhöhte Kriechbeständigkeit auf das Fehlen transversaler Korn-/Phasengrenzen sowie die hohe Anzahl an longitudinalen Phasengrenzflächen zurückzuführen ist [94 bis 96]. Auf dem Gebiet der Niobsilizide wurde gerichtete Erstarrung bisher hauptsächlich an multinären, nicht-eutektischen Legierungszusammensetzungen durchgeführt [35, 97 - 100], auf Grund der Primärkristallisation einzelner Komponenten konnte jedoch meist nur eine ungenügende Ausrichtung des Gefüges senkrecht zur Erstarrungsfront sowie eine beschränkte Phasenkontinuität berichtet werden. Ein Beispiel hierfür ist aus Abbildung 7 zu entnehmen.



**Abbildung 7: Gerichtet erstarrtes Gefüge der Legierung Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al-3Ta-2Hf-0,1Ho. Die Erstarrungsrichtung ist mit einem Pfeil gekennzeichnet; aus [99].**

Im Gegensatz zu nicht-eutektischen Legierungen kann bei Anwendung der gerichteten Erstarrung auf eutektische Legierungszusammensetzungen eine kontinuierliche und wesentlich besser ausgerichtete fein-lamellare Mikrostruktur erreicht werden. Dies lässt sich mit der gleichzeitigen Erstarrung der beteiligten Phasen erklären, sofern diese ähnliche Schmelzentropien besitzen und damit gekoppelt wachsen [91]. Dies wurde beispielhaft von Bewlay und Jackson für das Eutektikum Nb-Mk /  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  gezeigt [101]. Auch das binäre Eutektikum im System Nb-Si wurde bereits erfolgreich gerichtet erstarrt [102, 103], die Orientierungsbeziehungen zwischen den beiden Phasen sind in [104] zu finden, der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften wurde exemplarisch von Sekido et al. [39] untersucht. Für eutektische Molybdänsilizide zeigten Hasemann et al. ebenfalls einen positiven Einfluss der gerichteten Erstarrung auf die Kriechbeständigkeit auf [24].

Prinzipiell wird die Gefügeentwicklung während der gerichteten Erstarrung durch die Form der Erstarrungsfront beeinflusst, welche hauptsächlich von zwei Faktoren abhängt – der Erstarrungsgeschwindigkeit  $v$  und dem Temperaturgradienten  $G$ . Während der Temperaturgradient hauptsächlich eine anlagenspezifische Größe ist, kann die Erstarrungsgeschwindigkeit direkt im Prozess beeinflusst werden. Dabei führt sowohl eine sinkende Erstarrungsgeschwindigkeit als auch ein steigender Temperaturgradient zu einer Änderung der Morphologie des entstehenden Gefüges, wie in Abbildung 8 dargestellt ist. Diese verändert sich mit sinkender Erstarrungsgeschwindigkeit bzw. steigendem Temperaturgradienten von äquiaxialem über kolumnares Gefüge bis zur Einstellung einkristalliner oder volllamellarer/faserförmiger Morphologien, wobei letztere aus einer vollständig planaren Erstarrungsfront resultieren. Damit eine planare Erstarrungsfront aufrechterhalten wird, muss das Stabilitätskriterium

$$G/v > \Delta T/D \quad (1)$$

eingehalten werden [91, S.174]. Entsprechend muss der Quotient aus Temperaturgradient  $G$  und Erstarrungsgeschwindigkeit  $v$  größer sein, als jener aus der Größe des Erstarrungsintervalls  $\Delta T$  (Differenz aus Liquidus- und Solidustemperatur) und dem Diffusionskoeffizienten in der Schmelze  $D$ . Wird der Diffusionskoeffizient  $D$  in der Schmelze als konstant angesehen, ein typischer Wert liegt bei  $D = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [105], so spielt das Erstarrungsintervall  $\Delta T$  eine entscheidende Rolle. Dieses ist abhängig von der Legierungszusammensetzung und sollte möglichst klein sein, um den resultierenden Quotienten ebenfalls gering zu halten. Aus dieser Überlegung lässt sich der entscheidende Vorteil eutektischer Legierungen ableiten, da bei diesen am eutektischen Punkt Liquidus- und Solidustemperatur übereinstimmen, woraus  $\Delta T = 0$  resultiert. Entsprechend wird auch der Quotient Null, sodass unabhängig von  $G$  und  $v$  immer eine planare Erstarrungsfront resultiert. Da jedoch in dieser Betrachtung Grenzflächenenergien und die Erstarrungskinetik vernachlässigt werden, kann sie nur als erste Näherung gesehen werden [91, S.174].

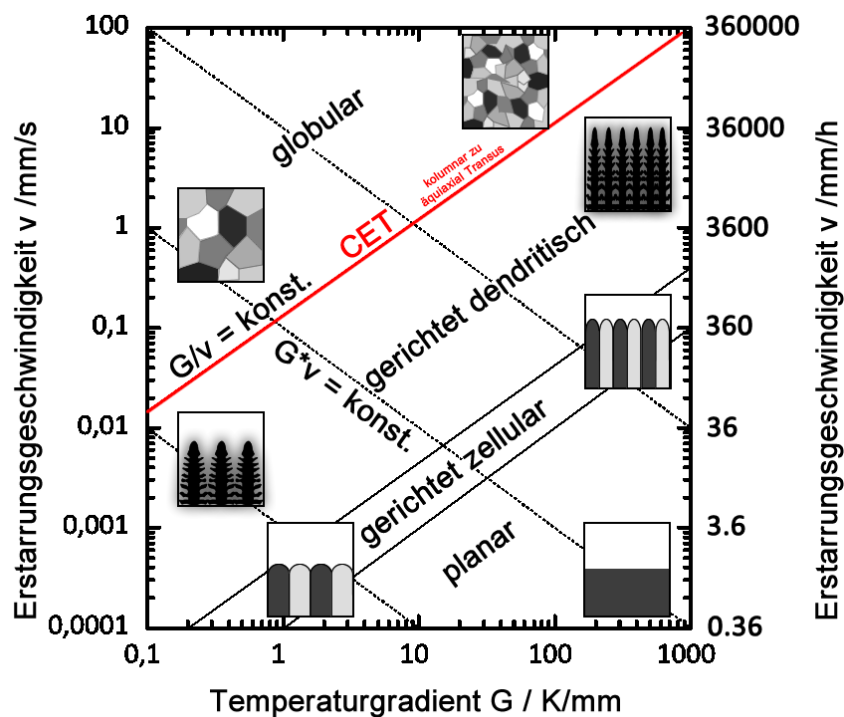


Abbildung 8: Einflussfaktoren auf Erstarrungsfront und resultierende Gefügemorphologie; nach [106].

Zusätzlich zu diesen Einflussfaktoren spielt die Konvektion in der Schmelze und vor der Erstarrungsfront eine entscheidende Rolle. Erhöhte Konvektion in der Schmelzzone führt dabei zu einer verbesserten chemischen und thermischen Homogenisierung [91]. Turbulente Strömungsverhältnisse können wiederum zur Destabilisierung der Erstarrungsfront und zum Abreißen der kontinuierlichen Phasenausbildung führen.



Zur Durchführung der gerichteten Erstarrung sind verschiedenste Methoden bekannt, die sich nach unterschiedlichen Kriterien wie beispielsweise Kontinuität des Prozesses, Verwendung eines Tiegels, Bewegung der Probe oder Veränderung der Heizleistung und Lage der Erstarrungsfront (horizontal oder vertikal) unterteilen lassen. Eine umfangreiche Aufstellung der Methoden ist der Literatur zu entnehmen [91, 107].

Für Niobsilizide wird auf Grund Ihrer hohen Reaktivität mit sämtlichen verfügbaren Tiegelmaterialien nahezu ausschließlich das tiegellose Zonenschmelzen angewandt. Für die Beschreibung des Verfahrens sei auf Kapitel 4.1.3 verwiesen. Die Energieeinbringung in die Schmelzzone erfolgt dabei entweder induktiv, optisch mittels fokussierter Xenonlampen oder mittels Laser- oder Elektronenstrahl. Chang et al. berichteten zudem 1992 auch über die Anwendung des Czochralski-Verfahrens, also des Ziehens des Kristalls aus einem Tiegel. Dabei kam ein wassergekühlter Kupfertiegel zum Einsatz [93].



## 4 Experimentelles

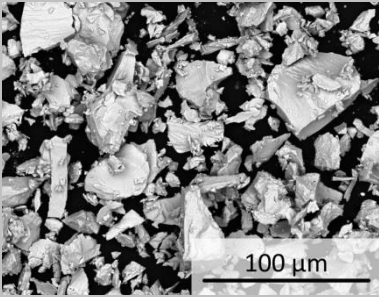
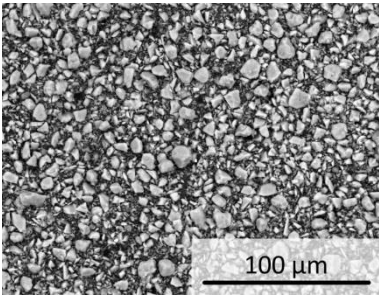
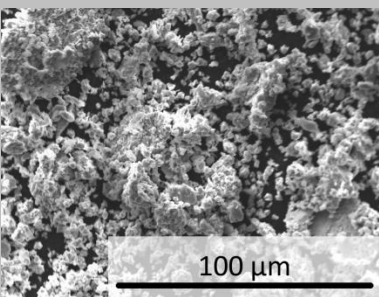
### 4.1 Herstellung von Probenmaterial

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Prozessrouten zur Herstellung von Probenmaterial gewählt, die im Folgenden beschrieben werden.

#### 4.1.1 Pulvermetallurgische Route

Zur Herstellung von Stabmaterial für die gerichtete Erstarrung wurden pulvermetallurgische Routen verwendet. Als Ausgangsmaterialien dienten elementare Metallpulver. Die jeweiligen Charakteristika der Ausgangspulver sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Übersicht der verwendeten elementaren Ausgangspulver.

Element	Aufnahme der Partikelmorphologie	Partikelgröße / $\mu\text{m}$	Reinheit / Ma.%	O <sub>2</sub> -Anteil / At.%	N <sub>2</sub> -Anteil / At.%
Niob		< 45	99,8	2,2231	0,2185
Silizium		1 - 20	99,9985	0,5254	n.d.
Chrom		< 10	99,2	2,3656	0,0742

Das Nb-Pulver weist die größte durchschnittliche Partikelgröße auf, Cr- und Si-Pulver sind wesentlich feiner und agglomerieren dadurch stark. Auffällig für alle drei Ausgangspulver ist der hohe Sauerstoffgehalt, welcher aus Adsorption an der Partikeloberfläche resultiert.

Zur Herstellung der gewünschten Legierungszusammensetzungen wurden elementare Ausgangspulver für 24 h unter Ar-Atmosphäre in einer Planetenkugelmühle Retsch PM400 bei 150 U/min vermischt. Dabei wurden Mahlbecher aus gehärtetem Stahl verwendet. Ein Einsatz von Mahlkugeln erfolgte nicht.

Zur Herstellung von Stabmaterial für die anschließende gerichtete Erstarrung (Kapitel 4.1.3) wurde im Anschluss an die Pulverherstellung eine Kompaktierung mittels kaltisostatischem Pressen (CIP) in einer zylindrischen Naturkautschukform durchgeführt, um die benötigte Probengeometrie zu erhalten. Hierbei wurde ein Pressdruck von 3000 bar ( $\equiv$  300 MPa) verwendet. Zur Konsolidierung der Grünlinge wurde abschließend ein Sinterschritt bei 1200 °C für 20 h unter Vakuum ( $2 \cdot 10^{-3}$  Pa) durchgeführt. Die entstandenen Stäbe, welche als Ausgangsmaterial für die gerichtete Erstarrung dienen, wiesen einen Durchmesser von  $\approx$  10 mm und eine Länge von  $\approx$  120 mm auf.

#### 4.1.2 Schmelzmetallurgische Route

Für die schmelzmetallurgische Route wurden elementare Ausgangsmaterialien in Form von Granulat und Bruchstücken verwendet (Tabelle 3). Im Vergleich zu den elementaren Ausgangspulvern fällt ein wesentlich reduzierter Verunreinigungsgehalt auf (siehe Tabelle 2). Dies liegt in der geringeren Oberfläche des Granulats bzw. der Bruchstücke gegenüber den feinen Metallpulvern begründet.

**Tabelle 3: Übersicht der verwendeten elementaren Ausgangsmaterialien.**

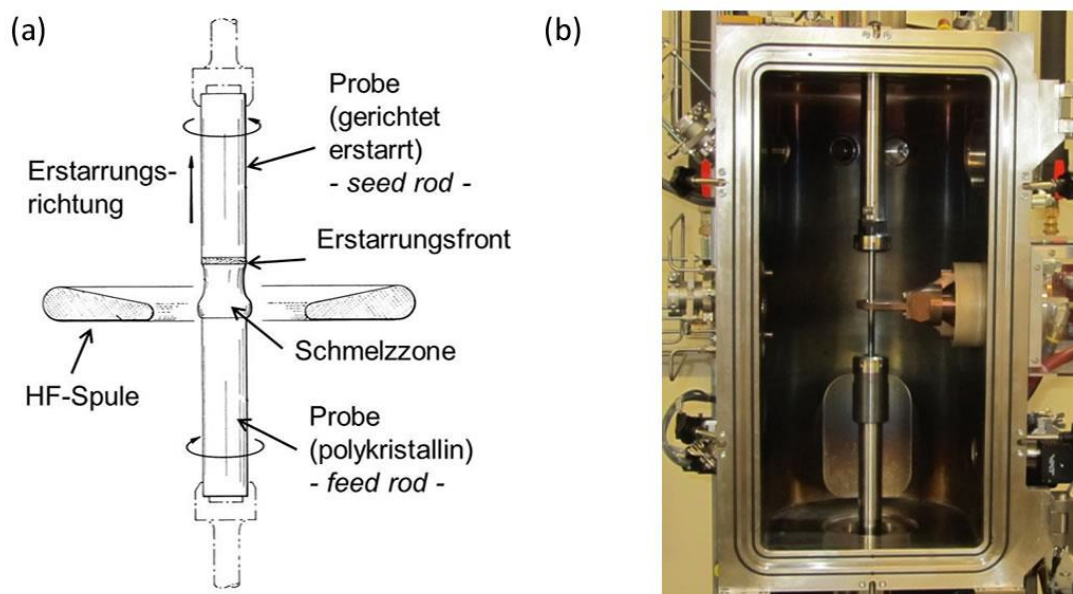
Element	Form	Reinheit / Ma.%	O <sub>2</sub> -Anteil / At.%	N <sub>2</sub> -Anteil / At.%
Nb	Stücke	99,8	0,1317	0,0186
Si	Stücke	99,9999	0,0081	0,0088
Cr	Granulat	99,0	0,3398	0,0271

Zur Einstellung der gewünschten Legierungszusammensetzung wurde ein Lichtbogenschmelzofen Am/0,5 (Fa. Edmund Buehler) mit Wolfram-Elektrode eingesetzt. Die entstandenen Proben sind nachfolgend mit dem Kürzel „ARC“ (von engl. „arc-melted“) bezeichnet. Der Schmelzprozess erfolgte dabei unter Ar-Atmosphäre (700 mbar) in einer wassergekühlten Kupferkokille. Zunächst wurden die elementaren Ausgangsstoffe in der Kokille aufgeschichtet, wobei die niedrigschmelzenden Elemente

durch jene mit höherem Schmelzpunkt bedeckt wurden, um ein übermäßiges Abdampfen beim Schmelzprozess zu verhindern. In einem ersten Schmelzvorgang wurde ein kompakter Probenkörper hergestellt. Es folgten fünf weitere Umschmelzvorgänge, zwischen denen der Probenkörper gewendet wurde, um Seigerungen aufzulösen und das Gefüge zu homogenisieren.

### 4.1.3 Gerichtete Erstarrung im Zonenschmelzprozess

Für die gerichtete Erstarrung stand eine Kristallzuchtungsanlage der Fa. Systec zur Verfügung, in welcher ein tiegelloser vertikaler Zonenziehprozess mit induktiver Heizung mittels einwindiger Hochfrequenzspule durchgeführt wurde (Abbildung 9). Dabei wird der Probenstab an seinen Enden von wassergekühlten Spannzangen gehalten und in einer Hubbewegung durch die stationäre Induktionsspule geführt. Die induktiv erzeugte Schmelzzone unterteilt dabei den Probenstab in den oberen, gerichtet erstarrenden Bereich (engl. seed rod) und den unteren, polykristallinen Teil (engl. feed rod). Der Prozess erfolgte in Ar-Atmosphäre unter kontinuierlichem Ar-Fluss (1 l/min). Abhängig von der Legierungszusammensetzung wurde ein Temperaturgradient zu  $G = 30 - 40 \text{ K/mm}$  bestimmt.



**Abbildung 9: (a) Zonenziehprozess (schematisch), nach [108] und (b) Blick in die Versuchskammer der Zonenschmelzanlage der Fa. Systec.**

Entsprechend der theoretischen Ansätze aus Kapitel 3 zum Einfluss von Erstarrungsgeschwindigkeit sowie Rotationsgeschwindigkeit und -richtung der Probenenden wurde der Einfluss unterschiedlicher Parameterkombinationen auf die Gefügeentwicklung untersucht. Hierbei ist anzumerken, dass beim vorliegenden Zonenziehverfahren die Schmelzzone horizontal von

oben nach unten durch den Probenstab bewegt wurde, sodass die Erstarrungsfront immer oberhalb der Schmelzzone lag. Somit kann unter Annahme einer senkrecht zur Probenachse verlaufenden Erstarrungsfront (keine Verkipfung durch Veränderung des Temperaturgradienten am Probenrand) die Abzugsgeschwindigkeit in erster Näherung mit der Erstarrungsgeschwindigkeit gleichgesetzt werden. Bei der Bewegung der Schmelzzone von unten nach oben durch den Probenstab wäre dies nicht möglich. Hier würde, bedingt durch die Schwerkraft und die Lagerung der Schmelze auf der Erstarrungsfront, eine undefinierte, nicht an die Abzugsgeschwindigkeit gekoppelte Erstarrungsgeschwindigkeit resultieren, die maßgeblich durch die Viskosität (Temperatur der Schmelze) sowie das Abfließen der Schmelze auf die Erstarrungsfront beeinflusst werden würde.

## **4.2 Wärmebehandlungen**

Um die Phasenstabilität zu untersuchen sowie Werkstoffzustände nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht einzustellen, wurden Wärmebehandlungen in einem Rohrofen Gero HTRH 70-600/18 unter Ar-Atmosphäre durchgeführt. Dabei wurde Argon 4.6, entsprechend der Reinheit 99,996 Vol. % Ar mit  $\leq 5$  vppm Sauerstoff, verwendet. Reduzierende Ar-H<sub>2</sub> Atmosphären zur Verringerung des O<sub>2</sub>-Gehaltes der Proben konnten auf Grund der Neigung von Niob zur Hydridbildung nicht verwendet werden. Es wurden unterschiedliche Temperaturen (bis 1500 °C) und Haltezeiten (bis 500 h) betrachtet, die an entsprechender Stelle in Kapitel 5 genauer spezifiziert sind.

## **4.3 Mikrostrukturelle Charakterisierungsmethoden**

### **4.3.1 Metallografische Präparation**

Für eine an die Probenherstellung angeschlossene Analyse von Gefüge, physikalischen und mechanischen Eigenschaften wurde das Probenmaterial metallografisch präpariert. Dies umfasste häufig zunächst einen Trennschritt, welcher auf Grund der hohen Festigkeit und des spröden Materialverhaltens meist mittels Drahterosion erfolgte. Zum Teil kamen auch Trennschleifen oder Drahtsägen mit diamantbesetzten Schneidmitteln zum Einsatz. Für die mikroskopische Gefügeanalyse wurden die getrennten Proben nachfolgend in Warmeinbettmittel Duroplast (Fa. ATM) unter Nutzung einer Einbettpresse Buehler Simplimet 1000 eingebettet. Im Anschluss erfolgten manuelle Schleifschritte mit sukzessive feiner werdendem SiC-Schleifpapier bis zur Körnung von P4000, wobei die Schleifdauer mit abnehmender Korngröße des Schleifmediums verlängert wurde. Abschließend wurden die Proben mit wasserbasierten Diamantsuspensionen der

Körnungen 3  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$  für wenige Minuten manuell poliert, um die Schleifriefen zu entfernen. Zur vollständigen Entfernung der Verformungsschicht für anschließende EBSD-Messungen erfolgte zusätzlich ein zweistufiger, halbautomatischer OPS-Polierschritt mit pH-neutraler OPS (Fa. Sommer) für 10 min und basischer (pH = 9,8) OPS (Fa. Struers) für 1 min unter Nutzung einer halbautomatischen Schleif-/Poliermaschine Buehler Automet300.

#### **4.3.2 Elektronenmikroskopie (inkl. Elektronenstrahlmikroanalytik)**

Zur Charakterisierung der Gefügemorphologie standen unterschiedliche Rasterelektronenmikroskope (REM) zur Verfügung – sowohl mit Wolframkathode (Zeiss Evo 50) als auch mit Feldemissionskathode (Zeiss Leo Gemini 1530 am Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) und Zeiss Auriga 60 Institut für Nanotechnologie (INT)). Zur Abbildung der Gefüge und Unterscheidung der vorliegenden Phasen wurde vorwiegend der Rückstreuелеktronenmodus (engl. back scattered electrons, BSE) verwendet. Darüber hinaus konnten lokal chemische Zusammensetzungen bspw. der einzelnen Phasen mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) bestimmt werden. Hierzu standen sowohl die standardlose energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) als auch die standardbezogene wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX) zur Verfügung. Für die WDX-Messungen stand zum einen eine Feldemissionsmikrosonde JEOL JXA-8530F am Institut für Mikroverfahrenstechnik in Karlsruhe (KIT – IMVT) mit einer Anregungsspannung von 20 kV und einem Probenstrom von 20 nA zur Verfügung. Für die Quantifizierung wurden die Standards J13\_Cr, J13\_Si, J13\_ZrO<sub>2</sub> und 9033Nb verwendet. Zum anderen wurden Messungen am Max-Planck-Institut für Eisenforschung (MPIE) Düsseldorf mit einer Feldemissionsmikrosonde JEOL JXA-8100 durchgeführt. Dabei wurden eine Anregungsspannung von 15 kV und ein Probenstrom von 20 nA verwendet. Als Standards für die Quantifizierung dienten die jeweiligen Reinelemente. Die Ergebnisse beider WDX-Sonden waren im Rahmen der Messunsicherheit identisch, sodass keine Unterscheidung zwischen den Messwerten im Ergebnisteil erfolgt.

#### **4.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde an einem FEI Tecnai am Institut für Angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 200 kV. Neben klassischer Durchstrahlung wurden auch Dunkelfeld-Aufnahmen gemacht. Die Phasenbestimmung erfolgte mittels EDX-Analyse.

Zur Probenpräparation stand neben dem an ein REM angeschlossenen fokussierten Ionenstrahl (engl. focused ion beam, FIB) auch das mechanische Dünungsverfahren zur Verfügung, welches in dieser Arbeit Anwendung fand. Nachdem ein dünnes Blech auf unter 100 µm Dicke geschliffen wurde, wurde mittels Diamantsuspension von 3 µm und 1 µm eine Mulde in die Folie poliert. Im Anschluss erfolgte eine weitere Dünung der Folie mittels Ionenpolieren (engl. precision ion polishing, PIP) unter Verwendung eines Gatan 691 PIPS. Der das durch Ionenpolieren entstehende Loch umgebende Probenbereich wies die entsprechend geringe, durchstrahlbare Dicke auf.

#### **4.3.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)**

Mittels Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction, XRD) konnte die Art und Stabilität der im Probenmaterial vorliegenden Phasen bestimmt werden. Hierzu wurden unterschiedliche Diffraktometer mit Cu-K<sub>α</sub> Strahlung ( $\lambda = 0,15406$  nm) bei Raumtemperatur verwendet. Die Indizierung der Phasen anhand der charakteristischen Reflexe erfolgte mit der Software „Diffrac.eva“ von Bruker unter Verwendung der Datenbank „PDF-2 2002 (Sets 1-52 plus 65 plus 70-89)“.

#### **4.3.5 Elektronenrückstreubeugung (EBSD)**

Neben der globalen Phasenanalyse mittels Röntgendiffraktometrie ermöglicht die Elektronenrückstreubeugung (engl. electron backscatter diffraction, EBSD) eine lokale kristallografische Bestimmung der Phasenart und -orientierung auf mikroskopischer Ebene. Hierzu ist eine CCD-Kamera mit Phosphorschirm an ein REM (in dieser Arbeit eine Zeiss Auriga 60 mit Feldemissionskathode) gekoppelt, die das Beugungsbild der mit dem Kristallgitter wechselwirkenden Rückstreuerelektronen aufnimmt. Die dort abgebildeten Bänder repräsentieren einzelne Netzebenenscharen und ermöglichen auf Grund ihrer Lage und Orientierung zueinander eine Aussage über die Kristallorientierung und Art der vorliegenden Phasen. EBSD-Messungen wurden am Institut für Nanotechnologie (INT) des KIT durchgeführt.

### **4.4 Chemische Analytik**

Die chemische Zusammensetzung des Probenmaterials nach den einzelnen Urformschritten wurde am IAM-AWP chemisch analysiert. Hierzu kam die optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (engl. inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP OES) zum Einsatz. Das Probenmaterial wurde durch chemischen Aufschluss in



Lösung gebracht und anschließend mittels Ar-Plasma zur optischen Emission elementspezifischer Spektren angeregt.

Zur Quantifizierung gasförmiger Verunreinigungen wie  $N_2$  und  $O_2$  wurde die Heißgastextraktion mit einem Leco TC500 am Institut für angewandte Materialien - Keramische Werkstoffe und Technologie (IAM-KWT) durchgeführt. Dazu wurde das Probenmaterial in eine Zinnkapsel eingewogen. Diese wurde anschließend im Messgerät unter He-Atmosphäre erhitzt, wobei die gasförmigen Verunreinigungen freigesetzt wurden. Dabei reagierte der freigesetzte Sauerstoff mit Kohlenstoff über CO zu  $CO_2$  und konnte mittels Spektralanalyse quantifiziert werden. Die Stickstoffquantifizierung erfolgte simultan durch Messung der Leitfähigkeitsänderung der He-Atmosphäre.

#### **4.5 Thermische Analyse**

Neben der Überprüfung der Phasenstabilität anhand von Gefügeuntersuchungen an wärmebehandelten Proben wurde zur Bestimmung möglicher Phasenumwandlungstemperaturen dynamische Differenzkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry, DSC) durchgeführt. Hierfür stand eine Netzsch DSC 404 Pegasus mit Pt-Ofen für Temperaturen bis  $1450\text{ °C}$  zur Verfügung. Die Heiz-/Kühlrate betrug  $20\text{ K/min}$ . Als Spülgas wurde Ar 5.0, entsprechend  $99,999\text{ Vol. \%}$  Reinheit und  $\leq 2\text{ vppm}$  Sauerstoff, mit einem Durchfluss von  $50\text{ ml/min}$  verwendet. Auf Grund der ausgeprägten Oxidationsempfindlichkeit von Niob und zur Vermeidung der Verfälschung der Messergebnisse durch mögliche Oxidationsreaktionen wurde der verbleibende Sauerstoff vor dem Einleiten des Gases in die Messkammer mittels Sauerstofffilterkartusche der Fa. AirLiquide abgebunden. Ferner wurde ein Zr-Ring unterhalb des Probenträgers in der Messkammer positioniert. Darüber hinaus wurden im Applikationslabor der Fa. Netzsch, Selb, thermische Analysen bis  $1750\text{ °C}$  in einem simultanen thermischen Analysegerät (STA) Typ Netzsch STA F3 Jupiter durchgeführt. Hierbei kam ein Graphitofen zum Einsatz. Die Heiz-/Kühlrate betrug  $10\text{ K/min}$ . Als Spülgas wurde He mit einem konstanten Volumenstrom von  $70\text{ ml / min}$  verwendet. Alle Messungen erfolgten in einem Pt-Tiegel mit gelochtem Deckel und  $Y_2O_3$ -Liner.

#### **4.6 Thermodynamische Berechnungen**

Zur Auswahl geeigneter eutektischer Legierungszusammensetzungen im ternären System Nb Si Cr sowie zur simulationsbasierten Überprüfung der real entstandenen Gefüge wurden thermodynamische Berechnungen mit der Software Pandat (Fa. CompuTherm PLC) unter

Verwendung der Datenbank „PanNb“ durchgeführt. Neben der Liquidusprojektion des Systems Nb-Si-Cr wurden auch geeignete isotherme und isoplethe Schnitte berechnet.

## ***4.7 Ermittlung der mechanischen Eigenschaften***

### ***4.7.1 Kriechverhalten (Druckkriechen)***

Die Ermittlung des Kriechverhaltens erfolgte an quaderförmigen Proben der Abmessung  $3 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$  (Breite x Tiefe x Höhe) unter konstanter wahrer Druckspannung (50 – 250 MPa) bei Versuchstemperaturen zwischen 1100 °C und 1400 °C. Hierzu kam eine Universalprüfmaschine Zwick Z100 zum Einsatz, die mit einem Maytec-Ofen mit Mo-Widerstandsheizung ausgestattet war. Alle Versuche fanden unter Vakuum ( $< 10^{-4} \text{ Pa}$ ) statt. Die Last wurde innerhalb von 50 s aufgebracht. Die Temperaturmessung erfolgte mittels Thermoelement auf Probenhöhe, wobei der horizontale Abstand ca. 30 mm betrug. Auf Grund der geringen Probenabmaße ist die Temperaturverteilung über die gesamte Probe als homogen anzusehen. Zudem wurde der in die Probenkammer eingebrachte Laststrang mittels Wärmestrahlung ebenfalls beheizt, sodass ein Wärmeabfluss über den Laststrang minimiert werden konnte. Unter Verwendung induktiver Wegaufnehmer wurde die Kriechdehnung kontinuierlich an den SiC-Stempeln gemessen. Daraus wurde auf dem zur Datenerfassung beigegebenen PC mittels Matlab-Routine simultan die wahre Dehnung berechnet. Zudem konnte aus der initialen Druckspannung unter Verwendung der Kriechdehnungswerte und unter Annahme von Volumenkonstanz der Probe die wahre Druckspannung ermittelt werden, welche durch Rückkopplung mit der Prüfmaschine über eine geschlossene Schleifensteuerung konstant gehalten wurde.

Die Druckkriechproben wurden vorbereitend unter Verwendung von SiC-Schleifpapier mit zunehmend feiner werdender Körnung bis P2500 planparallel geschliffen, um eine möglichst einachsige Spannungsaufbringung zu gewährleisten. Zur Verringerung der Reibung zwischen SiC-Stempeln und Probe während des Versuchs wurden die Proben vorab außerdem mit einer dünnen Schicht hexagonalen Bornitrids besprüht.

## 4.7.2 Bruchzähigkeit

Die Bestimmung der Bruchzähigkeit erfolgte im Vierpunktbiegeversuch an einseitig gekerbten Biegebalken mit V-förmigem Kerb (engl. single edge v-notched beam, SEVNB).

Die Vierpunktbiegung an gekerbten Biegebalken folgt der Vornorm DIN CEN/TS 14425 [109], welche ursprünglich aus der Prüfung keramischer Werkstoffe stammt. Diese besitzt jedoch auf Grund des wegen der hohen Anteile spröder intermetallischer Phasen eher als keramisch anzusehenden Bruchverhaltens der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen ebenfalls Gültigkeit. Die verwendeten Biegebalken der Maße  $3 \times 4 \times 42 \text{ mm}^3$  (Breite x Höhe x Länge) wurden mittels Drahterosion mit einem Kerb der Tiefe  $a_0 = 0,8 \text{ mm}$  versehen, welcher anschließend unter Verwendung einer alternierend bewegten Rasierklinge in Kombination mit  $3 \mu\text{m}$  und  $1 \mu\text{m}$  Diamantsuspension möglichst spitz geschliffen wurde. Die daraus resultierende Anrisstiefe  $a$  betrug durchschnittlich  $0,85 \pm 0,025 \text{ mm}$ . Der Biegeversuch selbst wurde an einer elektromechanischen Prüfmaschine Instron ElektroPuls E3000 mit einer Traversengeschwindigkeit zwischen  $0,5 - 5 \text{ mm/min}$  durchgeführt. Dabei wurde die Traversengeschwindigkeit so gewählt, dass die Probe innerhalb von  $15 \text{ s}$  normkonform versagte. Aus der Kenntnis der Anrisstiefe  $a$ , der Bruchlast  $F_r$  und des Probenquerschnitts ließ sich abschließend die kritische Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  bestimmen:

$$K_{Ic} = \frac{F_r}{B\sqrt{W}} \cdot \frac{S_1 - S_2}{W} \cdot \frac{3\sqrt{\alpha}}{2(1-\alpha)^{1,5}} \cdot Y \quad (2)$$

mit

$$Y = 1,9887 - 1,326\alpha - \frac{(3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2) \alpha (1 - \alpha)}{(1 + \alpha)^2} \quad (3)$$

$F_r$ : Bruchlast

$B$ : Probenbreite (=3 mm)

$W$ : Probendicke (=4 mm)

$S_1$ : äußerer Auflagerabstand (40 mm)

$S_2$ : innerer Auflagerabstand (20 mm)

$\alpha = \frac{a}{W}$ : relative Risstiefe

Die kritische Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  definiert sich als kritischer Spannungsintensitätsfaktor unter Modus I - Belastung, entsprechend wirkt die größte Normalspannung  $\sigma_c$  senkrecht zu den

Rissflächen. Unter dieser kritischen Normalspannung  $\sigma_c$  setzt instabiles Risswachstum ein [87]. Ein kritischer Bruchzähigkeitswert liegt nur dann vor, wenn die Voraussetzung des ebenen Dehnungszustandes (EDZ) erfüllt ist. Dies ist im Probeninneren der Fall, da hier durch das umliegende Material die Querkontraktion im Bereich der Rissspitze behindert wird. Zur Probenoberfläche hin stellt sich indes ein ebener Spannungszustand (ESZ) ein, welcher mit einer Plastifizierung vor der Rissspitze einhergeht. Diese Plastifizierung würde bei sehr dünnen Proben zu einer Überschätzung des  $K_{Ic}$  - Wertes führen und ist daher zu vermeiden. Nach ASTM-Norm E399 [110] kann das Vorliegen eines EDZ mit folgendem empirischen Zusammenhang überprüft werden:

$$B, a > 2,5 \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma_{ys}} \right)^2 \quad (4)$$

wobei  $\sigma_{ys}$  die plastische Fließgrenze des Materials darstellt. Diese wurde durch Druckversuche in einer elektromechanischen Universalprüfmaschine Zwick/Roell Zmart.Pro 100kN mit einer Dehnrage von  $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ermittelt. Wie der Gleichung zu entnehmen ist, kann die Gültigkeit des ermittelten Bruchzähigkeitswertes als kritischer Bruchzähigkeitswert  $K_{Ic}$  erst nach dessen experimenteller Bestimmung verifiziert werden, da er in Gleichung ( 4 ) eingeht.

#### **4.8 Bestimmung des isothermen Oxidationsverhaltens**

Das isotherme Oxidationsverhalten wurde an mit einer Körnung von P1000 geschliffenen, quaderförmigen Proben bestimmt. Die Oberfläche der Proben wurde vorab mikroskopisch vermessen sowie deren Ausgangsmasse mittels Feinwaage bestimmt.

Masseänderungen wurden thermogravimetrisch in einer Netzsch STA 449 F1 Jupiter mit SiC-Ofen bei isothermer Versuchstemperatur bis 1200 °C ermittelt. Das Aufheizen auf sowie das Abkühlen von Oxidationstemperatur erfolgte mit einer Heiz- / Kühlrate von 20 K/min unter Argon-Atmosphäre (Ar 5.0). Bei Erreichen der Oxidationstemperatur wurde synthetische Luft, ein Gemisch aus 80 Vol.%  $\text{N}_2$  und 20 Vol.%  $\text{O}_2$ , eingeleitet und die Proben für 100 h oxidiert.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Das ternäre Eutektikum des Systems Nb-Si-Cr in der Literatur

Wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, weisen eutektische Legierungen auf Grund ihrer Möglichkeit, fein-lamellare oder faserförmige Gefüge einzustellen, ein besonderes Potential zur synergetischen Kombination der intrinsischen Eigenschaften der einzelnen beteiligten Phasen auf. So lässt sich beispielweise im binären System Cr-Si die hochfeste, kriechbeständige, jedoch spröde  $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Phase durch eutektische Erstarrung mit dem duktileren Cr-Mk kombinieren ( $L \rightarrow \text{Cr}_3\text{Si} + \text{Cr-Mk}$ ), wobei der entstehende in-situ Verbundwerkstoff die positiven Eigenschaften der beteiligten Phasen, wie Kriechbeständigkeit bei hoher Temperatur und Bruchzähigkeit bei niedrigeren Temperaturen, vereint [111]. Analoges Verhalten ist auch im System Nb-Si zu beobachten, wobei hier die Silizidphase  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  und der Nb-Mk am Verbund beteiligt sind [39]. Dieses Gefüge entsteht aus dem eutektoiden Zerfall der Phase  $\text{Nb}_3\text{Si}$  ( $\text{Nb}_3\text{Si} \rightarrow \alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3 + \text{Nb-Mk}$ ), welche jedoch zuvor eutektisch in Kombination mit Nb-Mk erstarrt ( $L \rightarrow \text{Nb}_3\text{Si} + \text{Nb-Mk}$ ).

Für das in der vorliegenden Arbeit untersuchte System Nb-Si-Cr wurde zunächst anhand von Literaturdaten die Lage der Eutektika eingegrenzt. Hierzu werden im Folgenden die von Shao [73] und Bewlay et al. [77] publizierten Liquidusprojektionen näher betrachtet. Um eine möglichst gute Bruchzähigkeit bei Umgebungstemperaturen zu gewährleisten, werden nachfolgend nur Nb-reiche Eutektika betrachtet.

Beruhend auf der Calphad-Simulation von Shao [73] in Abbildung 10 befindet sich das relevante ternäre Eutektikum bei  $\approx \text{Nb-12Si-25Cr}$  (in At.%). Neben den aus Tabelle 1 (S. 6) bekannten Phasen Nb-Mk und  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  (nachfolgend abgekürzt als  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  geschrieben) liegt zudem die Laves-Phase  $(\text{Cr,Si})_2\text{Nb}$  (hexagonal, C14, hP12) vor, welche zur Vereinfachung nachfolgend als  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  bezeichnet wird. Im Widerspruch dazu stehen die neueren, von Bewlay et al. veröffentlichten experimentellen Daten [77], nach denen die ternär-eutektische Zusammensetzung bei  $\approx \text{Nb-8,7Si-33,1Cr}$  liegt (Abbildung 11). Hierbei sind erneut die Phasen Nb-Mk und die hexagonale Laves-Phase  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  beteiligt, anstelle des Silizids  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  tritt jedoch die tetragonale Phase  $\text{Nb}_9(\text{Si,Cr})_5$ .

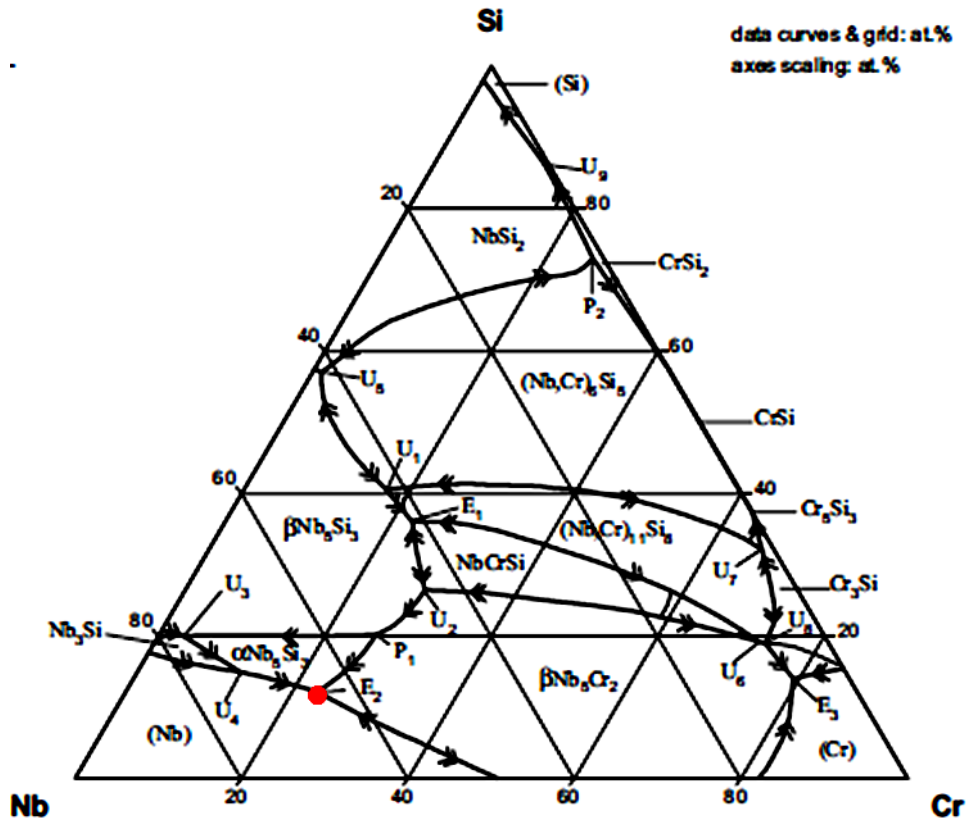


Abbildung 10: Liquidusprojektion des Systems Nb-Si-Cr beruhend auf den Daten von Shao [73], entnommen aus [112]; das Nb-reiche ternäre Eutektikum ist durch einen roten Punkt markiert.

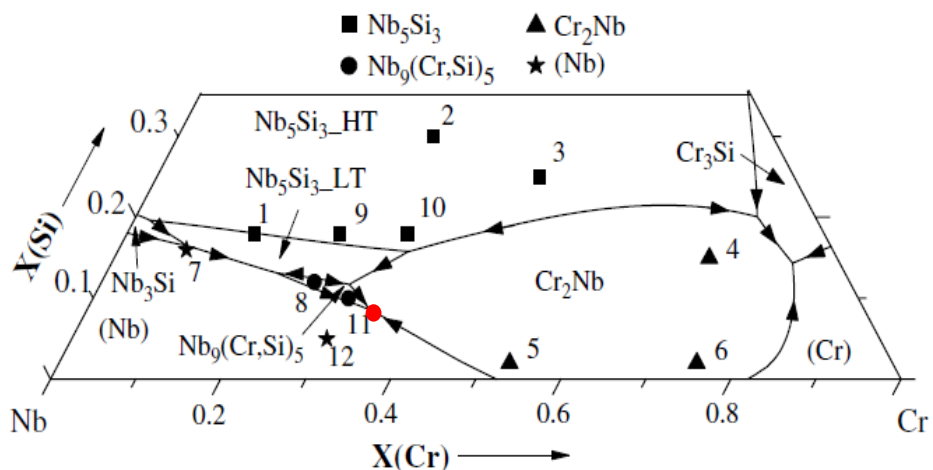


Abbildung 11: Auszug der Liquidusprojektion des Systems Nb-Si-Cr beruhend auf den Daten von Bewlay et al. [77]; das Nb-reiche ternäre Eutektikum ist durch einen roten Punkt gekennzeichnet.

Auf Grund dieser Diskrepanz zwischen den in der Literatur berichteten Zusammensetzungen des ternären Eutektikums sowie den beteiligten Phasen wurden im Rahmen dieser Arbeit zunächst beide Legierungen schmelzmetallurgisch hergestellt und charakterisiert. Obwohl auf Grund der Abkühlrate

bzw. Unterkühlung der Schmelze beim schmelzmetallurgischen Prozess die entstehenden Gefüge nicht im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen, ist die Überprüfung und Ermittlung von Eutektika möglich. Dies lässt sich an Abbildung 12 verdeutlichen, welche schematisch das Phasendiagramm eines Zweikomponentensystems mit Eutektikum darstellt.

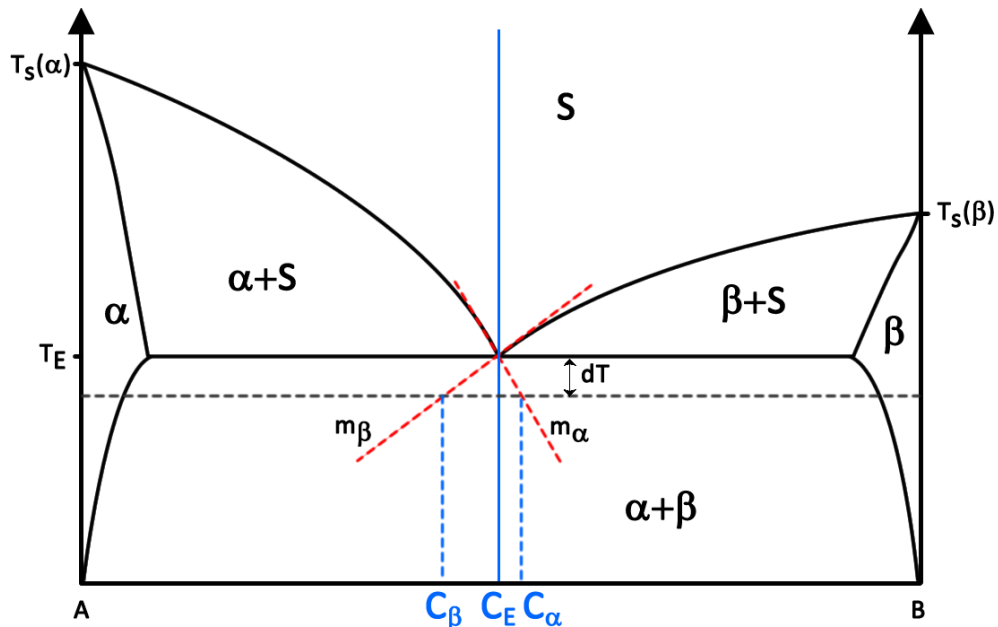
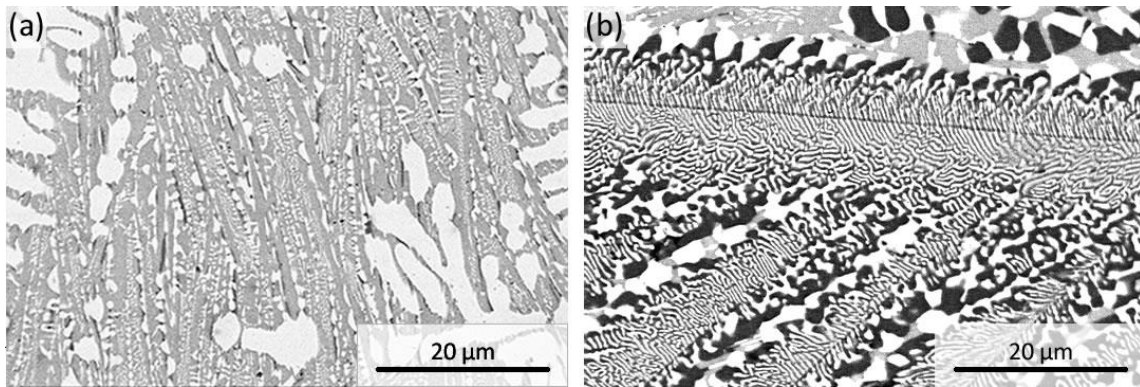


Abbildung 12: Einfluss von Konodenverlauf und Unterkühlung auf die resultierende Abweichung von der eutektischen Zusammensetzung, nach [91].

Zunächst soll der Fall einer von der eutektischen Zusammensetzung  $C_E$  abweichenden Legierung betrachtet werden. Durch die für die Erstarrung notwendige und prozessabhängige Unterkühlung kann es bei einem flachen Konodenverlauf, verbunden mit einer niedrigen Steigung  $m$ , zu einer signifikanten Verschiebung der Legierungszusammensetzung über die eutektische Rinne hinaus kommen. Während bei steilem Konodenverlauf mit Steigung  $m_\alpha$  bei einer Unterkühlung  $dT$  die Abweichung zwischen eutektischer Zusammensetzung  $C_E$  und tatsächlicher Zusammensetzung  $C_\alpha$  gering ausfällt, weist  $C_\beta$  bei flacherem Konodenverlauf mit Steigung  $m_\beta$  (mit  $m_\beta < m_\alpha$ ) eine wesentlich höhere Abweichung von  $C_E$  auf. Im Resultat würden Gefüge entstehen, die der Thermodynamik nach nicht vorhanden sein sollten [113]. Dies würde in einer Verfälschung der Ergebnisse resultieren. Entsprechend sollten zur experimentellen Ermittlung von Eutektika Legierungszusammensetzungen gewählt werden, die in Primärkristallbereichen möglichst hoher Temperaturgradienten hin zum Eutektikum liegen. Am eutektischen Punkt entfällt die bei naheutektischen Legierungen durch die Steigung der Konode  $m$  und  $dT$  resultierende Verschiebung der Konzentration, da Liquidus- und Solidustemperatur zusammenfallen. Somit hat die Unterkühlung  $dT$  bei der eutektischen Zusammensetzung keinen Einfluss auf die entstehenden Gefügeanteile und Phasen. Die Ermittlung von Eutektika an schmelzmetallurgischen Proben ist somit zulässig.



**Abbildung 13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (BSE-Kontrast) des Gefüges der Legierung im Gusszustand, (a) Nb-12Si-25Cr und (b) Nb-8,7Si-33,1Cr.**

Das Gefüge von Nb-12Si-25Cr in Abbildung 13a weist zunächst einen hohen Anteil primär erstarrten Nb-Mk auf (weiße Phase, Flächenanteil  $25,1 \pm 3,2 \%$ ). Dazwischen kommt es zur Bildung zweiphasig-eutektischer Bereiche, welche aus dem Nb-Mk und einer Silizidphase bestehen. Die aus Abbildung 10 erwartete Phase  $Nb_5Si_3$  konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Die vorliegende ternäre Silizidphase der Zusammensetzung ( $60,1 \pm 0,1$  At.%) Nb, ( $15,5 \pm 0,3$  At.%) Si und ( $24,4 \pm 0,4$  At.%) Cr entspricht vielmehr der in [77] genannten Phase  $Nb_9(Si,Cr)_5$ . Abgesehen von vereinzelten Cr-reichen Seigerungen (dunkelgrau) sind weitere Phasen, wie  $Cr_2Nb$ , und ternäre-eutektische Gefügeanteile nicht erkennbar. Entsprechend ist diese Legierungszusammensetzung entgegen der Literaturangabe nicht ternär-eutektisch. Bei der zweiten untersuchten Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr sind in Abbildung 13b zunächst keine Primärkristalle zu erkennen. Das Gefüge ist bimodal und besteht aus feinlamellaren, zweiphasig-eutektischen Zellen, in denen gekoppeltes Wachstum zwischen Nb-Mk und  $Cr_2Nb$  vorliegt. Zwischen den Zellen befinden sich größere, dreiphasige Bereiche. Hierbei handelt es sich erneut um die erwarteten Phasen Nb-Mk und  $Cr_2Nb$ . Hinzu kommt jedoch entgegen Angaben in [77] eine ternäre Phase, die nicht der Stöchiometrie von  $Nb_9(Si,Cr)_5$  entspricht. Vielmehr weist diese ternäre Silizidphase die chemische Zusammensetzung ( $50,2 \pm 0,5$  At.%) Nb, ( $15,2 \pm 0,2$  At.%) Si und ( $34,6 \pm 0,3$  At.%) Cr auf, welche keiner bisher im System Nb-Si-Cr bekannten Phase zugeordnet werden kann. Auf diese Beobachtung soll an späterer Stelle detailliert eingegangen werden (Kapitel 5.3). Es bleibt festzustellen, dass auch diese Legierungszusammensetzung nicht ausschließlich ternär-eutektisches Gefüge aufweist.

Vergleicht man die beiden in diesem Kapitel experimentell untersuchten Legierungen mit den ihnen zu Grunde liegenden Liquidusprojektionen aus der Literatur, so besteht bei beiden eine erhebliche Diskrepanz zwischen den veröffentlichten Daten und den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten. Bei Nb-8,7Si-33,1Cr ist diese jedoch weniger stark ausgeprägt als bei Nb-12Si-25Cr. Zumindest für die Legierung Nb-12Si-25Cr ist diese Diskrepanz nicht weiter verwunderlich, da dieser ternär-eutektische Punkt ausschließlich auf thermodynamischen Berechnungen beruht. Diese



wiederum basieren auf den experimentell verifizierten binären Randsystemen und isothermen Schnitten im ternären System. Die an der ternären Liquidusfläche vorliegenden Phasen und deren Stabilitätsbereiche wurden jedoch lediglich extrapoliert. Die ternäre Phase Nb<sub>9</sub>(Si,Cr)<sub>5</sub> in [73] wird somit nicht berücksichtigt, da sie in den binären Randsystemen nicht vorkommt.

Auf Grund der gezeigten Diskrepanz zwischen verfügbaren Literaturdaten und Experiment lässt sich an dieser Stelle keine eindeutige Aussage über die Lage des Nb-reichen ternären Eutektikums und die daran beteiligten Phasen treffen. Daher soll nachfolgend in Kapitel 5.2 das ternäre Eutektikum experimentell ermittelt werden.

## 5.2 Bestimmung des ternären Eutektikums im System Nb-Si-Cr

Zur Ermittlung des ternären Eutektikums wurde eine Triangulation um die in Kapitel 5.1 betrachteten Legierungszusammensetzungen durchgeführt, wobei das Probenmaterial schmelzmetallurgisch hergestellt wurde (siehe Kapitel 4.1.2).

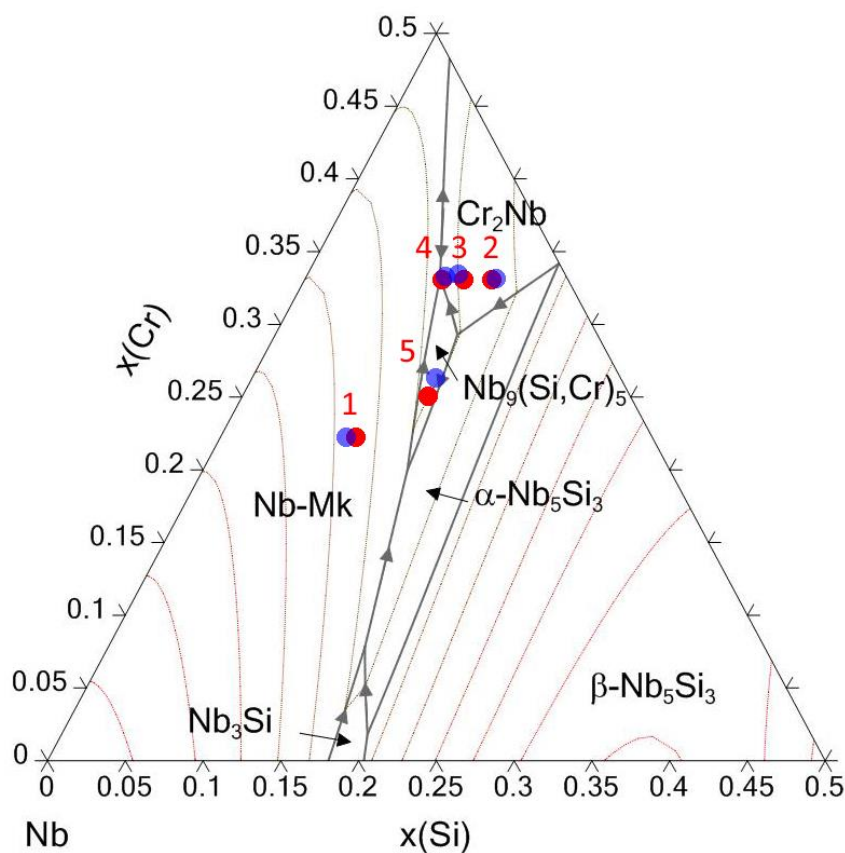
Ausgehend von der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr wurden durch Variation von Si- oder Cr-Gehalt die in Tabelle 4 dargestellten Legierungen in den Primärkristallbereichen von Nb-Mk und Cr<sub>2</sub>Nb ausgewählt und analysiert. Die Primärkristallbereiche von Nb-Mk und Cr<sub>2</sub>Nb wurden auf Grund der hohen Steigung der Liquidusfläche ( $\hat{=}$  geringer Abstand zwischen den Isothermen) zur eutektischen Rinne hin ausgewählt.

**Tabelle 4: Vergleich zwischen nomineller und tatsächlicher Zusammensetzung der zur Triangulation verwendeten Legierungen.**

Legierung Nr.	nominell	ICP-OES
1	<b>Nb-8,7Si-22Cr</b>	Nb-7,8Si-21,9Cr
2	<b>Nb-12Si-33,1Cr</b>	Nb-12,4-33,2Cr
3	<b>Nb-10Si-33,1Cr</b>	Nb-9,4Si-33,6Cr
4	<b>Nb-8,7Si-33,1Cr</b>	Nb-9,0Si-33,3Cr
5	<b>Nb-12Si-25Cr</b>	Nb-12,5Si-26Cr

Die Lage der in Tabelle 4 genannten nominellen Legierungszusammensetzungen ist in der Liquidusprojektion des Systems Nb-Si-Cr in Abbildung 14 mit roten Punkten gekennzeichnet. Zur besseren Zuordnung der Punkte zu den Legierungen wurden diese durchnummeriert (Tabelle 4) und die zugehörigen Punkte in Abbildung 14 mit den entsprechenden Nummern versehen. Neben den

nominellen Zusammensetzungen sind in Tabelle 4 auch die tatsächlichen Zusammensetzungen laut chemischer Analyse aufgeführt und als blaue Punkte in Abbildung 14 integriert. Die Diskrepanz zwischen nomineller und realer Legierungszusammensetzung fällt überwiegend gering aus und liegt meist in der Größenordnung der Messunsicherheit der chemischen Analyse (Standardabweichung  $SD \leq 0,4$  At.% für Si und  $SD \leq 0,45$  At.% für Cr). Geringfügig größere Abweichung sind durch die Genauigkeit der Materialeinwaage bei der Probeherstellung bedingt, befinden sich jedoch anhand des hohen Grades der Überdeckung der Punkte in Abbildung 14 in einer tolerierbaren Größenordnung. Im weiteren Verlauf wird daher die nominelle Zusammensetzungen als Legierungsbezeichnung beibehalten.



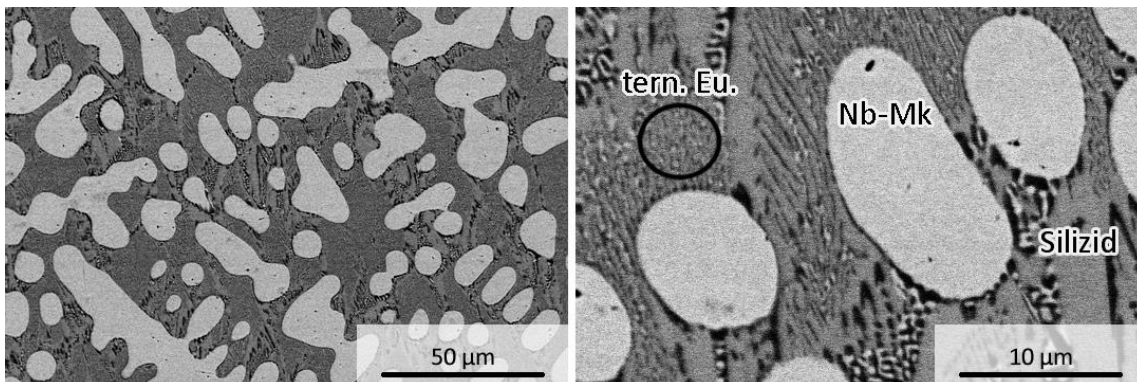
**Abbildung 14: Partielle Liquidusprojektion des Systems Nb-Si-Cr mit eingezeichneten Isothermen, berechnet mit Pandat.**

Eine auffällige Diskrepanz zwischen nomineller und tatsächlicher Zusammensetzung ist lediglich für die Legierung Nb-12Si-25Cr festzustellen (Legierung Nr. 5). Dabei weicht die tatsächliche Zusammensetzung um max. 1 At.% von der nominellen ab. Die Abweichung des von Shao [73] für diesen Punkt berechneten eutektischen Gefüges lässt sich jedoch nicht ausschließlich hierdurch erklären, da der in dieser Legierung (Gefüge in Abbildung 13a) vorliegende Primärkristallanteil (25,1 %) viel zu hoch für diese geringe Zusammensetzungsabweichung ist.

Zunächst soll die Gefügeentwicklung der laut Abbildung 14 im Primärkristallbereich des Nb-Mk liegenden Legierung Nb-8,7Si-22Cr betrachtet werden. Der mit Pandat errechnete Erstarrungspfad lautet:

- 1956,4 °C: L → (Nb) - Primarkristallisation von Nb-Mk(31,3 Vol.%)
- 1793,5 °C: L → (Nb) + Nb<sub>9</sub>(Si,Cr)<sub>5</sub> - Erstarrung zweiphasiges Eutektikum (36,1 Vol.%)
- 1765,7 °C: L → (Nb) + Nb<sub>9</sub>(Si,Cr)<sub>5</sub> + Cr<sub>2</sub>Nb - ternär-eutektische Erstarrung (32,6 Vol.%)

Eine Übersichtsaufnahme des Gefüges in Abbildung 15a lässt erwartungsgemäß zu Beginn dendritisches Wachstum von Primärkristallen erkennen (weiße Phase, Flächenanteil 36,6 ± 2,2 %), wobei es sich um Nb-Mk handelt (Abbildung 16). Gemessener und berechneter Primärkristallanteil befinden sich in guter Übereinstimmung. Die anhand der Berechnung erwarteten binären Bereiche sind jedoch kaum zu erkennen. So steht der Nb-Primärkristall in direktem Kontakt mit der Silizidphase (mittelgrau, Abbildung 15b), welche jedoch in den meisten Fällen bereits Bestandteil des ternär-eutektischen Gefüges ist. Vereinzelt treten Bereiche des zweiphasigen Eutektikums Cr<sub>2</sub>Nb + Silizidphase auf, welche als Seigerung zu erklären sind. Der unter Verwendung von Pandat berechnete Erstarrungspfad kann somit nicht bestätigt werden, da sich offensichtlich die Restschmelze nach Beginn der Primärkristallisation unmittelbar der Konzentration des ternären Eutektikums annähert, ohne zuvor eine zweiphasig-eutektische Rinne zu schneiden.



**Abbildung 15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (BSE) des Gefüges der Legierung Nb-8,7Si22Cr in unterschiedlichen Vergrößerungen.**

Unter Nutzung der WDX-Analyse lässt sich die Elementverteilung in den einzelnen Phasen nachvollziehen (Abbildung 16). Somit ist eine verlässliche Aussage über die beteiligten Phasen möglich (Tabelle 5).

Tabelle 5: Elementenverteilung in den in Nb-8,7Si-22Cr vorliegenden Phasen und Gefügebestandteilen.

Phase / Gefügebestandteil	Nb / At.%	Si / At.%	Cr / At.%
Nb-Mk	86,0 ± 1,1	2,0 ± 0,1	11,9 ± 1,0
Cr <sub>2</sub> Nb	36,2 ± 0,9	13,4 ± 0,2	50,4 ± 1,0
Silizidphase (Nb <sub>9</sub> (Si,Cr) <sub>5</sub> )	63,3 ± 0,5	16,4 ± 0,3	20,3 ± 0,6
Nb-Mk / Cr <sub>2</sub> Nb – Eutektikum	53,5 ± 0,6	9,1 ± 0,2	37,4 ± 0,4
ternäres Eutektikum	58,2 ± 0,2	13,7 ± 0,3	28,2 ± 0,5

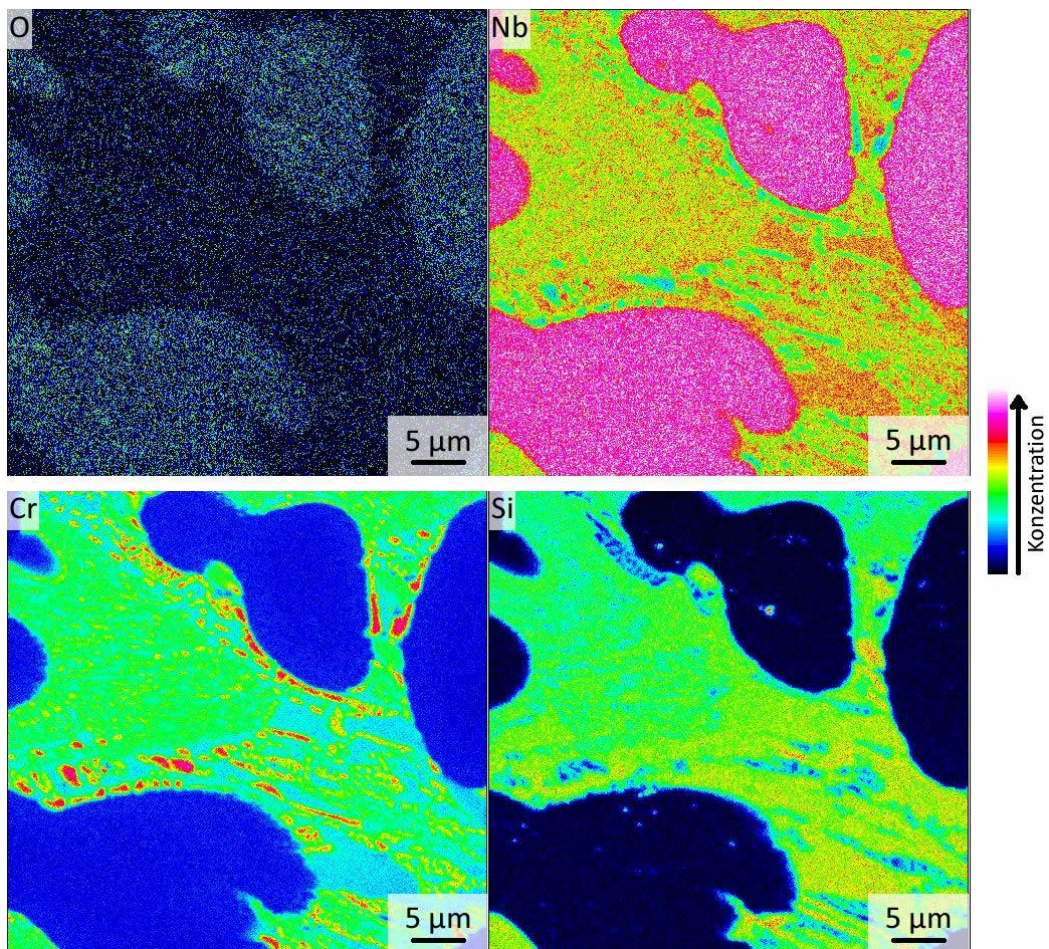


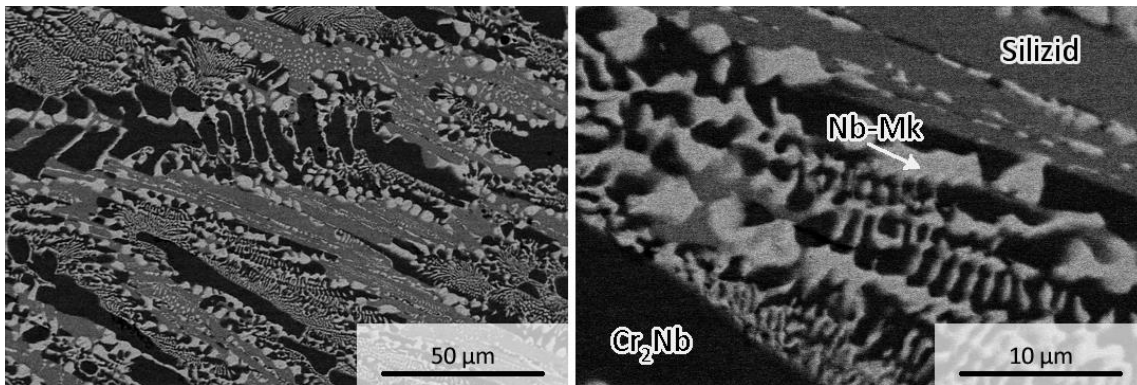
Abbildung 16: WDX – Mapping des Gefüges der Legierung Nb-8,7Si-22Cr.

In der Legierung Nb-8,7Si-22Cr liegen demnach die Phasen Nb-Mk, Cr<sub>2</sub>Nb und Nb<sub>9</sub>(Si,Cr)<sub>5</sub> vor. Cr weist eine signifikante Löslichkeit im Nb-Mk auf, während Si lediglich zu 2 At.% vorhanden ist. Die gemessenen Werte liegen dabei sowohl für Cr [114] als auch für Si [74] im Bereich der in der Literatur berichteten Löslichkeiten. In der Lavesphase Cr<sub>2</sub>Nb wird Cr durch bis zu ≈ 13 At.% Si substituiert. Die Silizidphase Nb<sub>9</sub>(Si,Cr)<sub>5</sub> folgt in der vorliegenden Zusammensetzung dem Verhältnis Nb:Si:Cr von etwa 9:2:3, was konsistent mit der thermodynamischen Berechnung von Pandat, Abbildung 14, ist.

Darüber hinaus wurde lediglich ein geringer Sauerstoffgehalt im Nb-Mischkristall gemessen (Abbildung 16), während das übrige Gefüge faktisch sauerstofffrei ist.

Die Legierungszusammensetzung Nb-10Si-33,1Cr, welche verglichen zum in der Literatur vorgeschlagenen ternären Eutektikum Nb-8,7Si-33,1Cr einen erhöhten Si-Gehalt aufweist, befindet sich im Primärerstarrungsbereich der Lavesphase  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  (Abbildung 14). Die Legierung folgt laut Berechnung dem Erstarrungspfad:

- 1805,4 °C:  $\text{L} \rightarrow \text{Cr}_2\text{Nb}$  - Primärkristallisation von  $\text{Cr}_2\text{Nb}$
- 1778,8 °C:  $\text{L} \rightarrow \text{Cr}_2\text{Nb} + (\text{Nb})$  - Erstarrung des zweiphasigen Eutektikums
- 1765,7 °C:  $\text{L} \rightarrow \text{Cr}_2\text{Nb} + (\text{Nb}) + \text{Nb}_9(\text{Si},\text{Cr})_5$  - ternär-eutektische Erstarrung



**Abbildung 17:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (BSE) des Gefüges der Legierung Nb-10Si33,1Cr in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Die Analyse der Gefügaufnahmen in Abbildung 17 widerspricht jedoch abermals dem berechneten Ergebnis. Nach Primärkristallisation von  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  (schwarze Phase) bilden sich im Anschluss zwei zweiphasige Eutektika aus, bei denen es sich um  $\text{Cr}_2\text{Nb} + \text{Nb-Mk}$  (schwarze + weiße Phase) sowie  $\text{Nb-Mk} + \text{Silizidphase}$  (weiße + mittelgraue Phase) handelt. Offensichtlich kommt es auf Grund der hohen Abkühlrate im Lichtbogenofen verbunden mit stark eingeschränktem Diffusionsvermögen sowie dem nahezu identischen chemischen und thermischen Abstand zu beiden zweiphasig-eutektischen Rinnen (siehe Abbildung 14) zur Entmischung der Schmelze. Diese resultiert in der beobachteten Gefügebildung. Die Ausbildung eines ternären Eutektikums ist nicht feststellbar. Diese Aussagen konnten mittels WDX-Messungen bestätigt werden (Abbildung 18 und Tabelle 6).



Tabelle 6: Elementenverteilung in den in Nb-10Si-33,1Cr vorliegenden Phasen und Gefügebestandteilen.

Phase / Gefügebestandteil	Nb / At.%	Si / At.%	Cr / At.%
Nb-Mk	85,2 ± 0,4	2,0 ± 0,2	12,8 ± 0,3
Cr <sub>2</sub> Nb	36,7 ± 0,5	12,6 ± 0,8	50,6 ± 0,6
Silizidphase	54,0 ± 0,2	18,3 ± 0,1	27,7 ± 0,3
Nb-Mk / Cr <sub>2</sub> Nb – Eutektikum	58,0 ± 2,0	8,2 ± 0,5	33,8 ± 1,7
Nb-Mk / Silizid - Eutektikum	58,8 ± 0,7	15,3 ± 0,3	25,9 ± 0,7

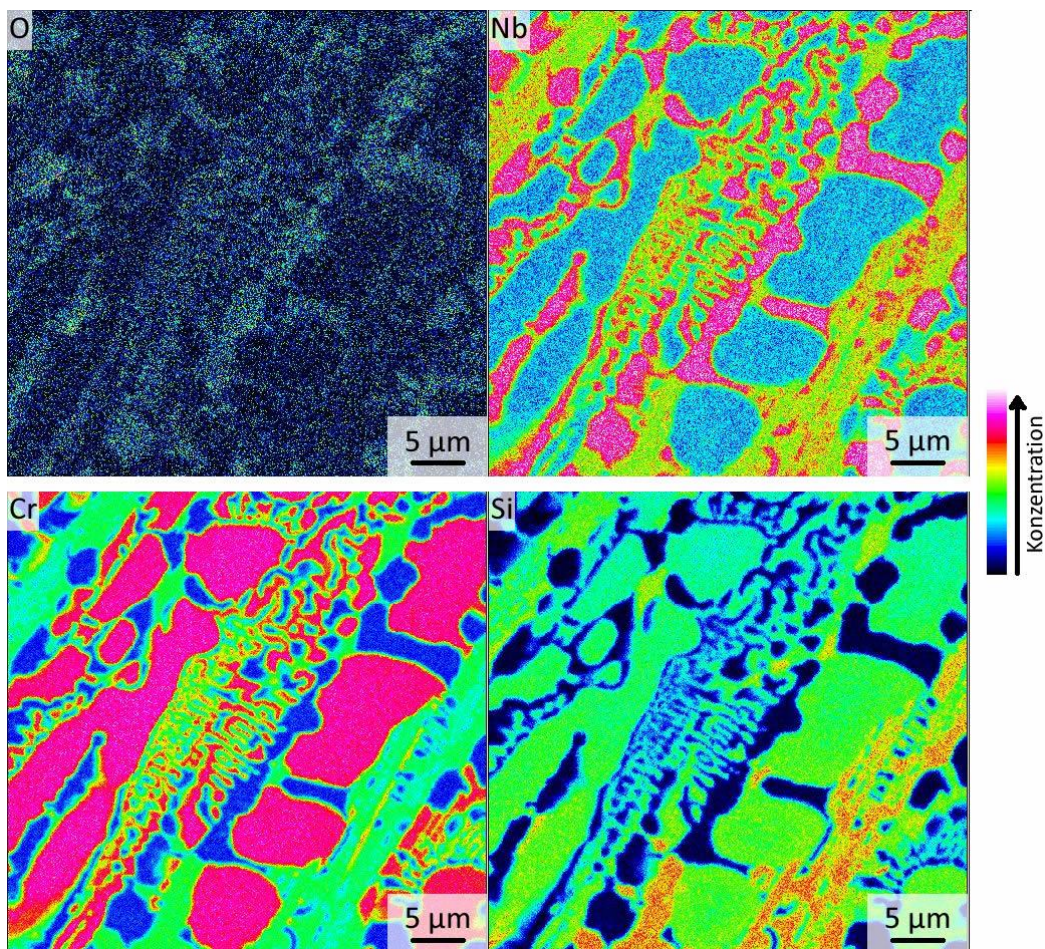


Abbildung 18: WDX – Mapping des Gefüges der Legierung Nb-10Si-33,1Cr.

Während Nb-Mischkristall und Lavesphase Cr<sub>2</sub>Nb im Vergleich zu den gleichen Phasen in der Legierung Nb-8,7Si-22Cr identische chemische Zusammensetzungen aufweisen, unterscheidet sich diese für die Silizidphase signifikant. Bei wesentlich erhöhtem Si- und Cr-Gehalt gegenüber der Stöchiometrie Nb<sub>9</sub>(Si,Cr)<sub>5</sub> entspricht sie vielmehr der Zusammensetzung der unbekanntem Silizidphase in Nb-8,7Si-33,15 Cr (siehe Kapitel 5.1, S. 32). Für eine ausführliche Betrachtung dieses Phänomens sei an dieser Stelle auf Kapitel 5.3 verwiesen.

Die Phasenzusammensetzung wurde auf Grund der besseren Verfügbarkeit von EDX ebenfalls über ebenjene Methodik verifiziert. Dafür wurde beispielhaft die chem. Zusammensetzung der Silizidphase der Legierungen Nb-10Si-33,1Cr und Nb-8,7Si-33,1Cr betrachtet (Tabelle 7). Die Ergebnisse der jeweiligen Messmethode unterscheiden sich zwischen den beiden Legierungen im Rahmen der Messungenauigkeit nicht. Beim Vergleich zwischen WDX und EDX tritt hingegen ein deutlicher Unterschied auf. So wird mittels WDX stets ein höherer Nb- und Si-Gehalt gemessen, der Cr-Gehalt ist entsprechend wesentlich geringer. Die Unterschiede der absoluten Messwerte erklären sich aus der standardlosen EDX-Messung gegenüber dem standardbezogenen WDX. Zudem ist die Auflösung des WDX wesentlich höher, was in einer besseren Abgrenzung der charakteristischen Röntgenpeaks und somit in einem genaueren Analysenergebnis resultiert.

**Tabelle 7: Einfluss der Messmethodik auf die ermittelte chemische Zusammensetzung der Silizidphase, beispielhaft gezeigt an den Legierungen Nb-10Si-33,1Cr und Nb-8,7Si-33,1Cr.**

Legierung	Messmethode	Nb / At.%	Si / At.%	Cr / At.%
Nb-10Si-33,1Cr	WDX	54,0 ± 0,2	18,3 ± 0,1	27,7 ± 0,3
Nb-10Si-33,1Cr	EDX	51,6 ± 0,9	14,0 ± 0,7	34,4 ± 0,5
Nb-8,7Si-33,1Cr	WDX	52,8 ± 0,2	18,7 ± 0,4	28,5 ± 0,6
Nb-8,7Si-33,1Cr	EDX	50,2 ± 0,5	15,2 ± 0,2	34,6 ± 0,3

Um die beobachtete Entmischung der Schmelze zu verhindern und ternär-eutektische Gefügeanteile auszubilden, wurde bei der Legierung Nb-12Si-33,1Cr der Si-Gehalt weiter erhöht. Somit sollte die Legierung laut Berechnung folgendem Erstarrungspfad folgen:

1860,8 °C:  $L \rightarrow Cr_2Nb$  - Primärkristallisation von  $Cr_2Nb$  (16,7 %)

1793,6 °C:  $L \rightarrow Cr_2Nb + Nb_9(Si,Cr)_5$  - Erstarrung des zweiphasigen Eutektikums (41,9 %)

1765,7 °C:  $L \rightarrow Cr_2Nb + Nb_9(Si,Cr)_5 + (Nb)$  - ternär-eutektische Erstarrung (41,4 %)

Der Flächenanteil der primärkristallisierenden Phase  $Cr_2Nb$  am Gefüge konnte zu  $23,6 \pm 0,6$  % bestimmt werden (Abbildung 19). Ähnlich wie bei Nb-8,7Si-22Cr bildet sich die Silizidphase unmittelbar am Primärkristall, bevor die ternär-eutektische Erstarrung einsetzt und den Erstarrungsvorgang abschließt. Das ternär-eutektische Gefüge weist dabei die Zusammensetzung ( $60,7 \pm 0,1$  At.%) Nb, ( $10,8 \pm 0,6$  At.%) Si und ( $28,5 \pm 0,4$  At.%) Cr auf (ermittelt mit EDX).



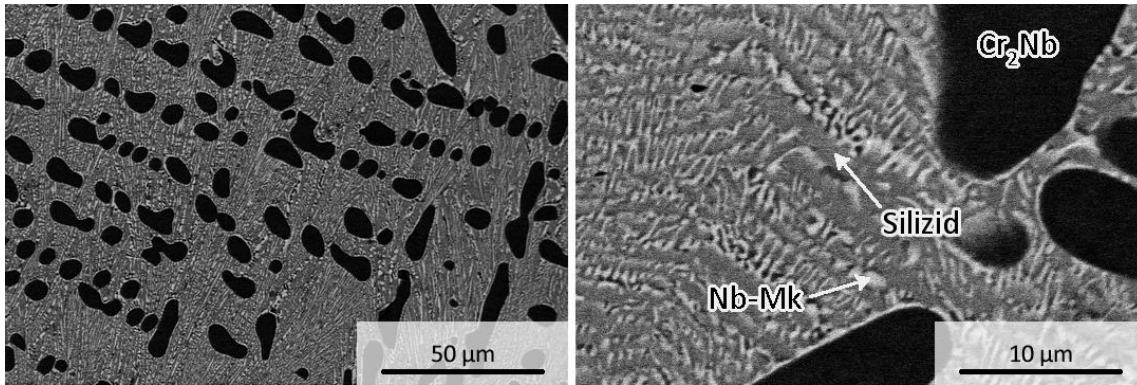


Abbildung 19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (BSE) des Gefüges der Legierung Nb-12Si33,1Cr in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Wie bisher in diesem Kapitel beschrieben, weisen nur einige der untersuchten Legierungen, speziell Nb-8,7Si-22Cr und Nb-12Si-33,1Cr, ternär-eutektische Gefügeanteile auf, wie in Abbildung 20 mit einem roten Kreis markiert zu sehen ist.

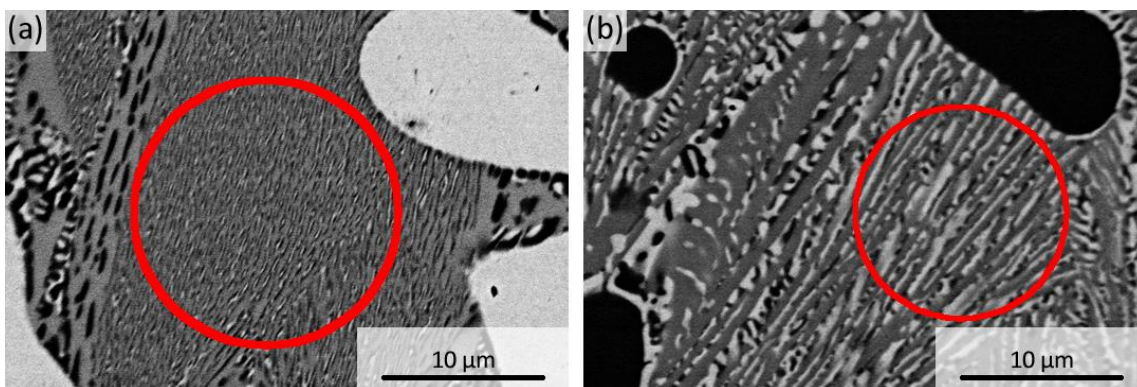


Abbildung 20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (BSE) des Gefüges der Legierungen (a) Nb-8,7Si-22Cr und (b) Nb-12Si-33,1Cr. In beiden sind ternär-eutektische Bereiche klar zu erkennen.

Unter Nutzung von ESMA wurden diese hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung quantifiziert (Tabelle 8). Für eine erste experimentelle Approximation einer vollkommen ternär-eutektischen Legierung wurde die Legierungszusammensetzung zu Nb-10,9Si-28,4Cr gewählt. Dies ist der Mittelwert aus den EDX-Ergebnissen der ternären Eutektika beider zuvor genannter Legierungen. Die EDX-Ergebnisse wurden, trotz der höheren Genauigkeit von WDX, als Auswahlgrundlage gewählt, da diese Messmethodik, neben ihrer unproblematischen Verfügbarkeit für die spätere Qualitätssicherung bei der Produktion von Probenmaterial, für beide Legierungen vergleichbare Ergebnisse liefert.



Tabelle 8: Quantifizierung der ternär-eutektischen Gefüge unter Nutzung von EDX.

Legierung	Nb / At.%	Si / At.%	Cr / At.%
Nb-8,7Si-22Cr	60,7 ± 0,1	11,0 ± 0,5	28,3 ± 0,5
Nb-12Si-33,1Cr	60,7 ± 0,1	10,8 ± 0,6	28,5 ± 0,4

Wie Abbildung 21 zeigt, ist das Gefüge der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr nahezu ausschließlich ternär-eutektisch, wobei sich das Eutektikum zellular ausbildet.

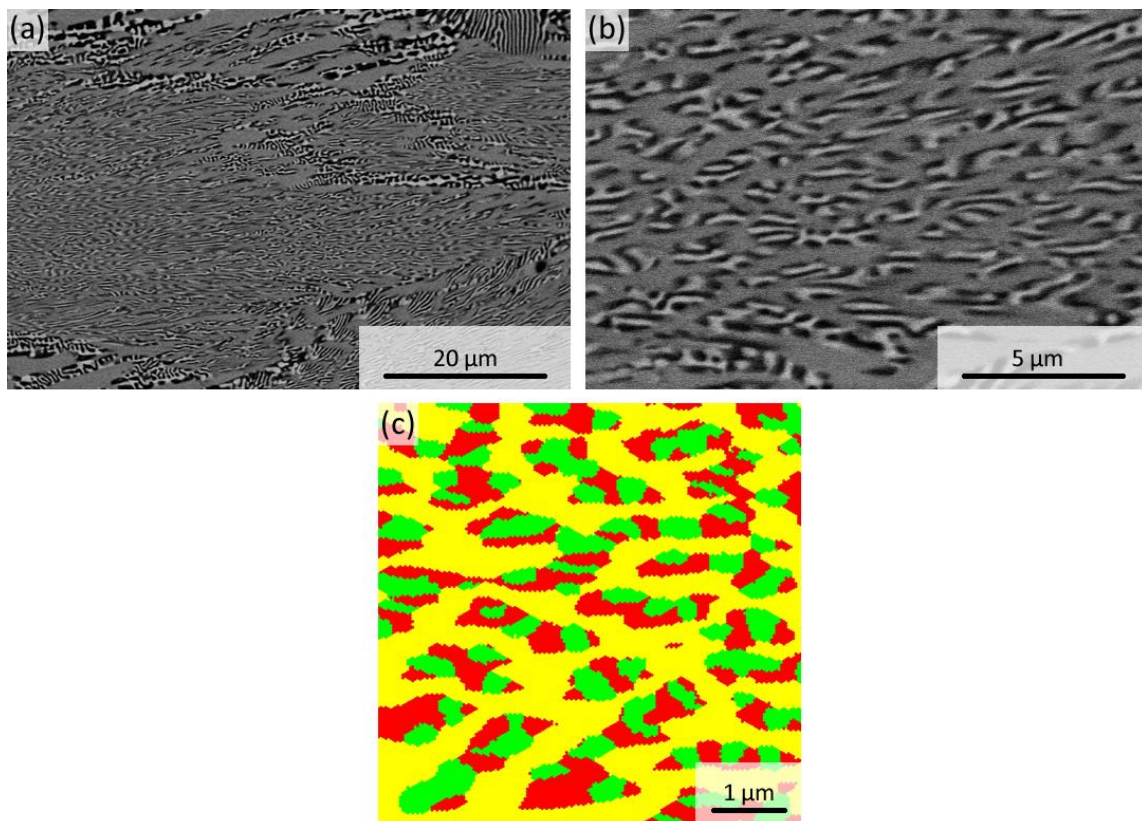


Abbildung 21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des ternär-eutektischen Gefüges der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr; (a-b) BSE-Kontrast, (c) EBSD, falschfarbkodierte Gefügaufnahme der Phasen  $Nb_9(Si,Cr)_5$  (gelb), Nb-Mk (grün) und  $Cr_2Nb$  (rot).

Als beteiligte Phasen konnten mittels WDX der Nb-Mk,  $Cr_2Nb$  und  $Nb_9(Si,Cr)_5$  identifiziert werden. Dabei bildet die Silizidphase (Phasenanteil  $67,7 \pm 4,2$  Vol.%) eine diskontinuierliche Matrix, wie in Abbildung 21c verdeutlicht wird. Weiterhin wurde die Zusammensetzung der eutektischen Zellen überprüft (Tabelle 9). Das erhaltene Ergebnis ist identisch mit der zuvor über EDX ermittelten chemischen Zusammensetzung.

Tabelle 9: Chemische Zusammensetzung der Phasen und Gefüge sowie Phasenanteile der ternäreutektischen Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr.

Phase / Gefüge	Phasenanteil	Nb / At.%	Si / At.%	Cr / At.%
Nb-Mk	14,6 ± 4,7	84,6 ± 2,5	2,4 ± 0,8	13,0 ± 2,0
Cr <sub>2</sub> Nb	17,7 ± 4,9	39,9 ± 2,3	12,6 ± 0,9	47,5 ± 1,6
Nb <sub>9</sub> (Si,Cr) <sub>5</sub>	67,7 ± 4,2	62,8 ± 1,3	16,2 ± 0,4	21,0 ± 1,6
ternäres Eutektikum	-	60,7 ± 0,4	28,4 ± 0,3	10,9 ± 0,3

Vereinzelt sind entlang der Zellgrenzen größere Bereiche aller beteiligten Phasen ersichtlich (Abbildung 22), welche unmittelbar vor dem ternären Eutektikum primär erstarren, jedoch auf Grund ihrer ähnlichen Morphologie nicht quantitativ vom Eutektikum zu trennen sind. Die Gesamtzusammensetzung konnte mit Nb-10,8Si-28,8Cr nasschemisch bestätigt werden.

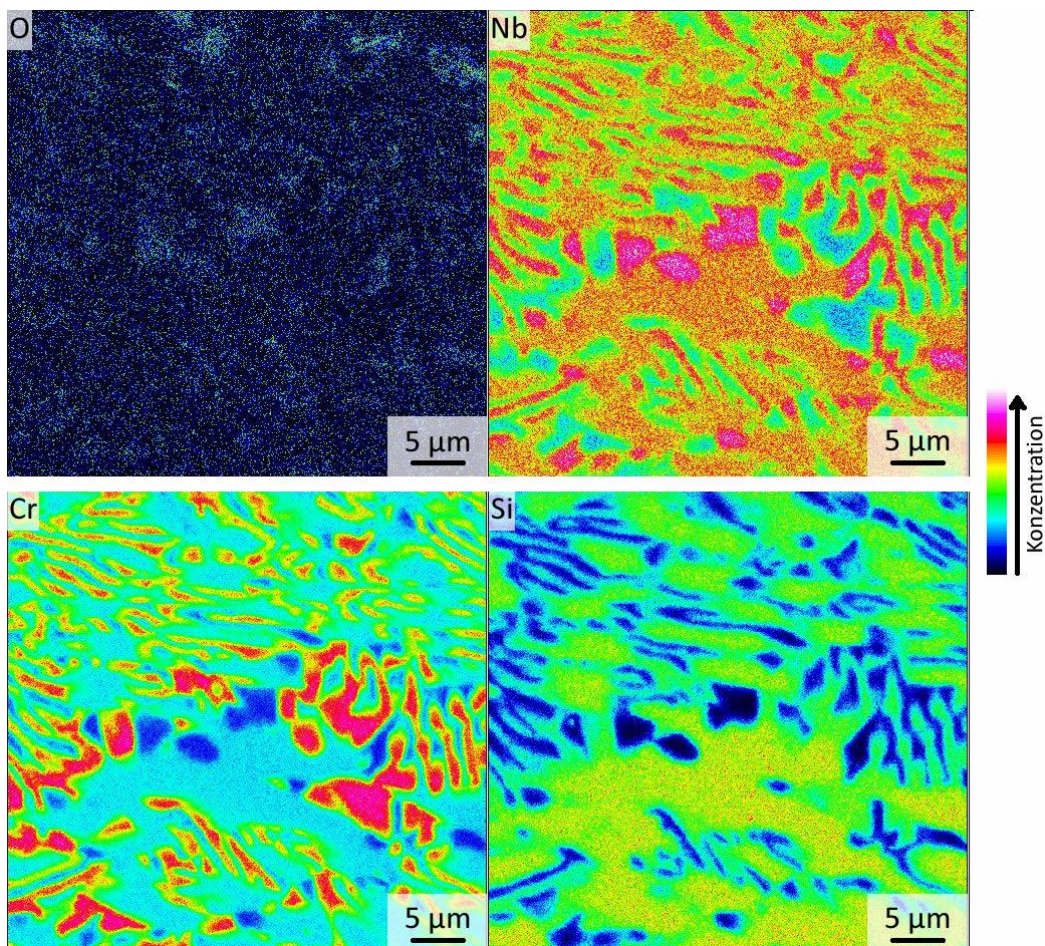
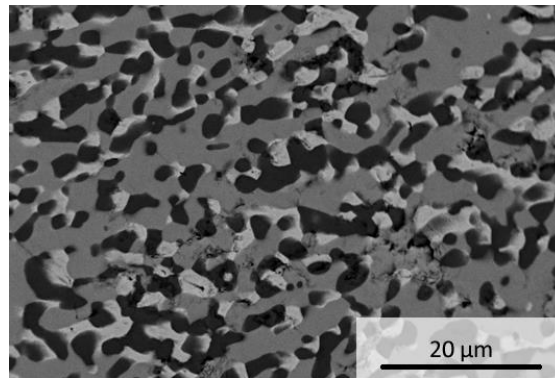


Abbildung 22: WDX – Mapping des Gefüges der ternäreutektischen Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr.

Zudem wurde mittels Wärmebehandlung bei 1600 °C ( $T/T_m = 0,92$ ) für 2h die thermodynamische Stabilität des Gefüges bestätigt, welche für Eutektika intrinsisch ist [53]. Wie verdeutlicht, bleibt abgesehen von der erwarteten Vergrößerung der Zusammenhang zwischen allen drei Phasen erhalten. Mittels EDX-Messungen konnte darüber hinaus bestätigt werden, dass die gleichen Phasen wie im Gusszustand vorliegen und ihre chemische Zusammensetzung im Bereich der Messunsicherheit konstant bleibt (Tabelle 10).



**Abbildung 23:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (BSE-Kontrast) des ternär-eutektischen Gefüges der Legierung Nb-10,9Si28,4Cr nach Wärmebehandlung bei 1600 °C für 2h.

Somit kann abschließend festgestellt werden, dass die Ermittlung und experimentelle Einstellung des ternären Eutektikums im Bereich der Messunsicherheit der angewandten Methoden um die Zusammensetzung Nb-10,9Si-28,4Cr erfolgreich durchgeführt wurde.

**Tabelle 10:** Chemische Zusammensetzung der Phasen der ternär-eutektischen Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr nach Wärmebehandlung bei 1600 °C für 2h.

Phase / Gefüge	Nb / At.%	Si / At.%	Cr / At.%
Nb-Mk	90,4 ± 0,4	1,1 ± 0,1	8,5 ± 0,3
Cr <sub>2</sub> Nb	37,6 ± 1,6	11,5 ± 0,3	50,9 ± 1,4
Nb <sub>9</sub> (Si,Cr) <sub>5</sub>	65,0 ± 1,4	15,1 ± 1,1	19,9 ± 2,2

In Tabelle 11 sind die im Laufe der Ermittlung des ternären Eutektikums betrachteten Legierungen zusammengefasst sowie ihre primär-kristallisierende Phase und die chemische Zusammensetzung der Silizidphase dargestellt. Es zeigt sich, dass eine Korrelation zwischen Primärkristallbereich und entstehender Silizidphase besteht. Bei primärer Erstarrung von Nb-Mk liegt die Silizidphase Nb<sub>9</sub>(Si,Cr)<sub>5</sub> vor, im Cr<sub>2</sub>Nb-Primärkristallbereich tritt eine unbekannte Silizidphase auf. Betrachtet man die (nah-)eutektischen Legierungen, so treten diese beiden Silizidphasen auch hier auf: das unbekannte Silizid im naheutektischen Nb-8,7Si-33,1Cr und Nb<sub>9</sub>(Si,Cr)<sub>5</sub> im ternär-eutektischen Nb-10,9Si-28,4Cr.

**Tabelle 11: Zusammenhang zwischen Legierungszusammensetzung, Primärkristallbereich und entstehender Silizidphase. Bei mit \* gekennzeichneten Legierungen beruht die Silizidzusammensetzung auf EDX-Messungen.**

Legierung	Primär- kristall	Zusammensetzung des Silizids			mögliche Silizidphase
		Nb / At.%	Si / At.%	Cr / At.%	
<b>Nb-8,7Si-22Cr</b>	Nb-Mk	63,3 ± 0,5	16,4 ± 0,3	20,3 ± 0,6	Nb <sub>9</sub> (Si,Cr) <sub>5</sub>
<b>Nb-12Si-25Cr*</b>	Nb-Mk	60,1 ± 0,1	15,5 ± 0,3	24,4 ± 0,4	Nb <sub>9</sub> (Si,Cr) <sub>5</sub>
<b>Nb-12Si-33,1Cr*</b>	Cr <sub>2</sub> Nb	58,0 ± 0,6	14,7 ± 1,5	27,3 ± 1,7	unbekannt
<b>Nb-10Si-33,1Cr</b>	Cr <sub>2</sub> Nb	54,0 ± 0,2	18,3 ± 0,1	27,7 ± 0,3	unbekannt
<b>Nb-8,7Si-33,1Cr</b>	nah- eutektisch	52,8 ± 0,2	18,7 ± 0,4	28,5 ± 0,6	unbekannt
<b>Nb-10,9Si-28,4Cr</b>	eutektisch	62,8 ± 1,3	16,2 ± 0,4	21,0 ± 1,6	Nb <sub>9</sub> (Si,Cr) <sub>5</sub>

Die unterschiedlichen Silizidphasen sind teils unbekannt bzw. nur wenig erforscht. Aus der Literatur konnte für die Phase Nb<sub>9</sub>(Si,Cr)<sub>5</sub> lediglich die Kristallstruktur (tetragonal, I4/mcm, isostrukturell zu Nb<sub>9</sub>GeCo<sub>4</sub>) entnommen werden [115]. Unter Kenntnis dieser ließen sich anhand von XRD-Spektren alle drei Phasen der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr indizieren, wie Abbildung 24 zu entnehmen ist. Auf Grund der Überlagerung der Peaks einzelner Phasen ist eine Kristallstrukturbestimmung an XRD-Spektren jedoch nicht eindeutig möglich. Daher ist diese für die naheutektische Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr in der vorliegenden Arbeit nicht erfolgt.

Die thermische Stabilität der Silizidphasen sowie die Gefügestabilität allgemein sollen im nachfolgenden Kapitel 5.3 ausführlich betrachtet werden.



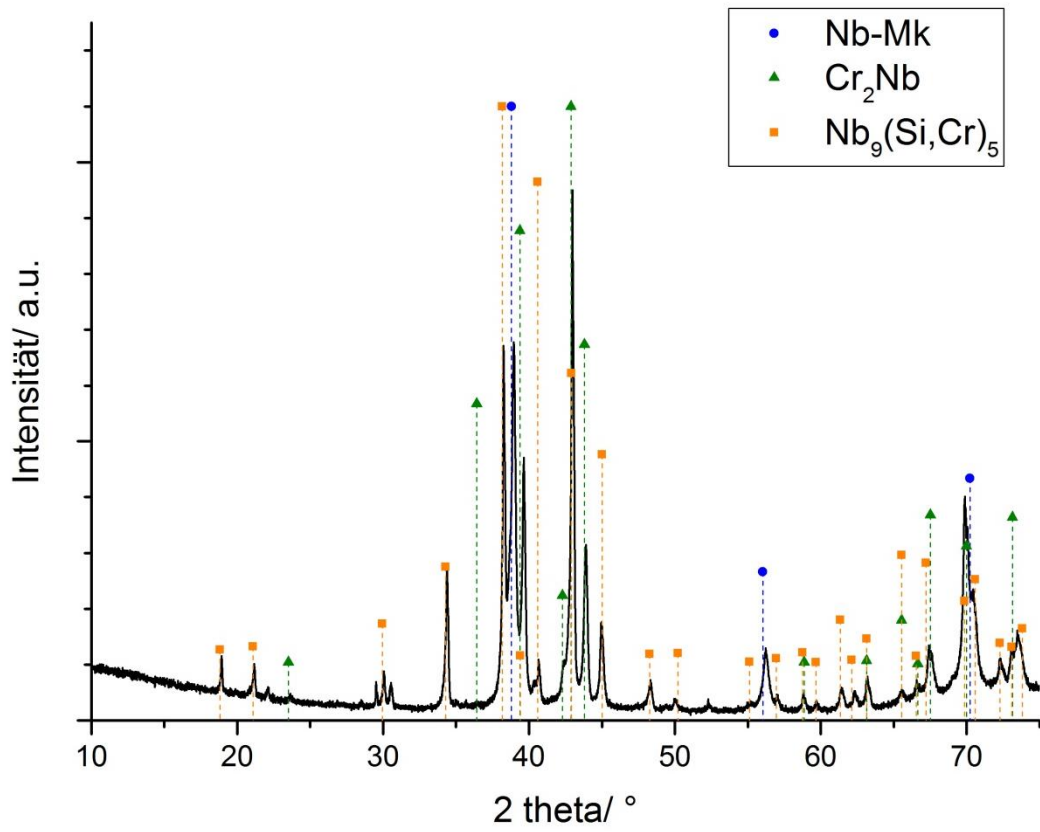


Abbildung 24: XRD-Spektrum der Legierung Nb-10,9-28,4Cr im Gusszustand.

### 5.3 Phasenstabilität im System Nb-Si-Cr

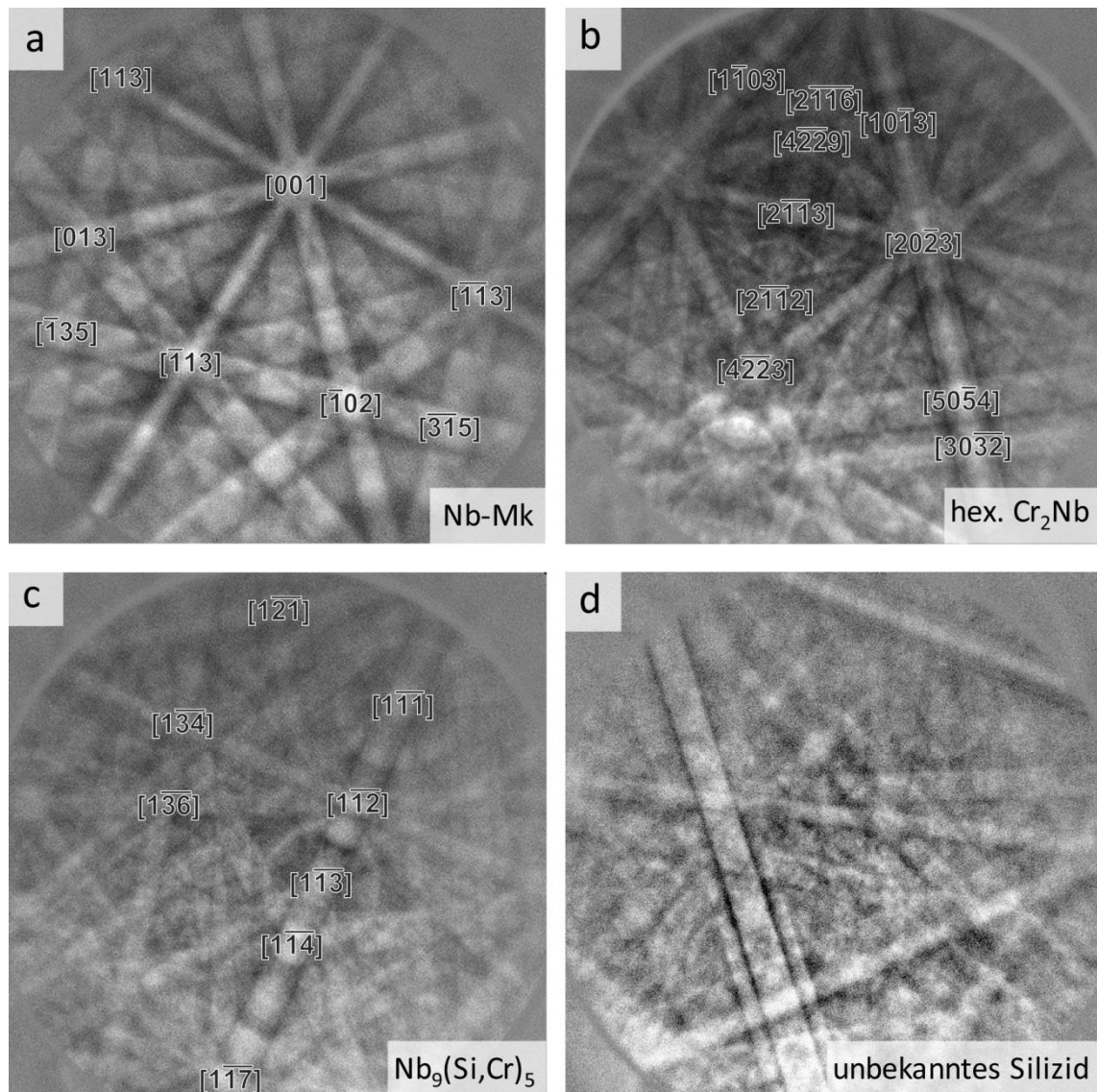
Zur Betrachtung der vorliegenden Phasen sowie der Überprüfung ihrer Stabilität bei hohen Temperaturen bis 1500 °C werden die experimentell ermittelte eutektische Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr sowie die naheutektische Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr untersucht.

Tabelle 12 fasst zunächst die chemische Zusammensetzung der in beiden Legierungen vorhandenen Phasen zusammen und zeigt die daraus geschlussfolgerten Phasen auf.

**Tabelle 12: Chemische Zusammensetzung der Phasen in den Legierungen Nb-10,9Si-28,4Cr und Nb-8,7Si-33,1Cr im Gusszustand (WDX-Ergebnisse).**

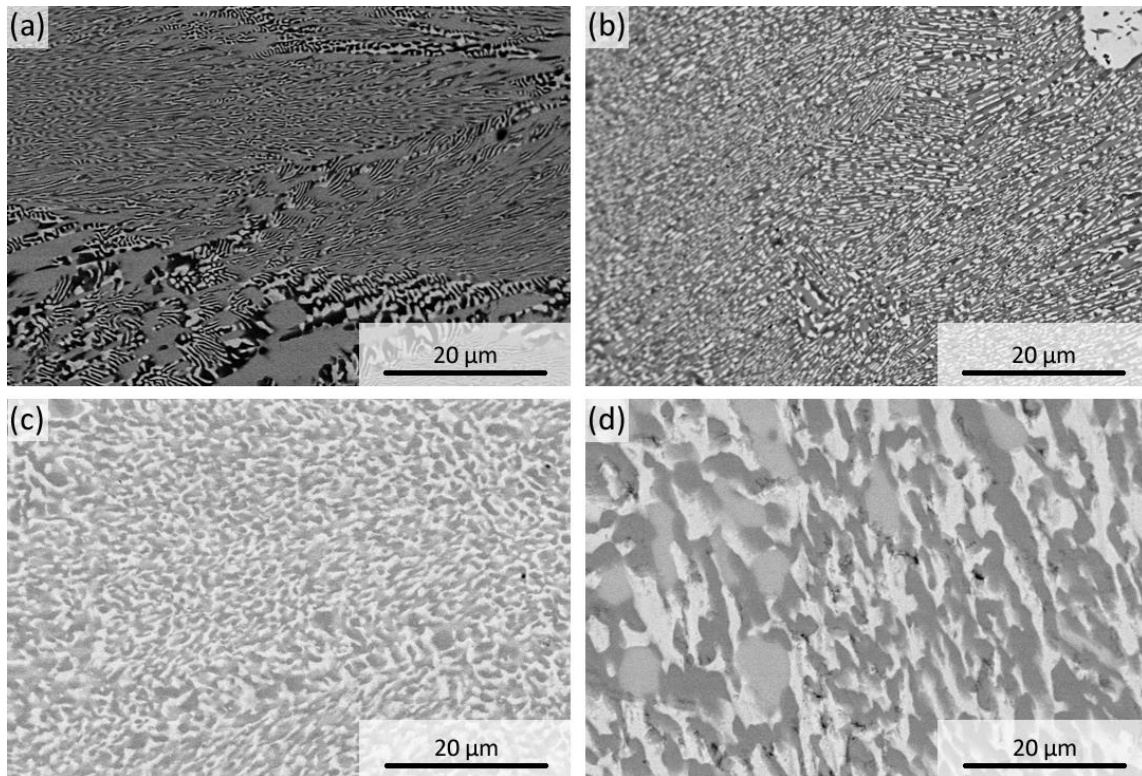
Legierung	Nb-10,9Si-28,4Cr			Nb-8,7Si-33,1Cr		
<b>Nb / At.%</b>	84,6 ± 2,5	39,9 ± 2,3	62,8 ± 1,3	91,7 ± 0,3	34,2 ± 0,4	52,8 ± 0,2
<b>Si / At.%</b>	2,4 ± 0,8	12,6 ± 0,9	16,2 ± 0,4	0,6 ± 0,4	11,4 ± 0,5	18,7 ± 0,4
<b>Cr / At.%</b>	13,0 ± 2,0	47,5 ± 1,6	21,0 ± 1,6	7,7 ± 0,2	54,4 ± 0,3	28,5 ± 0,6
<b>mögliche Phase</b>	Nb-Mk	Cr <sub>2</sub> Nb	Nb <sub>9</sub> (Si,Cr) <sub>5</sub>	Nb-Mk	Cr <sub>2</sub> Nb	unbekannt

Wie zuvor in Kapitel 5.2 festgestellt, liegen in beiden Legierungen Nb-Mk und Cr<sub>2</sub>Nb vor. Diese weisen abhängig von der Legierung geringe Unterschiede in der Konzentration der beteiligten Elemente auf. Auffällig ist die Substitution von Cr durch Si in Cr<sub>2</sub>Nb, die bereits in [72] berichtet wurde. Laut dieser Quelle lassen sich bis zu 26 At.% Si in Cr<sub>2</sub>Nb lösen, was zugleich zu einer Stabilisierung der hexagonalen C14-Hochtemperaturmodifikation bis auf Raumtemperatur führt. Diese hexagonale C14-Struktur (hP12, P6<sub>3</sub>/mmc) wandelt im binären Cr<sub>2</sub>Nb unterhalb 1600 °C in die kubische C15-Struktur (cF24, Fd $\bar{3}m$ ) um [70]. Darüber hinaus unterscheidet sich die chemische Zusammensetzung der Silizidphase in beiden Legierungen. Während in Nb-10,9Si-28,4Cr die Stöchiometrie der Phase Nb<sub>9</sub>(Si,Cr)<sub>5</sub> entspricht, kann diese in Nb-8,7Si-33,1Cr auf Grund des erhöhten Cr- und verringerten Nb-Gehaltes nicht eingestellt werden. Eine Überprüfung der WDX-Ergebnisse mittels EBSD, dargestellt in Abbildung 25, liefert identische Resultate. Während Nb-Mk und Cr<sub>2</sub>Nb in beiden Legierungen sowie Nb<sub>9</sub>(Si,Cr)<sub>5</sub> im ternären Eutektikum zweifelsfrei nachweisbar sind, lässt sich die unbekannte Silizidphase keiner bekannten Phase zuordnen.



**Abbildung 25:** Indizierte EBSD-Beugungsbilder der in Nb-10,9Si-28,4Cr vorhandenen Phasen: (a) Nb-Mk, (b)  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  und (c)  $\text{Nb}_9(\text{Si,Cr})_5$ ; sowie (d) der unbekanntes Silizidphase in der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr.

Zur Beurteilung der Gefüge- und Phasenstabilität wurde die Entwicklung der Gefügeparameter (Phasenanteile und -größen) unter verschiedenen Wärmebehandlungsbedingungen (Temperatur, Zeit) betrachtet. Dabei lag neben der Langzeitstabilität (500h) bei potentieller Einsatztemperatur in der Turbine (1200 °C) auch die Evaluation des Einflusses höherer Temperaturen (1300 °C und 1500 °C) bei kürzeren Haltezeiten (100h) im Fokus der Untersuchungen. Abbildung 26 zeigt das Gefüge der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr im Gusszustand und nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen, Tabelle 13 listet die korrespondierenden Phasenanteile und -größen auf.



**Abbildung 26:** Gefügestabilität der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr ausgehend vom (a) Gusszustand, für verschiedene Wärmebehandlungsparameter: (b) 1200 °C, 500 h; (c) 1300 °C, 100 h und (d) 1500 °C, 100h.

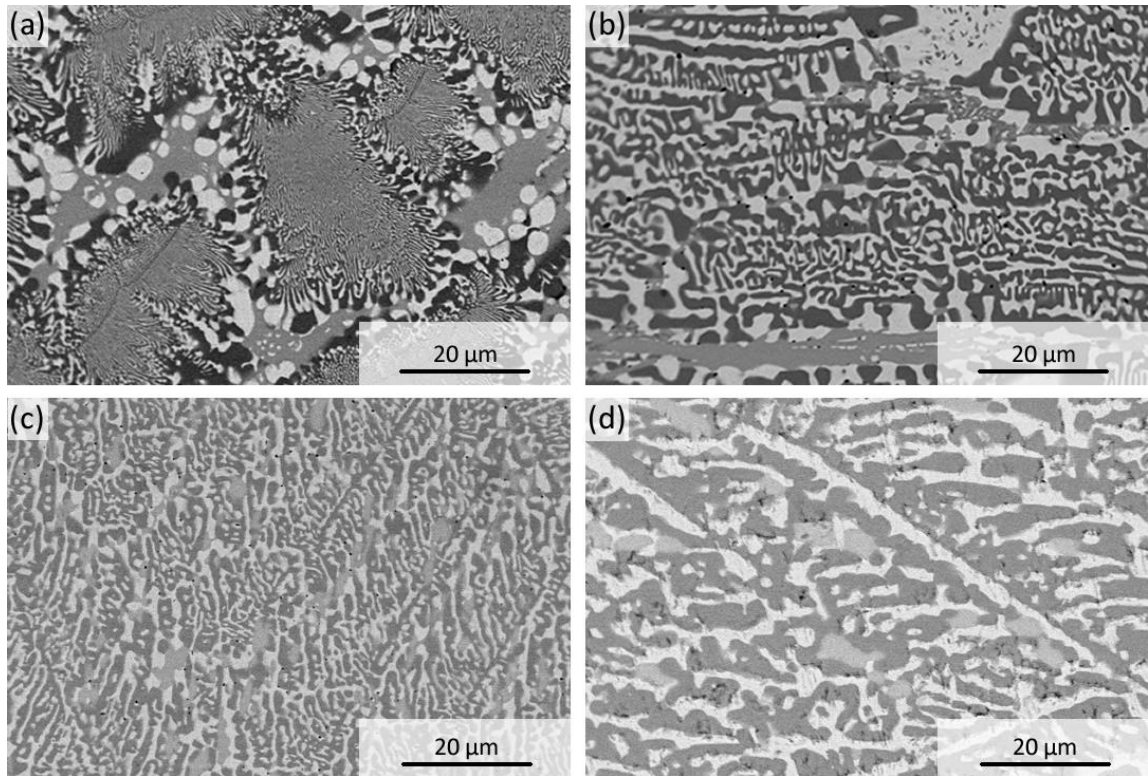
Verglichen mit dem Gusszustand kommt es bei allen Wärmebehandlungen zu einer Homogenisierung des Gefüges. Die inhomogenen Zellgrenzen lösen sich auf, das Gefüge wird ausschließlich ternär-eutektisch. Abgesehen von der Homogenisierung bleibt das Gefüge im Rahmen der Messwertstreuung bei 1200 °C über den untersuchten Zeitraum von 500h langzeitstabil. Bei 1300 °C ist eine geringe Vergrößerung der Phasen festzustellen, der Anteil der Silizidphase nimmt signifikant ab, während Nb-Mk und Cr<sub>2</sub>Nb gleichmäßig mehr werden. Der Matrixcharakter der Silizidphase geht verloren. Diese Effekte treten bei 1500 °C noch wesentlich ausgeprägter auf. Der Phasenanteil des Silizids hat sich gegenüber dem Gusszustand um 80 % verringert, die Phasengröße liegt um zwei Größenordnungen oberhalb des Wertes des selben Referenzzustandes.

**Tabelle 13:** Entwicklung von Phasenanteil und -größe der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr während unterschiedlicher Wärmebehandlungen.

	Phasenanteil / Vol.%			Phasengröße / µm <sup>2</sup>		
	Nb-Mk	Cr <sub>2</sub> Nb	Silizid	Nb-Mk	Cr <sub>2</sub> Nb	Silizid
<b>Guss</b>	14,6 ± 4,7	17,7 ± 4,9	67,7 ± 4,2	0,14 ± 0,01	0,21 ± 0,04	Matrix
<b>1200 °C, 500h</b>	12,0 ± 3,5	16,3 ± 4,7	63,4 ± 9,8	0,12 ± 0,02	0,18 ± 0,13	Matrix
<b>1300 °C, 100h</b>	29,0 ± 3,1	27,3 ± 2,4	43,7 ± 1,6	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,16	1,9 ± 1,7
<b>1500 °C, 100h</b>	40,9 ± 3,8	42,3 ± 2,1	16,8 ± 2,6	19,0 ± 7,4	15,0 ± 5,6	6,4 ± 1,7



Analog zum ternären Eutektikum Nb-10,9Si-28,4Cr lässt sich auch die Gefügestabilität der naheutektischen Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr beschreiben. Die entsprechenden Gefügaufnahmen und -parameter sind in Abbildung 27 und Tabelle 14 dargestellt.



**Abbildung 27:** Gefügestabilität der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr ausgehend vom (a) Gusszustand, für verschiedene Wärmebehandlungsparameter: (b) 1200 °C, 500 h; (c) 1300 °C, 100 h und (d) 1500 °C, 100h.

Es ist festzustellen, dass es bereits bei 1200 °C zu einer auffälligen Vergrößerung der Lamellen in den binär-eutektischen Zellen kommt, ohne dass sich die Zellgrenzen komplett auflösen. Daher bleibt bis einschließlich 1200 °C der bimodale Charakter des Gefüges erhalten. Offensichtlich reicht bei dieser Temperatur das Diffusionsvermögen der einzelnen Spezies nicht aus, um die groben, interzellularen Bereiche trotz langer Wärmebehandlungszeit vollständig zu homogenisieren. Dies ist ab 1300°C der Fall. Die Phasengröße nimmt dabei zu, auch wenn die Vergrößerung verglichen mit dem ternären Eutektikum auf Grund der größeren Ausgangsphasengröße geringer ausfällt. Der Silizidanteil nimmt, auch bei hohen Wärmebehandlungstemperaturen, kaum ab, ist jedoch bereits im Gusszustand wesentlich geringer als in der ternär-eutektischen Legierung. Darüber hinaus konnte eine Zunahme des  $\text{Cr}_2\text{Nb}$ -Anteils verzeichnet werden, sodass diese Phase oberhalb 1300 °C Matrixcharakter aufweist.

**Tabelle 14: Entwicklung von Phasenanteil und -größe der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr während unterschiedlicher Wärmebehandlungen.**

	Phasenanteil / Vol.%			Phasengröße / $\mu\text{m}^2$		
	Nb-Mk	Cr <sub>2</sub> Nb	Silizid	Nb-Mk	Cr <sub>2</sub> Nb	Silizid
<b>Guss</b>	40,8 ± 2,0	53,5 ± 2,3	5,8 ± 0,3	0,4 ± 0,2	0,7 ± 0,4	7,2 ± 2,9
<b>1200 °C, 500h</b>	44,0 ± 2,3	49,9 ± 2,5	6,1 ± 1,1	6,6 ± 3,3	7,5 ± 2,1	3,6 ± 1,6
<b>1300 °C, 100h</b>	35,6 ± 2,9	53,5 ± 2,8	10,9 ± 1,5	1,3 ± 0,4	4,3 ± 1,3	2,6 ± 0,4
<b>1500 °C, 100h</b>	31,2 ± 1,0	64,0 ± 0,9	4,7 ± 0,6	4,0 ± 0,6	Matrix	7,9 ± 1,2

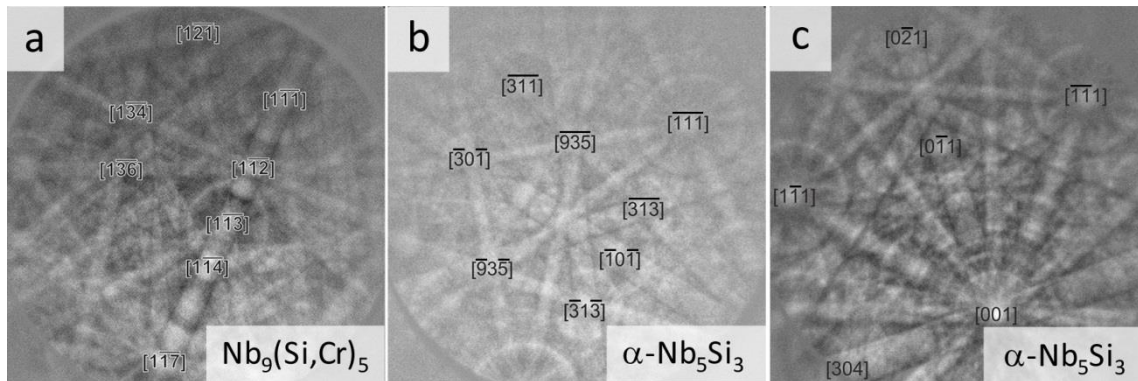
Beide betrachtete Legierungen unterliegen somit teils starken Veränderungen der Gefügemorphologie während der Wärmebehandlungen. Dabei fällt insbesondere die Abnahme des Anteils der jeweiligen Silizidphase auf, welche bei Nb-10,9Si-28,4Cr signifikant ist. Zur Überprüfung möglicher Phasenumwandlungen wurden lokale chemische Analyse in beiden Legierungen mittels WDX durchgeführt, deren Ergebnisse exemplarisch für den Zustand nach 1500 °C für 100h in Tabelle 15 dargestellt sind.

**Tabelle 15: Chemische Zusammensetzung der Phasen in den Legierungen Nb-10,9Si-28,4Cr und Nb-8,7Si-33,1Cr nach Wärmebehandlung bei 1500 °C für 100 h (WDX-Ergebnisse).**

Legierung	Nb-10,9Si-28,4Cr			Nb-8,7Si-33,1Cr		
<b>Nb / At.%</b>	89,9 ± 0,2	33,8 ± 0,2	60,5 ± 0,1	91,1 ± 0,4	34,2 ± 0,3	60,4 ± 0,3
<b>Si / At.%</b>	0,4 ± 0,1	12,4 ± 0,3	38,0 ± 0,2	0,6 ± 0,2	12,6 ± 0,2	38,3 ± 0,3
<b>Cr / At.%</b>	9,7 ± 0,2	53,7 ± 0,4	1,5 ± 0,1	8,3 ± 0,4	53,2 ± 0,4	1,3 ± 0,1
<b>mögliche Phase</b>	Nb-Mk	Cr <sub>2</sub> Nb	Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Nb-Mk	Cr <sub>2</sub> Nb	Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>

Es ist festzustellen, dass sich die Zusammensetzung der Phasen in beiden Legierungen durch die Wärmebehandlung angleicht. Dabei fällt auf, dass sich im Vergleich zum Gusszustand (siehe Tabelle 12, S. 46) die Phasenzusammensetzungen der ternär-eutektischen Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr wesentlich stärker verändern als jene der naheutektischen Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr. Dies ist konsistent mit der vorab festgestellten wesentlich stärker ausgeprägten Veränderung der Phasenanteile der ternär-eutektischen Legierung. Während in beiden Legierungen trotz leicht veränderter chemischer Phasenzusammensetzung nach wie vor Nb-Mk und Cr<sub>2</sub>Nb vorliegen (Bestätigung mittels EBSD, siehe Abbildung 64, S. 138 im Anhang), weisen die Silizidphasen signifikante Änderungen der Elementanteile auf. So liegen in beiden Silizidphasen  $\approx 38$  At.% Si vor, der Cr-Gehalt ist signifikant verringert ( $\approx 1,5$  At.%). Die Stöchiometrie weist somit auf Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> hin.

Mittels EBSD-Beugungsbildern, dargestellt in Abbildung 28, konnten die entstehenden Silizidphasen als tetragonales  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> identifiziert werden.

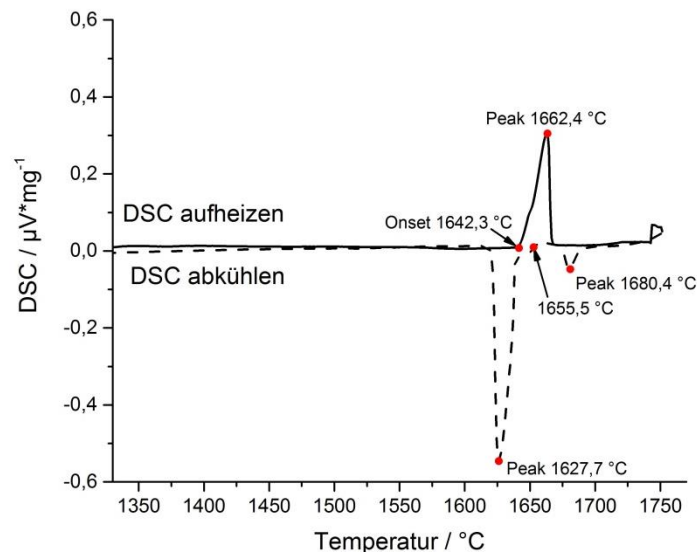


**Abbildung 28:** Indizierte EBSD-Beugungsbilder zur Visualisierung der Änderung der Silizidphase, exemplarisch dargestellt für Nb-10,9Si-28,4Cr von Nb<sub>9</sub>(Si,Cr)<sub>5</sub> im Gusszustand (a) zu  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> nach Wärmebehandlung bei 1300 °C (b) bzw. 1500 °C (c), jeweils für 100h.

Die Phasenumwandlung von Nb<sub>9</sub>(Si,Cr)<sub>5</sub> (Abbildung 28) bzw. der unbekanntes Silizidphase (siehe Abbildung 65 im Anhang) in Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> ist in beiden untersuchten Legierungen vorhanden. Sie tritt bei Langzeitwarmebehandlungen im Temperaturbereich von 1300 °C bis 1500 °C auf (Abbildung 28). Bei geringeren Temperaturen findet hingegen keine Umwandlung im untersuchten Zeitraum von bis zu 500 h statt.

Zur Klärung der Fragestellung, inwiefern es sich bei vorliegender Phasenumwandlung um eine reversible Umwandlung im Festkörper handelt, wurden DSC-Messungen durchgeführt. Denkbar wäre bspw. eine Reaktion analog zum eutektoiden Zerfall Nb<sub>3</sub>Si → Nb-Mk + Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> im binären System Nb-Si (siehe Abbildung 3). Bei Messungen bis 1450 °C konnten für beide Legierungen keine ausgeprägten Umwandlungspeaks bei Aufheizung und/oder Abkühlen festgestellt werden (siehe Abbildung 66 im Anhang). Auch eine exemplarische Messung an Nb-10,9Si-28,4Cr über die Solidustemperatur hinaus (bis 1750 °C), dargestellt in Abbildung 29, liefert keinen Anhaltspunkt für eine Festkörperreaktion. Es ist zu vermuten, dass die auftretende Umwandlung entweder kinetisch gehemmt ist oder sehr langsam abläuft, sodass sie mit den in der DSC üblichen Heiz- und Kühlraten nicht detektiert werden kann. Diese Vermutung wird von der Feststellung gestützt, dass in Kapitel 5.2 bei einer vergleichsweise kurzen Wärmebehandlung für 2h selbst bei 1600 °C keine Phasenumwandlung festgestellt wurde. Eine sehr langsame Reaktionskinetik ist zudem bereits für den eutektoiden Zerfall im binären System Nb-Si bekannt. So tritt dort selbst nach einer Wärmebehandlung bei 1500 °C für 500 h kein vollständiger eutektoider Zerfall von Nb<sub>3</sub>Si in Nb-Mk und  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> ein [38]. Daher sind die hier erhaltenen Ergebnisse nicht ungewöhnlich. Inwiefern es sich in vorliegendem Fall bei der Bildung von Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> also um eine invariante Reaktion im Festkörper

handelt und welcher Reaktionsgleichung sie folgt, ließ sich im Rahmen dieser Arbeit mit den verfügbaren Messmethoden nicht abschließend klären.



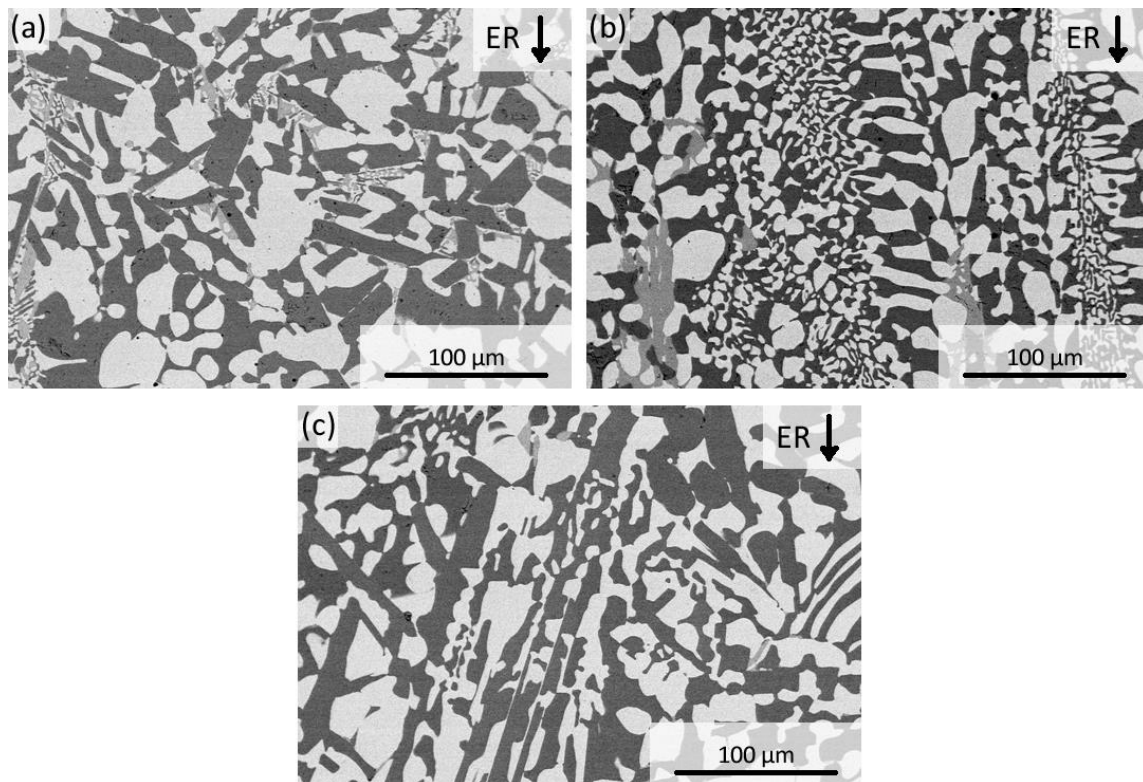
**Abbildung 29:** DSC-Kurven für die Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr. Aufheizkurven sind durchgehend, Abkühlkurven gestrichelt dargestellt.

Obwohl beide betrachteten Legierungen eine Veränderung der Phasenanteile und -zusammensetzungen während der Wärmebehandlungen aufweisen, fällt diese in der naheutektischen Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr vergleichsweise gering aus. Auf Grund der größeren Gefügestabilität scheint sie für die Untersuchung der Gefügeentwicklung während der gerichteten Erstarrung und einen anschließenden Vergleich der mechanischen Eigenschaften im Guss-, DS- und wärmebehandelten Zustand besonders geeignet. Im nachfolgenden Kapitel soll daher zunächst auf die Beeinflussung der Gefügeentwicklung während der gerichteten Erstarrung dieser Legierung näher eingegangen werden.

## 5.4 Gefügeentwicklung während der gerichteten Erstarrung

Die naheutektische Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr wurde hinsichtlich der Entwicklung des Gefüges für verschiedene Erstarrungsparameter bei der gerichteten Erstarrung untersucht. Wie in Kapitel 3 erwähnt, wird die Gefügeentwicklung dabei prinzipiell durch die Form der Erstarrungsfront beeinflusst, die hauptsächlich von zwei Faktoren abhängt: (i) von der Erstarrungsgeschwindigkeit und (ii) vom Temperaturgradienten. Der Temperaturgradient ist ein anlagenspezifischer Wert, welcher zusätzlich durch die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  des Probenmaterials beeinflusst wird. Diese ist allerdings nur im Rahmen der Legierungszusammensetzung, nicht jedoch während des Prozesses selbst

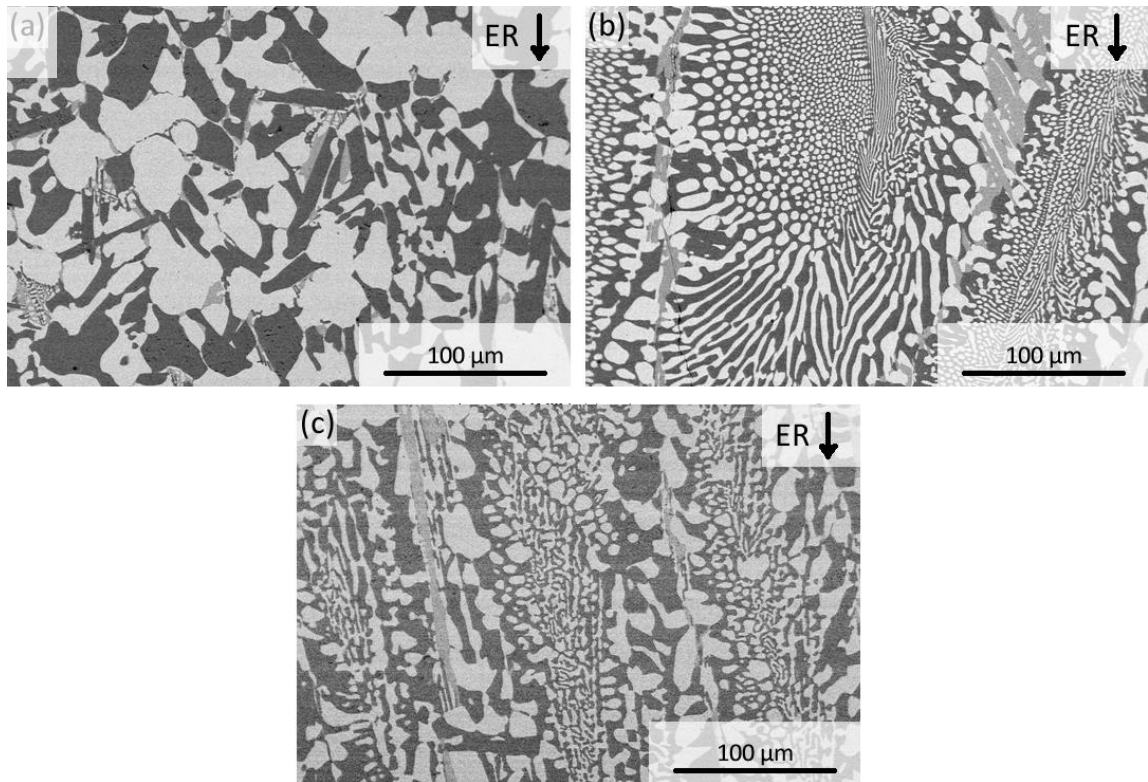
veränderbar. Entsprechend wurde der Einfluss unterschiedlicher Abzugsgeschwindigkeiten auf die Gefügeentwicklung untersucht. Bei mittlerer Abzugsgeschwindigkeit von 36 mm/h (Abbildung 30a) ist keine Ausrichtung des Gefüges erkennbar. Vielmehr ist ein dreiphasiges Gefüge nahezu äquialer Struktur entstanden. Die vorliegenden Phasen wurden analog zu Kapitel 5.3 als Nb-Mk (hellgrau),  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  (dunkelgrau) sowie unbekannter Silizidphase bestimmt. Wird die Erstarrungsgeschwindigkeit signifikant auf 18 mm/h verringert, ändert sich die Morphologie des Gefüges zu gerichtet-zellular (Abbildung 30b). Die eutektischen Zellen bestehen hierbei aus Nb-Mk und  $\text{Cr}_2\text{Nb}$ , während die Silizidphase statistisch im Gefüge verteilt vorliegt und nicht an die eutektische Erstarrung gekoppelt zu sein scheint. Zudem ist innerhalb der Zellen nur eine beschränkte Kontinuität der Phasen festzustellen. Die Phasenkontinuität konnte durch eine weitere Verringerung der Abzugsgeschwindigkeit auf 12 mm/h (Abbildung 30c) signifikant verbessert werden. In dem dabei entstehenden ausgerichteten Gefüge erstarren erneut Nb-Mk und  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  gekoppelt, während die Silizidphase keine definierte Kopplung aufweist. Bedingt durch die langsame Abzugsgeschwindigkeit und dem daraus resultierenden längeren Verbleib der erstarrten Gefüge bei hohen Temperaturen in der Nähe der Erstarrungsfront kommt es zu einer ausgeprägten Vergrößerung des Gefüges, was bereits für Nb /  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  - Eutektika berichtet wurde [116]. Wie erwartet kann durch Verringerung der Erstarrungsgeschwindigkeit die Ausrichtung und Kontinuität des Gefüges verbessert werden. Da es sich bei der eutektischen Reaktion um einen diffusionskontrollierten Prozess handelt, ist dies mit der erhöhten Zeit für Diffusionsvorgänge mit sinkender Erstarrungsgeschwindigkeit erklärbar. Trotz der geringen Erstarrungsgeschwindigkeit konnte das angestrebte volllamellare Gefüge nicht ausgebildet werden. Auch die Homogenität des Gefüges über die Probenlänge ist nicht zufriedenstellend. Die nach [106], Abbildung 8 (S. 16), zur Verfügung stehenden Parameter zur Beeinflussung der Erstarrungsfront erweisen sich als nicht ausreichend. Im Folgenden wird daher ein weiterer Einflussfaktor, die Rotationsrichtung und -geschwindigkeit der Proben während der gerichteten Erstarrung näher erläutert. Auch zum Effekt dieser Einflussgröße stehen erste Ergebnisse aus der Literatur zur Verfügung [116].



**Abbildung 30: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Rückstreuелеktronenkontrast) der gerichtet erstarrten naheutektischen Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr bei Verwendung unterschiedlicher Erstarrungsgeschwindigkeiten: (a) 36 mm/h, (b) 18 mm/h und (c) 12 mm/h. Die Erstarrungsrichtung „ER“ ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.**

Bei der eutektischen Erstarrung muss unmittelbar vor der Erstarrungsfront ein Stofftransport stattfinden, um die für die Phasenbildung notwendige chemische Zusammensetzung einzustellen. Der Stofftransport erfolgt dabei primär durch Diffusion. Sofern es nicht möglich ist, die notwendige chemische Zusammensetzung vor der Phase kontinuierlich aufrecht zu erhalten, kann es zu einer drastischen Verschiebung des Zustandspunktes der Schmelze vor der Phase kommen. Dies kann zur Bildung unerwarteter Phasen führen. Es kommt, bedingt durch kontinuierliche veränderte Konzentrationen der Legierungselemente an der Erstarrungsfront, zur konstitutionellen Unterkühlung und somit Ausbildung von Gefügen beschränkter Phasenkontinuität und Homogenität, wie sie in Abbildung 30 gezeigt sind. Zur Ausbildung kontinuierlicher, lamellarer Strukturen bei der gerichteten Erstarrung ist es demnach notwendig, die chemische Zusammensetzung vor der Erstarrungsfront homogen aufrecht zu erhalten und die konstitutionelle Unterkühlung zu minimieren, um über den gesamten Zonenziehprozess identische Erstarrungsbedingung zu erreichen. Neben der bereits erwähnten Erhöhung der Diffusionszeit lässt sich dies durch erhöhte Konvektion in der Schmelzzone erreichen. Abgesehen von der durch die induktive Heizung erzeugten Konvektion lässt sich diese maßgeblich durch Rotation der Probe beeinflussen. Betrachtet man die Probe als durch die Schmelzzone zweigeteilten Stab, lassen sich die beiden Teile im Gleichlauf und gegenläufig

zueinander rotieren. Der Gleichlauf, der bei allen bisher betrachteten Proben 10 U/min betrug, dient jedoch nur zur Homogenisierung des durch die Geometrie der Induktorspule bedingten asymmetrischen Temperaturprofils. Im Gegenlauf wird zusätzlich zu diesem Effekt die Konvektion in der Schmelzzone durch Scherung erhöht, was zur chemischen Homogenisierung der Schmelze führen sollte.



**Abbildung 31:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Rückstreuelektronenkontrast) der gerichtet erstarrten Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr bei Verwendung unterschiedlicher Erstarrungsparameter: (a) 36 mm/h & Gleichlauf 10 U/min, (b) 36 mm/h & Gegenlauf (10 U/min je Probenende) und (c) 18 mm/h & Gegenlauf (10 U/min je Probenende). Die Erstarrungsrichtung ist durch einen Pfeil gekennzeichnet.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden Proben bei Abzugsgeschwindigkeiten von  $v = 36$  mm/h und  $v = 18$  mm/h gerichtet erstarrt, wobei die Probenenden im Gegenlauf mit je 10 U/min ( $\Sigma 20$  U/min) rotiert wurden. Im Vergleich zur bei  $v = 36$  mm/h im Gleichlauf gerichtet erstarrten Probe (Abbildung 31a) ohne erkennbare Ausrichtung des äquiaxialen Gefüges weist das im Gegenlauf zonengezogene Material bei identischer Abzugsgeschwindigkeit ein deutlich gerichtet-zelluläres Gefüge auf (Abbildung 31b). Eine Ausrichtung senkrecht zur Erstarrungsrichtung ist klar erkennbar, die Kontinuität der Phasen konnte signifikant gesteigert werden, sodass volllamellare Bereiche über eine Länge von etwa 100 µm festgestellt werden. Kombiniert mit einer verringerten Abzugsgeschwindigkeit ( $v = 18$  mm/h, Abbildung 31c) können Homogenität und Ausrichtung des Gefüges sowie Kontinuität der Phasen weiter gesteigert werden, was die Hypothese zum Einfluss der Konvektion auf die Gefügeentwicklung beim Zonenziehen bestätigt.

Wie aus Tabelle 16 zu entnehmen ist, bleiben trotz des Einflusses der Erstarrungsgeschwindigkeit und Umdrehungsrichtung auf die Gefügeausrichtung die Phasenanteile unverändert. Die Werte entsprechen dabei denen des Gleichgewichtsgefüges des Gusszustandes nach Wärmebehandlung bei 1200 °C für 500h (siehe Tabelle 14, Kapitel 5.3)

**Tabelle 16: Einfluss von Erstarrungsgeschwindigkeit und Umdrehungsrichtung auf die Phasenanteile von Nb-8,7Si-33,1Cr. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Wellen betrug konstant 10 U/min, lediglich die Umdrehungsrichtung wurde von Gleichlauf zu Gegenlauf variiert.**

v / mm/h	Gleichlauf	Gegenlauf	Phasenanteil / %		
			Nb-Mk	Cr <sub>2</sub> Nb	Silizid
12	X		44,0 ± 3,0	46,0 ± 2,9	10,0 ± 4,8
18	X		41,6 ± 4,1	43,9 ± 3,2	14,5 ± 6,4
36	X		43,8 ± 5,2	43,6 ± 5,0	12,6 ± 9,9
18		x	42,0 ± 5,2	39,9 ± 8,2	18,1 ± 11,4
36		x	40,6 ± 2,6	41,3 ± 3,3	18,1 ± 5,0

## 5.5 Mechanische Eigenschaften

Nachdem die Gefügeentwicklung und -stabilität der eutektischen und naheutektischen Legierung detailliert betrachtet wurden, soll im Folgenden eine Korrelation zwischen Gefüge und Materialeigenschaften erfolgen. Dazu werden zunächst die mechanischen Eigenschaften betrachtet. Zum einen wird das Verformungsverhalten bei hoher Temperatur im Bereich des Kriechens charakterisiert, zum anderen die Bruchzähigkeit bei Raumtemperatur.

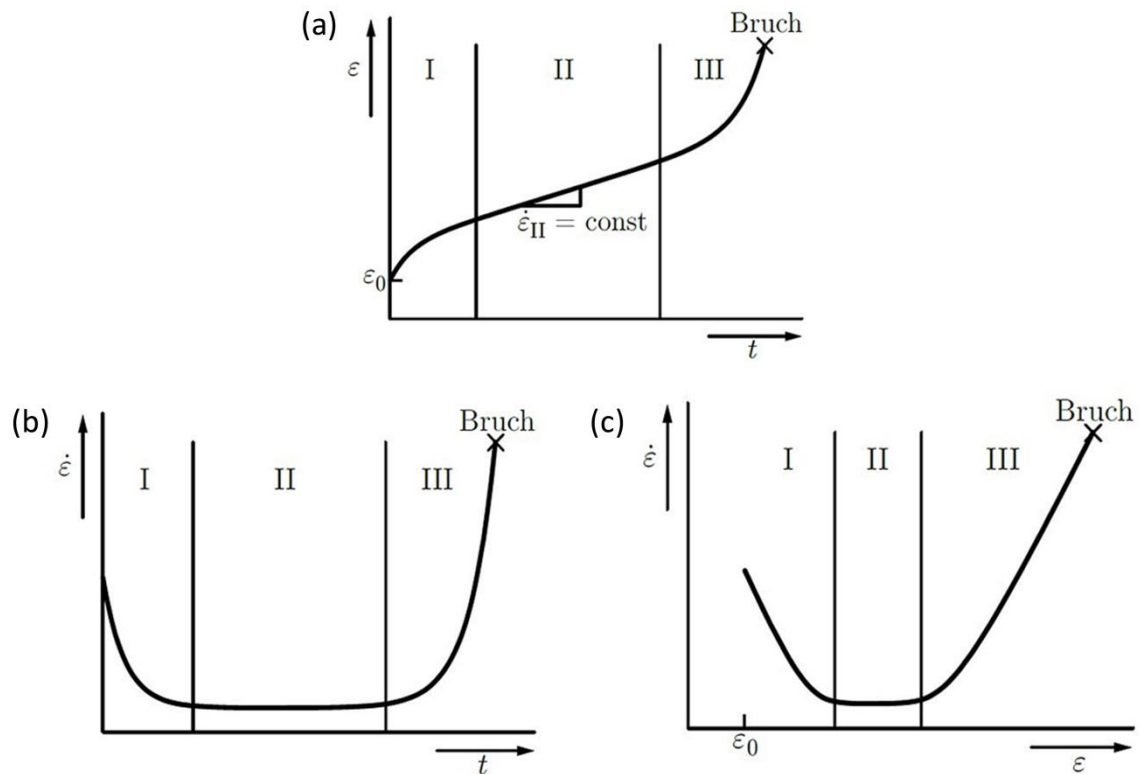
### 5.5.1 Kriechverhalten

Während des Einsatzes unterliegen Turbinenschaufeln und damit die eingesetzten Werkstoffe einem komplexen Belastungsprofil, welches sich aus mechanischen und oxidativ-korrosiven Bestandteilen zusammensetzt. Bei den mechanischen Belastungen kommt der zeitabhängigen, plastischen Verformung unter konstanter Last eine besondere Bedeutung zu. Die Kriechverformung resultiert aus der auf die Turbinenschaufel wirkenden Rotationskraft und tritt bereits bei Spannungen unterhalb der Fließgrenze auf, sofern eine homologe Temperatur  $T_s/T \geq 0,4$  vorherrscht.

In Abbildung 32a ist die Kriechdehnung  $\epsilon$  über der Zeit  $t$  aufgetragen. Der Prozess des Kriechens kann häufig in drei Bereiche unterteilt werden. In Bereich I kommt es bei Aufbringen der Last



zunächst zu einer spontanen, überwiegend elastischen Verformung. Mit der Zeit nimmt die irreversible, plastische Dehnung zu, die Steigung der Kurve verringert sich währenddessen auf Grund zunehmender Versetzungsdichte und -wechselwirkung stark und nähert sich durch gleichzeitige Versetzungsannihilation einem konstanten Wert an. In einer Auftragung der Dehnrates  $\dot{\epsilon}$  über der Zeit  $t$  (Abbildung 32b) bzw. der Dehnrates  $\dot{\epsilon}$  über der Dehnung  $\epsilon$  (Abbildung 32c) spiegelt sich dieser Effekt in einer Abnahme der initialen Dehnrates bis zum Erreichen eines minimalen Wertes wieder.



**Abbildung 32: Darstellung der (a) Dehnung über der Zeit (Zeitstandschaubild), (b) Dehnrates über der Zeit sowie (c) Dehnrates über der Dehnung; alle entnommen aus [87].**

Im Anschluss an den Bereich I des primären Kriechens bleibt die Steigung der Kurve (Abbildung 32a) bzw. die Dehnrates (Abbildung 32b+c) bei Erreichen eines Gleichgewichtes zwischen Versetzungserzeugung und -annihilation über mehrere Prozent plastischer Dehnung konstant, was als sekundäres bzw. stationäres Kriechen bezeichnet wird (Bereich II). Die stationäre Dehnrates folgt nach [87] dabei

$$\dot{\epsilon}_{\text{stationär}} = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (5)$$

A: Materialkonstante

n: Kriech- bzw. Spannungsexponent

Q: Aktivierungsenergie des Kriechprozesses

Da Kriechen einen thermisch aktivierten Prozess darstellt, korreliert die Aktivierungsenergie für einphasige Werkstoffe mit dem Wert der Selbstdiffusion der Atome. Eine diesem Potenzgesetz folgende Kriechverformung wird als Potenzgesetz-Kriechen (engl. power-law creep) bzw. Norton-Kriechen bezeichnet. Der Spannungsexponent nimmt üblicherweise Werte nahe 1 für Diffusionskriechen, 2 - 3 für Korngrenzgleiten und 3 - 8 für Versetzungskriechen an [87]. Auf die unterschiedlichen Kriechmechanismen soll überblicksartig später in diesem Kapitel eingegangen werden. Im Bereich III schließlich nimmt die Steigung (Abbildung 32a) bzw. die Dehnrage (Abbildung 32b+c) mit Einsetzen der inneren Materialschädigung durch Riss- und Porenbildung, welche bevorzugt an den Tripelpunkten der Korn- und Phasengrenzen auftritt, im tertiären Kriechbereich bis zum Versagen wieder zu.

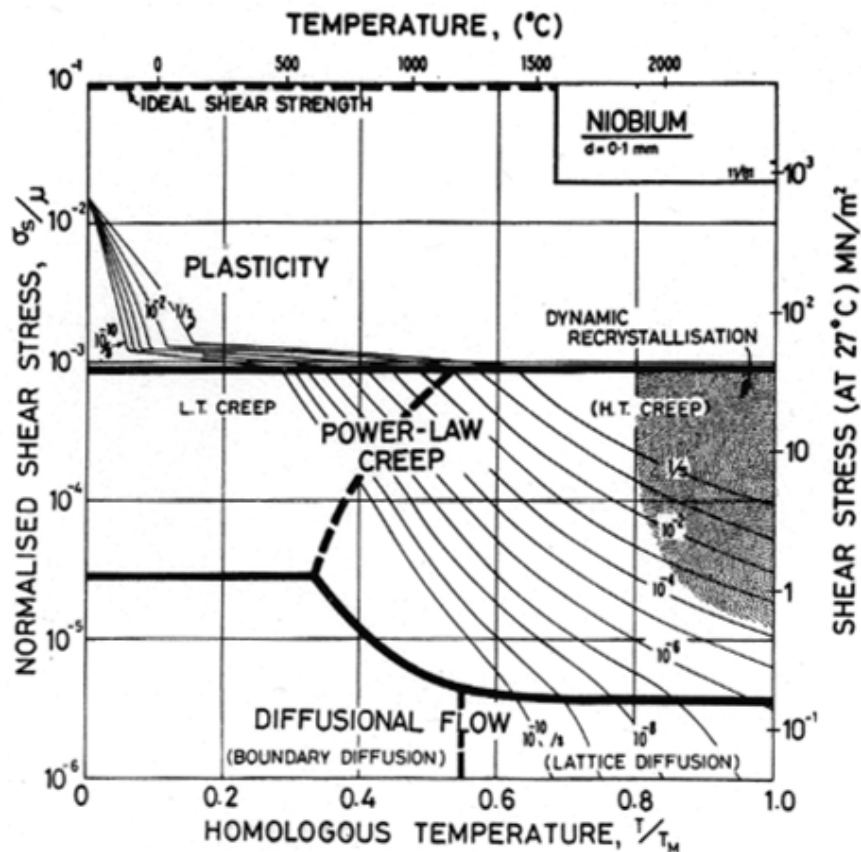


Abbildung 33: Verformungsmechanismen-Diagramm für reines Niob [117].

In Abhängigkeit von Spannung und Temperatur wird die Verformung von unterschiedlichen Mechanismen getragen, wie am Beispiel des Verformungsmechanismen-Diagramms für reines Niob (Abbildung 33) zu erkennen ist. Hierin sind die geschwindigkeitsbestimmenden Verformungsmechanismen in Abhängigkeit von normierter Schubspannung und homologer Temperatur aufgetragen. Während bei niedrigen homologen Temperaturen und hohen Spannungen konventionelle plastische Verformung auftritt, bestimmen bei höheren Temperaturen bereits bei

geringeren Spannungen thermisch aktivierte Kriechmechanismen die Verformungsgeschwindigkeit. Für die weitere Betrachtung soll der Bereich der konventionellen plastischen Verformung (hohe Spannung bei  $T_s/T \leq 0,4$ ) vernachlässigt werden. Bei hohen homologen Temperaturen und geringer Spannung dominiert der Mechanismus des Diffusionskriechens („diffusional flow“ in Abbildung 33). Hierbei wird die Verformung durch einen Leerstellenstrom bevorzugt entlang der Korngrenzen (Coble-Kriechen, Indizierung „C“) getragen, jedoch ist auch Leerstellendiffusion durch das Materialvolumen hindurch möglich (Nabarro-Herring-Kriechen, Indizierung „NH“). Dehnrates und Leerstellenstromdichte sind dabei direkt proportional und folgen laut [87] den Zusammenhängen

$$\dot{\epsilon}_C = A_C \frac{\sigma \Omega}{kT} \frac{\delta D_{KG}}{d^3} \quad (6)$$

für Coble-Kriechen und

$$\dot{\epsilon}_{NH} = A_{NH} \frac{\sigma \Omega}{kT} \frac{D_V}{d^2} \quad (7)$$

für Nabarro-Herring-Kriechen. Dabei gilt

$A_C, A_{NH}$ : Materialkonstanten

$\Omega$ : Volumen einer Leerstelle

$\delta$ : Dicke der Korngrenze

$d$ : Korngröße

$D_{KG}$ : Diffusionskoeffizient für Selbstdiffusion entlang der Korngrenze

$D_V$ : Diffusionskoeffizient für Selbstdiffusion durch das Materialvolumen

Während die Spannung lediglich direkt proportional zur Dehnrates ist und damit nur einen geringen Einfluss auf ebenjene hat (Spannungsexponent  $n = 1$ ), wird in beiden Formeln ( 6 ) und ( 7 ) ein starker Einfluss der Korngröße sichtbar, wobei geringe Korngrößen in hohen Dehnrates resultieren. Die plastische Verformung während diffusionskontrollierter Verformung resultiert in einer Änderung der Kornform. Zudem können sich bei hohen Temperaturen die Körner gegeneinander bewegen - es tritt der Mechanismus des Korngrenzengleitens auf. Dieser ermöglicht bei gleichzeitigem Diffusionskriechen den Erhalt der Kompatibilität zwischen den Körnern und erhält damit die Integrität des Materials. Typische Spannungsexponenten liegen bei  $n = 2 - 3$ .

Die Dehnrates für Korngrenzengleiten folgt der Formel

$$\dot{\epsilon} = A_{KGG} \frac{\delta \sigma^n D_{KG}}{d} \quad (8)$$

$A_{KGG}$ : Materialkonstanten

Verringert man die homologe Temperatur und erhöht die Spannung, so werden temperaturabhängige Diffusionsprozesse erschwert. Ähnlich der konventionellen plastischen Verformung wird die Kriechverformung durch Versetzungen geschwindigkeitsbestimmend. Im Gegensatz zum Gleiten bei tiefen Temperaturen erfolgt die Versetzungsbewegung beim Versetzungskriechen durch das Anlagern und Aussenden von Leerstellen, was zudem einen Gleitebenenwechsel der Versetzung durch Klettern ermöglicht. Nach [87] ist die Dehnrates direkt proportional zur Versetzungsdichte  $\rho$  und Leerstellenstromdichte  $j$ , entsprechend gilt

$$\dot{\epsilon} \sim j \rho v_s \quad (9)$$

Da wiederum die Leerstellenstromdichte  $j$  direkt proportional zur Spannung  $\sigma$  und die Versetzungsdichte im stationären Zustand proportional zu  $\sigma^2$  ist, folgt die Dehnrates für Versetzungskriechen dem Potenzgesetz

$$\dot{\epsilon} = \frac{A \sigma^3}{kT} D_V \quad (10)$$

Der Spannungsexponent von  $n = 3$  weist auf eine ausgeprägte Spannungsabhängigkeit der Dehnrates hin, in der Realität auftretende Spannungsexponenten liegen darüber hinaus im Bereich von  $n = 3 - 8$ . Für Spannungsexponenten größer 8 besitzt das Potenzgesetz (Formel ( 5)) keine Gültigkeit mehr, sodass es an dieser Stelle zum „power law breakdown (plb)“ kommt. [87, 118]

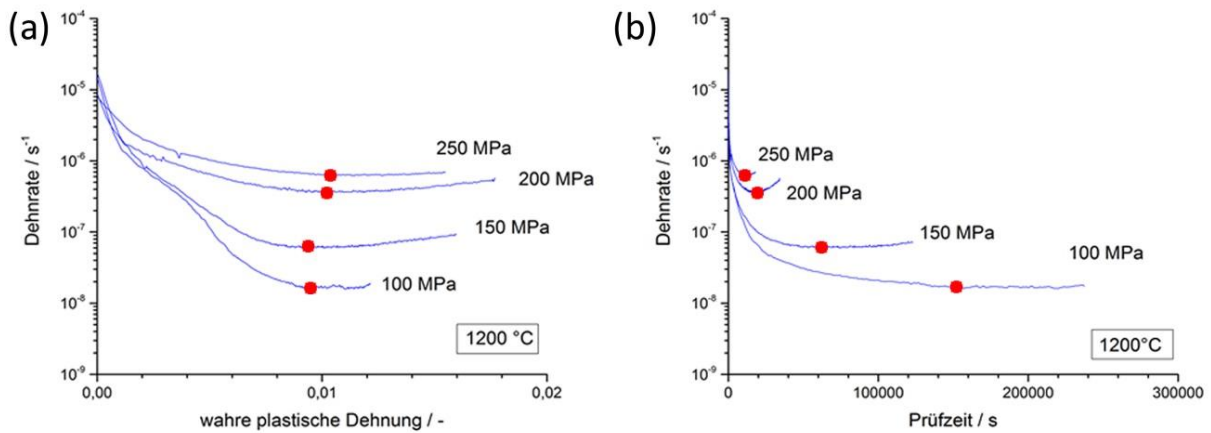
Unter Berücksichtigung dieser theoretischen Grundlagen soll nachfolgend das Kriechverhalten der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr und Nb-8,7Si-33,15 im Gusszustand zunächst nach Legierung getrennt sowie im Anschluss vergleichend näher betrachtet werden. Die Untersuchungen erfolgten auf Grund beschränkter Probenverfügbarkeit unter Druckbelastung mit konstanter wahrer Spannung.

### 5.5.1.1 Nb-10,9Si-28,4Cr

Die auf ihr Kriechverhalten getestete Charge der Legierung weist neben dem ternär-eutektischen Gefüge (siehe Abbildung 21, S. 41) einen geringen Anteil Nb-Primärkristall auf ( $7,7 \pm 2,4$  %). Dieser resultiert aus der Messungenauigkeit bei der Einwaage und ist statistisch im Gefüge verteilt.

Entsprechend ergeben sich geringe Abweichungen bei den Phasenanteilen im Vergleich zu den in den Kapiteln 5.2 und 5.3 genannten Werten.

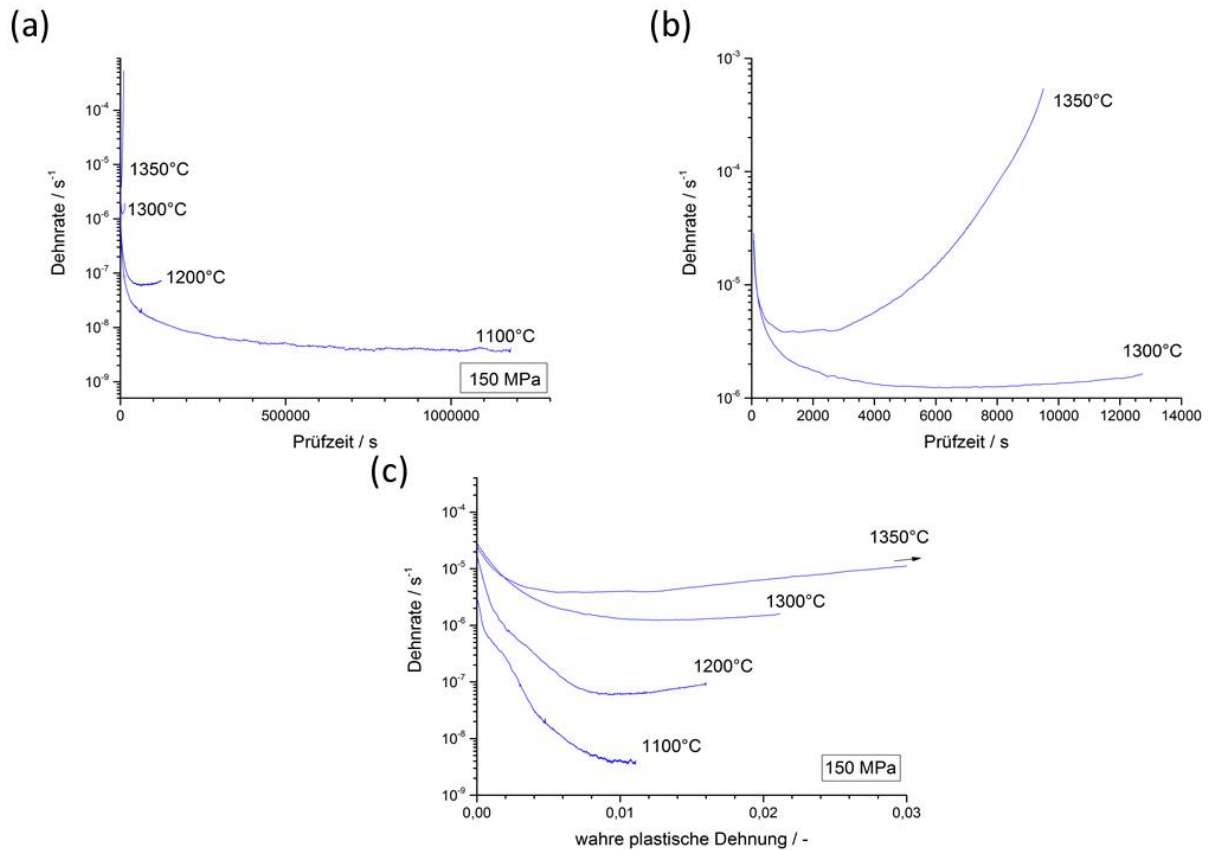
Exemplarisch ist für das ternäre Eutektikum Nb-10,9Si-28,4Cr die Entwicklung der Dehnrates in Abhängigkeit der plastischen Dehnung bzw. der Prüfzeit in Abbildung 34 für Versuche bei 1200 °C aufgetragen. Alle Kriechdaten dieser Legierung im Gusszustand wurden dabei im Rahmen der Bachelorarbeit Süß am KIT erstellt [119].



**Abbildung 34: Darstellung der Spannungsabhängigkeit der Dehnrates der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr anhand der Auftragung (a) Dehnrates über wahrer plastischer Dehnung und (b) Dehnrates über Prüfzeit, beides bei einer Prüftemperatur von 1200 °C.**

Nach Aufbringen der Prüflast ist zunächst eine Verfestigung in Form abnehmender Dehnrates festzustellen. Dabei ist bei konstanter Temperatur die Verfestigung umso höher, je geringer die angelegte wahre Spannung ist. Die Dehnrates nehmen bis zum Erreichen eines minimalen Wertes ab, wobei das Minimum für alle Spannungen bei vergleichbaren plastischen Dehnungswerten ( $\approx 1\%$ ) liegt (Abbildung 34a), welche sich jedoch mit zunehmender Spannung bereits bei geringeren Prüfzeiten einstellen (Abbildung 34b). Unmittelbar im Anschluss an das Minimum kommt es zu einem schwachen, jedoch kontinuierlichen Anstieg der Dehnrates. Ein sekundärer Kriechbereich ist nicht ausgeprägt erkennbar, eine stationäre Kriechrate somit nicht ermittelbar. Stattdessen kann eine minimale Kriechrate definiert werden, die durch rote Punkte in Abbildung 34 markiert ist. Nach den oben gemachten Ausführungen würde stationäres Kriechen nur beobachtet werden, wenn sich während des Kriechens ein dynamisches Gleichgewicht aus Verfestigung und Erholung einstellt und dazu das Gefüge bzw. die Mikrostruktur des Materials sich nicht verändert. Zusätzlich muss die mechanische Belastung die Querschnittsveränderung während der Verformung berücksichtigen, entsprechend also eine wahre Spannung anliegen [87]. Dies ist in der vorliegenden Arbeit der Fall (siehe Kapitel 4.7.1). Da sich stationäres Kriechen jedoch nicht einstellt, kann die Dehnrateszunahme auf die Veränderung des Gefüges zurückgeführt werden (siehe auch Kapitel 5.3), auch wenn diese

bei 1200 °C nur gering ausfällt. Demzufolge sollten höhere Versuchstemperaturen zu einer schnelleren Zunahme der Dehnrates auf Grund ausgeprägter Gefügeveränderungen führen. Abbildung 35a+b verdeutlichen dies für unterschiedliche Versuchstemperaturen bei einer wahren Spannung von 150 MPa. Wie erwartet, Glg. ( 5), zeigt die minimale Dehnrates eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Wie bereits für unterschiedliche Spannungen festgestellt wurde, ist der wahre Dehnungswert bei Erreichen der minimalen Dehnrates hingegen nahezu konstant und somit von der Temperatur unabhängig, was aus Abbildung 35c hervorgeht.



**Abbildung 35: Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Dehnrates für die Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr anhand der Auftragung von (a+b) Dehnrates über Prüfzeit und (c) Dehnrates über wahrer plastischer Dehnung, alle bei wahrer Spannung von 150 MPa.**

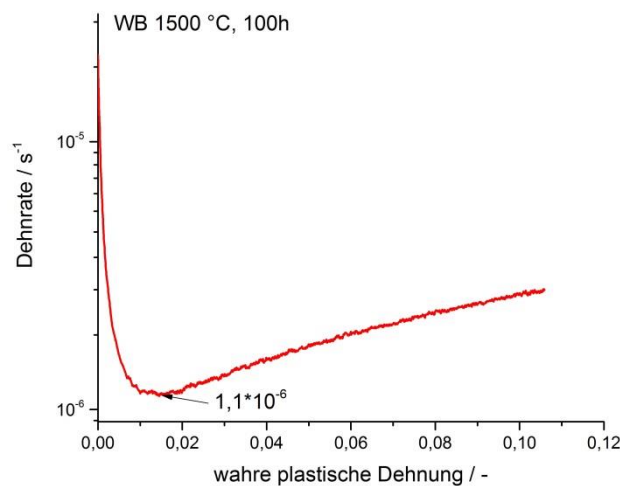
In Tabelle 17 ist die Entwicklung der Phasenanteile während der Kriechverformung dargestellt. Analog zu den Wärmebehandlungen bei gleichen bzw. vergleichbaren Temperaturen bleibt das Gefüge bei 1200 °C stabil, während bei 1350 °C der Silizidanteil zu Gunsten des Nb-Mk und der Lavesphase Cr<sub>2</sub>Nb signifikant abnimmt. Erneut kommt es bei der höheren Temperatur zur Umwandlung der unbekanntes Silizidphase in Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Die geringfügigen Unterschiede der Phasenanteile zwischen kriechverformten und wärmebehandelten Proben liegen in der eingangs erwähnten Primärkristallisation von Nb-Mk in den Kriechproben begründet. Auffällig ist, dass sich während des Kriechversuchs bei 1350 °C ein zu der bei 1300 °C wärmebehandelten Probe nahezu

identisches Gefüge einstellt. Dies ist erwähnenswert, da bei vergleichbarer Temperatur die Kriechversuchsdauer mit  $\approx 2,6\text{h}$  nur ein Bruchteil der Wärmebehandlungsdauer (100 h) betrug. Dies spricht für eine schnellere Umwandlungskinetik für die Bildung von  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  als zunächst auf Grundlage der Ergebnisse in Kapitel 5.3 vermutet. Die Beschleunigung der Umwandlungskinetik am Beispiel des eutektoiden Zerfalls von  $\text{Nb}_3\text{Si} \rightarrow \text{Nb-Mk} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$  wurde von Bewlay et al. bereits für quaternäre Nb-Si-Ti-Hf - Legierungen berichtet [120]. Begründet wird dies mit der Stabilisierung von  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  durch Hf sowie einer Verschiebung der Umwandlungstemperatur zu niedrigeren Werten.

**Tabelle 17: Veränderung der Phasenanteile der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr in Abhängigkeit der Kriechtemperatur. Zum Vergleich sind Wärmebehandlungsergebnisse aus Kapitel 5.3 eingefügt.**

	Phasenanteile / %				
	Gusszustand	Kriechen 1200°C, 150 MPa	Kriechen 1350°C 150 MPa	WB 1200°C, 500h	WB 1300 °C, 100h
<b>Zeit bei</b>	n.a.	43,5	2,6	500	100
<b>Temperatur / h</b>					
<b>Nb-Mk</b>	21,2 ± 6,7	25,7 ± 4,1	27,2 ± 3,9	12,0 ± 3,5	29,0 ± 3,1
<b>Cr<sub>2</sub>Nb</b>	16,3 ± 4,5	18,1 ± 5,9	30,3 ± 5,4	16,3 ± 4,7	27,3 ± 2,4
<b>Silizid</b>	62,5 ± 3,9	56,2 ± 9,7	42,4 ± 6,7	63,4 ± 9,8	43,7 ± 1,6

Um den Einfluss der Gefügeveränderung auf das Kriechverhalten zu minimieren, wurden weitere Kriechversuche an wärmebehandelten Proben durchgeführt. Hierzu wurde bei 1500 °C für 100 h ein Gleichgewichtsgefüge bestehend aus Nb-Mk, Cr<sub>2</sub>Nb und Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> eingestellt, der bei den unterhalb dieser Temperatur liegenden Kriechversuchstemperaturen ebenfalls stabil ist. Durch die Wärmebehandlung nimmt der Anteil der Silizidphase durch Umwandlung in Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> signifikant ab (auf  $\approx 17\%$ ) und der Matrixcharakter geht verloren. Abbildung 36 zeigt eine exemplarische Kriechkurve für 150 MPa wahre Spannung bei 1200 °C. Entgegen der Erwartung tritt auch hier kein stationärer Kriechbereich auf. Nach Erreichen der minimalen Dehnrates kommt es trotz stabilen Gefüges zu einer umgehenden Entfestigung. Diese Beobachtung ist konsistent für alle getesteten Spannungen

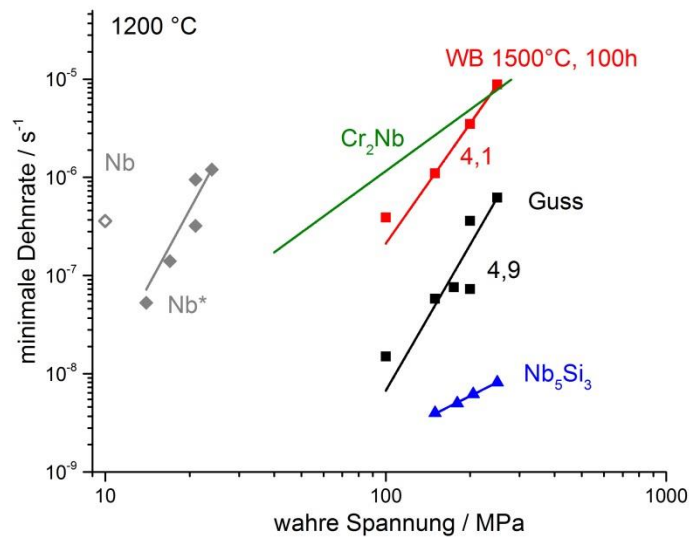


**Abbildung 36: Auftragung der Dehnratenentwicklung über der wahren plastischen Dehnung für eine wärmebehandelte Probe (1500 °C, 100h) der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr, getestet bei 150 MPa und 1200 °C.**

Es ist davon auszugehen, dass es sowohl im Guss- als auch im wärmebehandelten Zustand der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr umgehend nach Erreichen der minimalen Dehnraten zum Einsetzen schädigender Effekte kommt. Eine Möglichkeit wäre die Bildung von Rissen innerhalb der Silizid- und intermetallischen Phasen sowie entlang der Phasengrenzen, wie sie von Seemüller für eine multinäre MASC-Legierung auf Nb-Basis anhand von TEM-Analysen [42], sowie von Bewlay et al. [121] festgestellt wurde. Dies ist auf Grund der geringen Bruchzähigkeit (siehe Kapitel 5.5.2) wahrscheinlich. Im Rahmen dieser Arbeit war es jedoch nicht möglich, signifikante Schädigungen nachzuweisen, vermutlich aufgrund der zu geringen erreichten Gesamtdehnungen in den durchgeführten Druckkriechversuchen.

Eine Auftragung der bei 1200 °C ermittelten minimalen Dehnraten über der wahren Spannung in Abbildung 37 (Norton-Auftragung) ermöglicht den Vergleich des Kriechverhaltens der beiden untersuchten Zustände. Darüber hinaus sind Aussagen über die vorherrschenden Kriechmechanismen und verformungstragenden Phasen möglich. Zu diesem Zweck wurden zusätzlich Vergleichswerte der monolithischen Phasen Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> [49] (aufgrund fehlender Daten für Nb<sub>9</sub>(Si,Cr)<sub>5</sub>), Cr<sub>2</sub>Nb [122] und Nb [51] in Abbildung 37 integriert.





**Abbildung 37:** Auftragung der minimalen Dehnrate über der wahren Spannung für die Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr im Gusszustand und im wärmebehandelten Zustand bei 1200°C. Zu Vergleichszwecken sind Daten der monolithischen Phasen Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> [49], Cr<sub>2</sub>Nb [122] und Nb [51] dargestellt, welche ebenfalls bei 1200 °C ermittelt wurden. Mit „\*“ gekennzeichnete Werte für Nb wurden bei 1000 °C ermittelt und stammen ebenfalls aus [51].

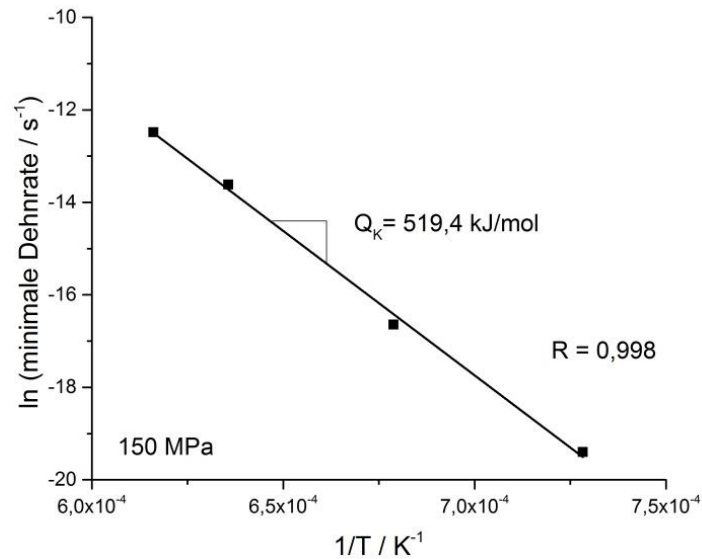
Der Gusszustand, welcher laut Tabelle 13 (Kapitel 5.3, S. 48) eine wesentlich geringere Phasengröße aufweist, zeigt einen höheren Kriechwiderstand als der wärmebehandelte Zustand. Dies lässt sich damit begründen, dass im Gusszustand die Silizidphase Nb<sub>9</sub>(Si,Cr)<sub>5</sub> Matrixcharakter besitzt (Phasenanteil ≈ 68 %). Somit nimmt sie die Last auf, stützt die wesentlich weniger kriechbeständigen Phasen Cr<sub>2</sub>Nb und Nb-Mk (siehe Abbildung 37) und trägt damit den Hauptanteil des Kriechwiderstandes. Aus diesem Grund liegen die minimalen Dehnraten des Gusszustandes auch in der Nähe der Werte der monolithischen Phase Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Die zu beobachtende Diskrepanz erklärt sich dabei zum einen aus den unterschiedlichen Silizidphasen, Nb<sub>9</sub>(Si,Cr)<sub>5</sub> in der Legierung gegenüber Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> als monolithische Referenz. Zum anderen ist die auf die lasttragende Phase wirkende effektive Spannung wesentlich größer als die äußere Spannung, da der tatsächlich belastete Querschnitt entsprechend des Matrixphasenanteils nur 68 % des Gesamtquerschnitts beträgt. Analoge Betrachtungen wurden bereits für aus Nb-Mk und Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> bestehende binäre Nb-Si-Legierungen angestellt und simulationsbasiert beschrieben [52, 123].

Der abnehmende Anteil der Silizidphase und der Verlust des Matrixcharakters resultieren in einer Abnahme des Kriechwiderstandes. Dieser Einfluss des Silizidphasenanteils auf das Kriechverhalten ist in der Literatur bereits für quaternäre Nb-Si-Ti-Hf - Legierungen dokumentiert [121]. Die in Abbildung 37 dargestellten minimalen Kriechraten nähern sich den Werten der anderen am Gefüge beteiligten

Phasen an, im vorliegenden Fall jenen von  $\text{Cr}_2\text{Nb}$ . Auf Grund des interpenetrierenden, eutektischen Charakters des Gefüges und da der Nb-Mk bei den vorliegenden Spannungen und Temperaturen keinen nennenswerten Kriechwiderstand aufweist, trägt die Lavesphase  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  den Hauptanteil des Kriechwiderstandes. Yoshida und Takasugi [124] konnten in kubischem  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  mittels TEM-Untersuchungen einen versetzungsbasierten Verformungsmechanismus bei 1200 °C ermitteln, der vom Burgersvektor  $\frac{1}{2} \langle 011 \rangle$  getragen wird. Versetzungen dieses Typs wurden zu zwei Shockley-Partialversetzungen der Burgersvektoren  $\frac{1}{6} \langle 112 \rangle$  aufgespalten, was mit einer signifikanten Zunahme von Stapelfehlern einherging. Zudem beobachteten sie Zwillingsbildung. Für die in dieser Arbeit vorliegende hexagonale Modifikation wurden bisher keine Daten zu Hochtemperaturverformungsmechanismen veröffentlicht.

Die Spannungsexponenten für beide Werkstoffzustände liegen in der Größenordnung für Versetzungskriechen ( $n = 3 - 8$ ). Während versetzungskontrolliertes Kriechen in Nb und, bei Temperaturen oberhalb 1200 °C auch in  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  dokumentiert wurde [124], findet Kriechverformung in Siliziden vorzugsweise über Diffusionskriechen statt [49], woraus  $n = 1$  resultieren müsste. Jedoch wurde bspw. für  $\text{Nb}_3\text{Si}$  bereits ein versetzungsbasierter Kriechmechanismus ermittelt [60]. Obwohl der in  $\text{Nb}_3(\text{Si},\text{Cr})_5$  vorherrschende Kriechmechanismus nicht bekannt ist und auch auf Grund der auftretenden Phasenumwandlung nicht ermittelt werden konnte, erscheint die Annahme von Versetzungskriechen in dieser Silizidphase legitim. Entsprechend können die ermittelten Spannungsexponenten als stichhaltiges Indiz für Versetzungskriechen angesehen werden.

Um die getroffenen Aussagen über die kriechverformungstragenden Phasen zu verifizieren, wurde exemplarisch für den Gusszustand von Nb-10,9Si-28,4Cr die Aktivierungsenergie des Kriechens  $Q_K$  bestimmt. Dazu wurde in Abbildung 38 die Arrhenius-Auftragung der minimalen Dehnrates über der Temperatur dargestellt. Der Anstieg der resultierenden Geraden entspricht  $Q_K/R_u$ , wobei  $R_u$  die universelle Gaskonstante darstellt, woraus sich einfach die Aktivierungsenergie bestimmen lässt. Die Korrelation zwischen den Messpunkten und der Ausgleichsgeraden in Abbildung 38 ist sehr gut ( $R = 0,998$ ), womit der ermittelte Wert der Aktivierungsenergie als zuverlässig angesehen werden kann.

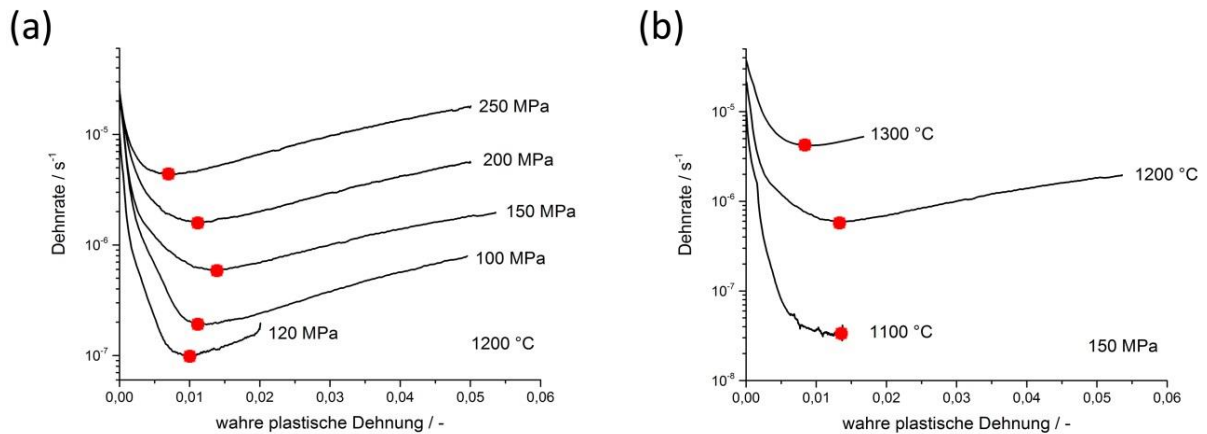


**Abbildung 38:** Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des Kriechens  $Q_K$  der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr.

Der ermittelte Wert für die gegossene Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr beträgt 519 kJ/mol und ist damit im Vergleich zu Literaturwerten der beteiligten monolithischen Phasen recht hoch. Am nächsten liegen dabei die Werte der Aktivierungsenergie für Kriechen in  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  mit 470 kJ/mol [125] bzw. 478 kJ/mol [126]. Für Selbstdiffusion von Nb werden geringere Aktivierungsenergien zwischen 349 kJ/mol [127] und 398 kJ/mol [128] berichtet. Für die Diffusion von Nb und Si in der Silizidphase liegen die Werte noch darunter:  $Q_{\text{Nb}}^{\text{Nb}_5\text{Si}_3} = 234 - 235 \text{ kJ/mol}$  [49, 129],  $Q_{\text{Si}}^{\text{Nb}_5\text{Si}_3} = 201 \text{ kJ/mol}$  [130] und  $Q_{\text{Nb/Si}}^{\text{Nb}_5\text{Si}_3} = 271 \text{ kJ/mol}$  [131]. Auch für andere Silizide, die nicht an den vorliegenden Legierungen beteiligt sind, werden vergleichsweise niedrige Aktivierungsenergien bestimmt, bspw. 304 kJ/mol für  $\text{NbSi}_2$  [132]. Dies widerspricht zunächst der Feststellung, dass die Kriechverformung maßgeblich durch die Silizidphase getragen wird. Jedoch wurde für mehrphasige Materialien eine signifikante Abweichung der ermittelten Aktivierungsenergien von jenen der monolithischen Phasen berichtet. Dies kann über die simultane Verformung mehrerer Phasen erklärt werden [21], wobei die Aktivierungsenergie des Verbundwerkstoffs sich aus jenen der beteiligten Phasen auf einer Mischungsregel beruhend zusammensetzt. Da der in dieser Arbeit ermittelte Wert weit oberhalb der monolithischen Phasen liegt, erscheint diese Begründung jedoch unwahrscheinlich. Es scheint wahrscheinlicher, dass die bestimmte Aktivierungsenergie jener von  $\text{Nb}_9(\text{Si,Cr})_5$  entspricht. Gestützt wird diese Annahme dadurch, dass diese Phase die Matrix der Mikrostrukturen der untersuchten mehrphasigen eutektischen Legierung repräsentiert. Hohe Aktivierungsenergien deuten dabei auf Versetzungskriechen hin [133], was konsistent mit den ermittelten Kriechraten und Spannungsexponenten ist.

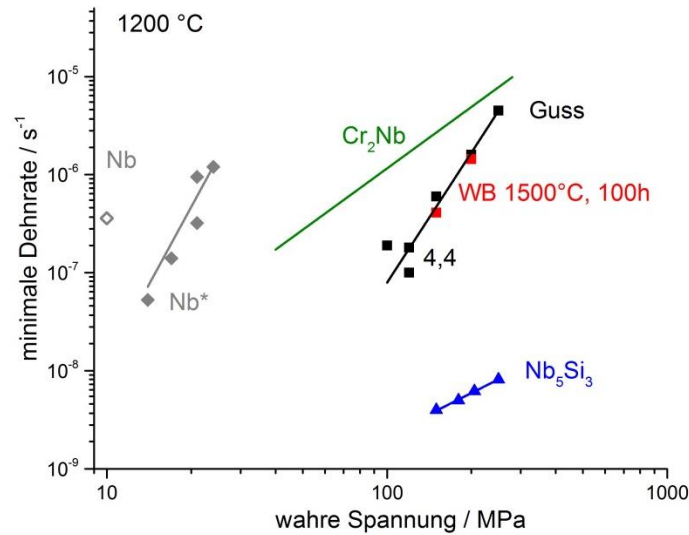
### 5.5.1.2 Nb-8,7Si-33,1Cr

Analog zur eutektischen Legierung wurden auch an der naheutektischen Zusammensetzung Nb-8,7Si-33,1Cr Untersuchungen des Kriechverhaltens bei unterschiedlichen Spannungen und Temperaturen durchgeführt. Entsprechende Kurven der Dehnrates über der wahren plastischen Dehnung sind in Abbildung 39 dargestellt.



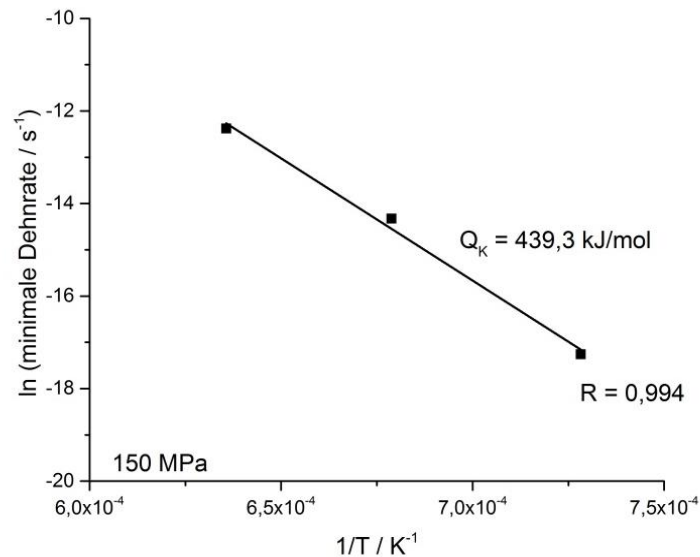
**Abbildung 39:** Darstellung der Abhängigkeit der Dehnrates der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr von (a) der Spannung bei  $1200\text{ °C}$  und (b) der Temperatur bei  $150\text{ MPa}$ , beides als Auftragung der Dehnrates über der wahren plastischen Dehnung.

Die Kurvenverläufe entsprechen prinzipiell denen der eutektischen Legierung. So tritt nach anfänglicher Verfestigung kein ausgeprägter stationärer Kriechbereich auf und das Material entfestigt kontinuierlich unmittelbar nach Erreichen der minimalen Dehnrates. Dies ist abermals auf Werkstoffschädigung zurückzuführen, da das Gefüge im untersuchten Temperaturbereich stabil bleibt (siehe Kapitel 5.3). Die beobachtete Vergrößerung der Phasen hat dabei keinen Einfluss auf die Veränderung der Dehnrates, worauf später in diesem Kapitel noch näher eingegangen werden soll. Wie darüber hinaus aus Abbildung 39 hervorgeht, folgt das Kriechverhalten der naheutektischen Legierung einer ausgeprägten Spannungs- und Temperaturabhängigkeit (siehe zusätzlich Abbildung 67 im Anhang). Der aus der Norton-Auftragung in Abbildung 40 ermittelte Spannungsexponent  $n = 4,4$  lässt erneut auf Versetzungskriechen schließen. Die ermittelten minimalen Dehnrates nähern sich dabei jenen von  $Cr_2Nb$  an. Wie bereits für das wärmebehandelte ternäre Eutektikum festgestellt wurde, trägt durch den interpenetrierenden Gefügecharakter die im Vergleich zu Nb-Mk wesentlich kriechbeständigere  $Cr_2Nb$ -Lavesphase die wirkende Last und damit die Kriechverformung. Die aus der Arrhenius-Auftragung in Abbildung 41 ermittelte Aktivierungsenergie für Kriechen beträgt  $439\text{ kJ/mol}$  und liegt somit im Bereich der Literaturwerte für  $Cr_2Nb$  ( $470 - 478\text{ kJ/mol}$  [125, 126]), was den verformungstragenden Charakter bestätigt.



**Abbildung 40:** Auftragung der minimalen Dehnrate über der wahren Spannung für die Legierung Nb 8,7Si-33,1Cr im Gusszustand und im wärmebehandelten Zustand, gemessen bei 1200°C. Zu Vergleichszwecken sind Daten der monolithischen Phasen Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> [49], Cr<sub>2</sub>Nb [122] und Nb [51] [134] dargestellt. Mit „\*“ gekennzeichnete Werte wurden bei 1000 °C ermittelt und stammen ebenfalls aus [51].

Zusätzlich zum Gusszustand wurden erneut bei 1500 °C für 100 h wärmebehandelte Proben gleicher Legierungszusammensetzung untersucht, um eventuelle thermisch bedingte Gefügeveränderungen während des Kriechens auszuschließen und den Einfluss der Phasengröße zu ermitteln. Exemplarische Datenpunkte sind in rot in Abbildung 40 eingetragen.



**Abbildung 41:** Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des Kriechens  $Q_K$  der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr.

Aus Kapitel 5.3 ist bereits bekannt, dass die verwendete Wärmebehandlung zu einer signifikanten Vergrößerung der Phasen im Vergleich zum Gusszustand führt, während sich die

Phasenanteile nur gering verändern. Eine Abhängigkeit des Kriechwiderstands von der Phasengröße ist dabei ein weiteres Indiz für den wirkenden Mechanismus. Während eine indirekte Proportionalität zwischen Dehnrates und Phasengröße der Form  $\dot{\epsilon} \sim \frac{1}{d^{2-3}}$  (siehe Gleichungen ( 6 ) und ( 7 ), S. 59) bei Diffusionskriechen sowie  $\dot{\epsilon} \sim \frac{1}{d}$  (siehe Gleichung ( 8 ), S. 60) bei Korngrenzgleiten besteht, hat die Phasengröße bei Versetzungskriechen keinen Einfluss auf das Kriechverhalten (siehe Gleichung ( 10 ), S. 60). Wie Abbildung 40 zu entnehmen ist, fallen die Datenpunkte der wärmebehandelten Proben mit jenen des Gusszustandes überein, womit eine Phasengrößenabhängigkeit des Kriechwiderstandes nicht vorliegt. Die Feststellung des Versetzungskriechens anhand von Spannungsexponent und Aktivierungsenergie kann somit verifiziert werden.

### 5.5.1.3 Vergleich der Legierungen Nb-10,9Si-28,4Cr und Nb-8,7Si-33,1Cr

Nachdem das Kriechverhalten beider Legierungen analysiert und die vorherrschenden Kriechmechanismen geklärt wurden, soll im Folgenden ein Vergleich zwischen Nb-10,9Si-28,4Cr und Nb-8,7Si-33,1Cr im Guss- und wärmebehandelten Zustand angestellt werden. Eine Zusammenfassung des Kriechverhaltens ist in der Norton-Auftragung in Abbildung 42 zu sehen.

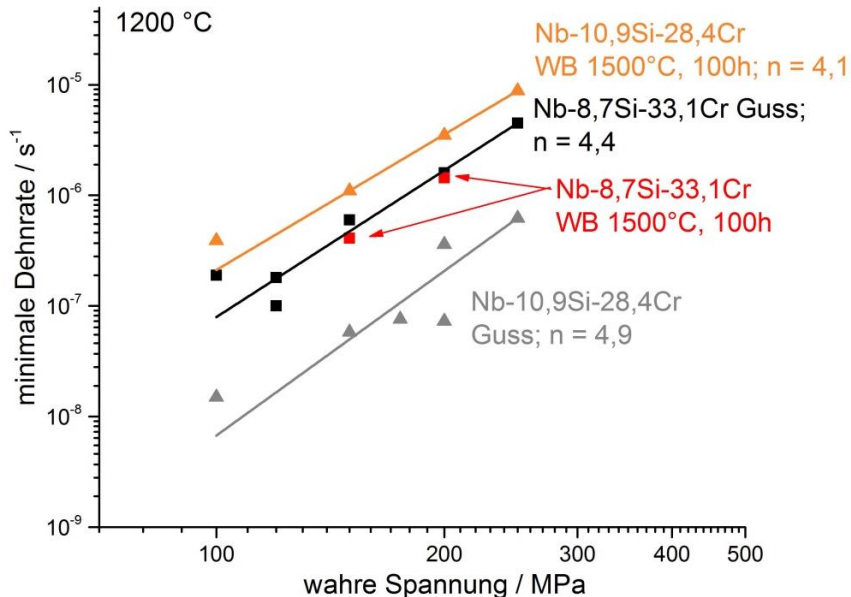


Abbildung 42: Vergleichende Darstellung der minimalen Dehnrates über der wahren Spannung (Norton-Auftragung) der Legierungen Nb-10,9Si-28,4Cr und Nb-8,7Si-33,1Cr im Guss- und wärmebehandelten Zustand, untersucht bei 1200°C.

Mit Ausnahme von Nb-10,9Si-28,4Cr im Gusszustand weisen die übrigen drei Legierungszusammensetzungen bzw.- zustände vergleichbares Kriechverhalten auf. Die geringfügig höheren Dehnrates des wärmebehandelten Nb-10,9Si-28,4 resultieren aus dem niedrigeren

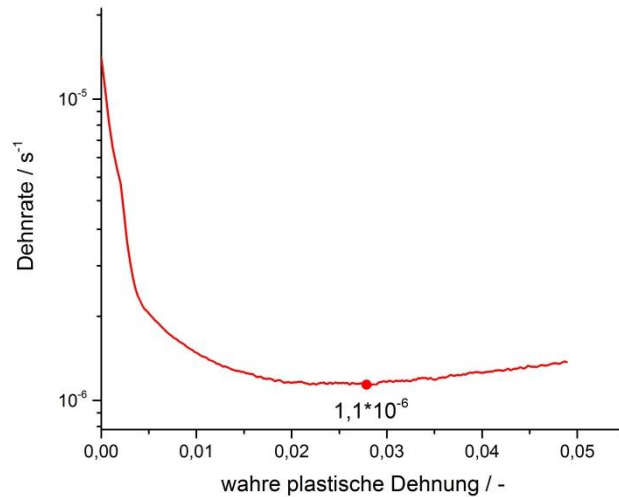
Volumenanteil der Phase  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  (42,3 % gegenüber bspw. 55,8%, siehe Tabelle 13, S. 48 und Tabelle 14, S. 50). Der wesentlich bessere Kriechwiderstand des ternären Eutektikums im Gusszustand begründet sich in der  $\text{Nb}_9(\text{Si,Cr})_5$ -Matrix als verformungstragende Phase, welche einen wesentlich höheren Kriechwiderstand aufweist als die Lavesphase  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  [60].

Wie bereits aus Kapitel 3 hervorgeht, lässt sich das Kriechverhalten unterschiedlicher Materialsysteme durch Gefügeausrichtung mittels gerichteter Erstarrung signifikant verbessern. In eigenen Arbeiten konnte bspw. für das binäre Eutektikum im System Nb-Si eine Erhöhung des Kriechwiderstandes durch gerichtete Erstarrung um drei Größenordnungen im Vergleich zu pulvermetallurgisch hergestelltem Material identischer Zusammensetzung aufgezeigt werden [135]. Aus diesem Grund soll im nachfolgenden Kapitel 5.5.1.4 auf die Beeinflussung des Kriechverhaltens durch gerichtete Erstarrung am Beispiel der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr eingegangen werden.

#### ***5.5.1.4 Einfluss der gerichteten Erstarrung auf das Kriechverhalten der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr***

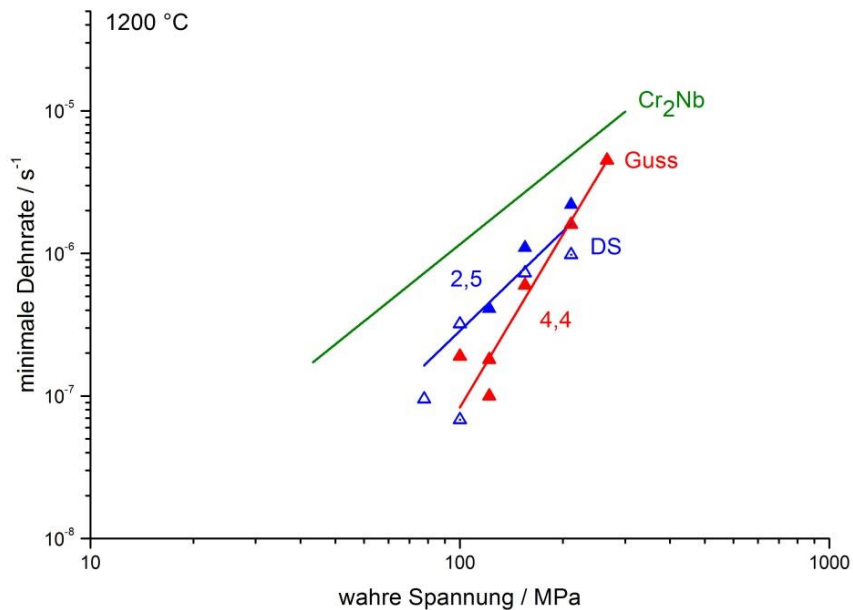
Zur Beurteilung des Einflusses der gerichteten Erstarrung im System Nb-Si-Cr wurden Kriechversuche an gerichtet erstarrtem Nb-8,7Si-33,1Cr durchgeführt, im nachfolgenden als „DS“ abgekürzt. Entsprechend der Gefügeanalyse in Kapitel 5.4 wurden als Erstarrungsparameter eine Abzugsgeschwindigkeit  $v = 18 \text{ mm/h}$  bei gegenläufiger Rotation der Probenenden mit je 10 U/min gewählt, da hierbei die beste Homogenität und Ausrichtung des Gefüges sowie Kontinuität der Phasen erreicht wurde.

Der Verlauf der Dehnrates über der wahren plastischen Dehnung ist exemplarisch für 150 MPa und 1200 °C in Abbildung 43 aufgetragen. Auffällig ist, dass die minimale Dehnrates erst nach einer plastischen Dehnung  $\epsilon_{pl} \approx 2,5 \%$  erreicht wird. Verglichen mit den gegossenen und wärmebehandelten Legierungen der Kapitel 5.5.1.1 und 5.5.1.2 wird die maximale Verfestigung entsprechend erst nach wesentlich höheren plastischen Dehnungen erreicht. Entsprechend stellt sich, unter Voraussetzung von Versetzungskriechen, das Gleichgewicht zwischen Versetzungsgeneration und -annihilation später ein, was auf eine geringere initiale Versetzungsdichte schließen lässt. Nach Erreichen des Minimums tritt erneut Werkstoffschädigung ein und die Dehnrates beschleunigt.



**Abbildung 43: Auftragung der Dehnratenentwicklung über der wahren plastischen Dehnung für gerichtet erstarrte Probe der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr, getestet bei 150 MPa und 1200 °C.**

Die minimalen Dehnraten aller bei 1200 °C untersuchten Legierungen sind in Abhängigkeit der wahren Spannung in einer Norton-Auftragung in Abbildung 44 dargestellt.



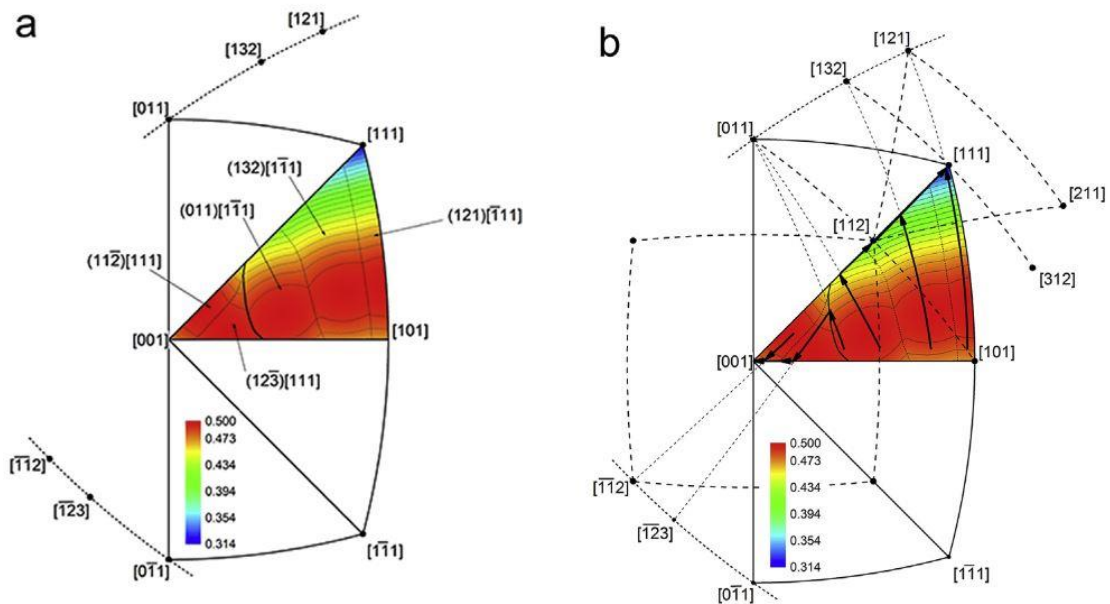
**Abbildung 44: Vergleichende Darstellung der minimalen Dehnrates über der wahren Spannung (Norton-Auftragung) für die Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr im gerichtet erstarrten Zustand. Zu Vergleichszwecken sind zudem die Daten für den Gusszustand und die Lavesphase Cr<sub>2</sub>Nb [122] integriert.**

Die ermittelten minimalen Dehnrates liegen dabei, wie bereits für andere Werkstoffzustände der gleichen Legierung in Kapitel 5.5.1.2 berichtet, im Bereich jener von Cr<sub>2</sub>Nb, sodass auch hier ebenjene Phase den maßgeblichen Beitrag zum Kriechwiderstand leistet. Für das DS-Material konnte im untersuchten Spannungsbereich ein Exponent von  $n = 2,5$  ermittelt werden. Dieser kann Indiz für



Korngrenzengleiten oder Versetzungskriechen sein. Korngrenzengleiten ist dabei als eher unwahrscheinlich anzusehen. So nehmen im gerichtet erstarrten Material die Grenzflächen auf Grund der Ausrichtung und Längung der Phasen parallel zur Belastungsrichtung zu. Die resultierende erhöhte Grenzflächendichte erschwert das Abgleiten der Körner bzw. Phasen, da sich die auf die Grenzflächen wirkende Last auf eine größere Fläche verteilt und die Spannung entsprechend geringer ist. Somit sollte Versetzungskriechen der hauptsächliche verformungstragende Mechanismus sein. Diese Hypothese wurde anhand von EBSD- und TEM-Untersuchungen überprüft. Um die Mechanismen kontrollierenden Defekte dabei besser beobachten zu können, wurde eine Probe im Druck bis zu einer wahren Dehnung von  $\varepsilon_w = -1,4$  verformt, was einer Verringerung der Höhe von 75% entsprach.

Wird plastische Verformung von Versetzungen getragen, kommt es neben der Formänderung der Phasen bzw. Körner häufig zur Bildung einer kristallografischen Textur [136]. Die Versetzungsbewegung findet dabei in Gleitsystemen mit dem höchsten Schmidfaktor statt. In krz-Kristallstrukturen, wie sie Nb-Mk aufweist, trifft dies für die  $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ -Richtung auf den Gleitebenen  $\{110\}$ ,  $\{121\}$  und  $\{132\}$  zu, wie in Abbildung 45a zu sehen ist. Abbildung 45b erklärt davon ausgehend die Texturbildung. Von einer zufälligen Orientierung zu Beginn der Verformung ausgehend rotiert die Druckachse in Richtung des Normalenvektors der aktiven Gleitebene. Wird die Symmetrielinie  $[001]/[111]$  oder  $[001]/[101]$  erreicht, rotiert entweder die  $[111]$ - oder die  $[001]$ -Richtung in die Druckbelastungsrichtung. Je höher dabei die plastische Verformung ist, desto ausgeprägter ist die sich einstellende  $\langle 111 \rangle / \langle 001 \rangle$ -Fasertextur. Diese Betrachtung gilt jedoch nur für Einkristalle. Bei polykristallinen Materialien hängt die rotierende Richtung von der Orientierung des einzelnen Kornes sowie möglichen benachbarten Phasen und Körnern ab [137].

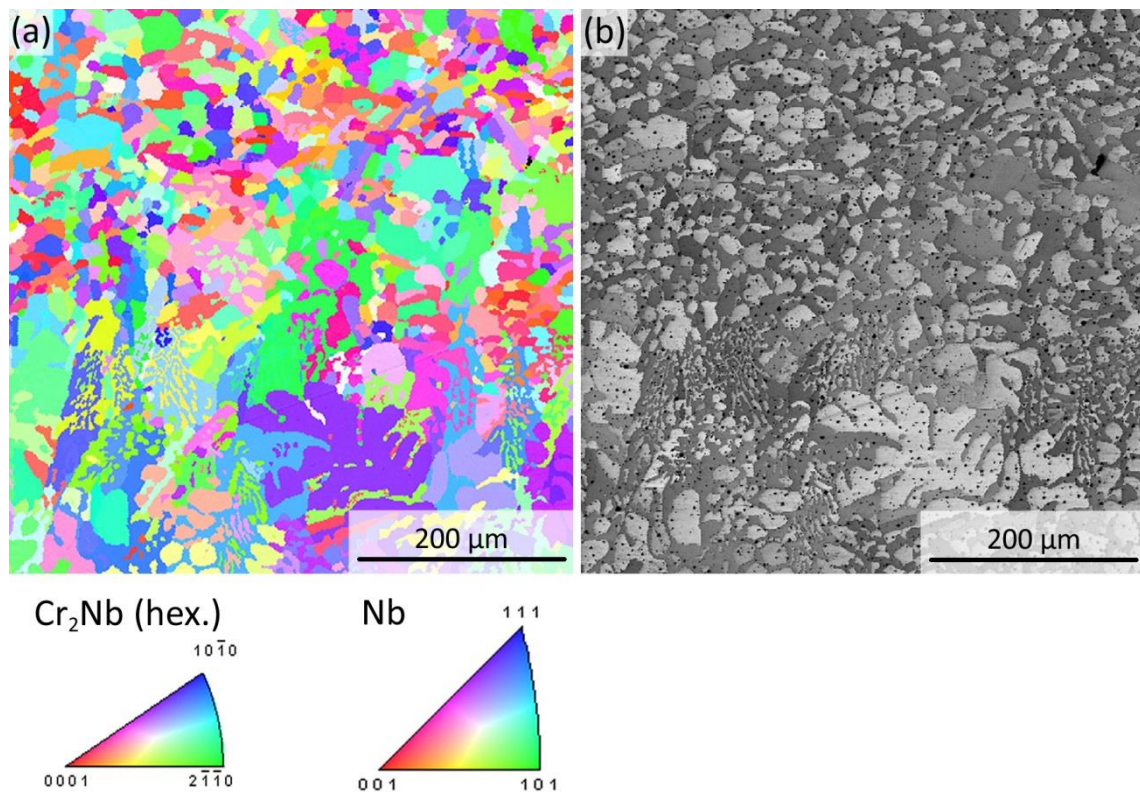


**Abbildung 45: (a) Inverse Polfigur mit Angabe der maximalen Schmidfaktoren und den verfügbaren Gleitsystemen im krz-Gitter. (b) Unter Druckbelastung kommt es zur Rotation der Gleitebenennormale in Richtung  $\langle 111 \rangle$  oder  $\langle 100 \rangle$ . Die Rotation in Abhängigkeit der anfänglichen Orientierung eines Einkristalls ist durch Pfeile angegeben, gestrichelte Linien verbinden die Gleitebenennormalen bei Mehrfachgleitung. [138]**

Mittels EBSD wurde unter Berücksichtigung dieser theoretischen Grundlagen die kristallographische Orientierung der einzelnen Phasen bzw. Körner parallel zur Erstarrungs- und Belastungsrichtung vor und nach der Kriechverformung überprüft. Dazu werden IPF-Karten (engl. inverse pole figure) und IQ-Aufnahmen (engl. image quality) betrachtet. IPF-Karten enthalten Aussagen über eine mögliche Texturierung des Materials durch gerichtete Erstarrung und / oder plastische Verformung. In der IQ-Aufnahme spiegelt sich die Beugungsmusterqualität wieder, die u.a. Rückschlüsse auf den Grad der plastischen Verformung des Materials erlaubt. So verändern Versetzungen im geringen Maße die lokale Kristallorientierung in der Phase bzw. dem Korn im Bereich der EBSD-Sonde, was zu einem diffuseren EBSD-Beugungsbild führt und somit zu einer reduzierten IQ [139]. Es ist anzumerken, dass die Orientierung der Silizidphase auf Grund ihrer unbekanntenen Kristallstruktur nicht ermittelt werden konnte. Eine Vernachlässigung dieser Phase scheint auf Grund ihres gegenüber den anderen beiden Phasen geringen Volumenanteils von  $18,1 \pm 11,4\%$  jedoch legitim.

Zunächst soll der unverformte Zustand am Längsschliff in Abbildung 46 betrachtet werden. Ein korrespondierender Querschliff ist zusätzlich im Anhang (Abbildung 68) abgebildet. Anhand der IPF-Karte in Abbildung 46a ist keine offensichtliche Texturierung zu erkennen. Die in die inversen Polfiguren in Tabelle 18 eingetragenen Orientierungsverteilungen weisen jedoch auf eine geringe Vorzugsorientierung des Nb-Mk in  $[101]$ -Richtung parallel zur Erstarrungsrichtung hin. Für die

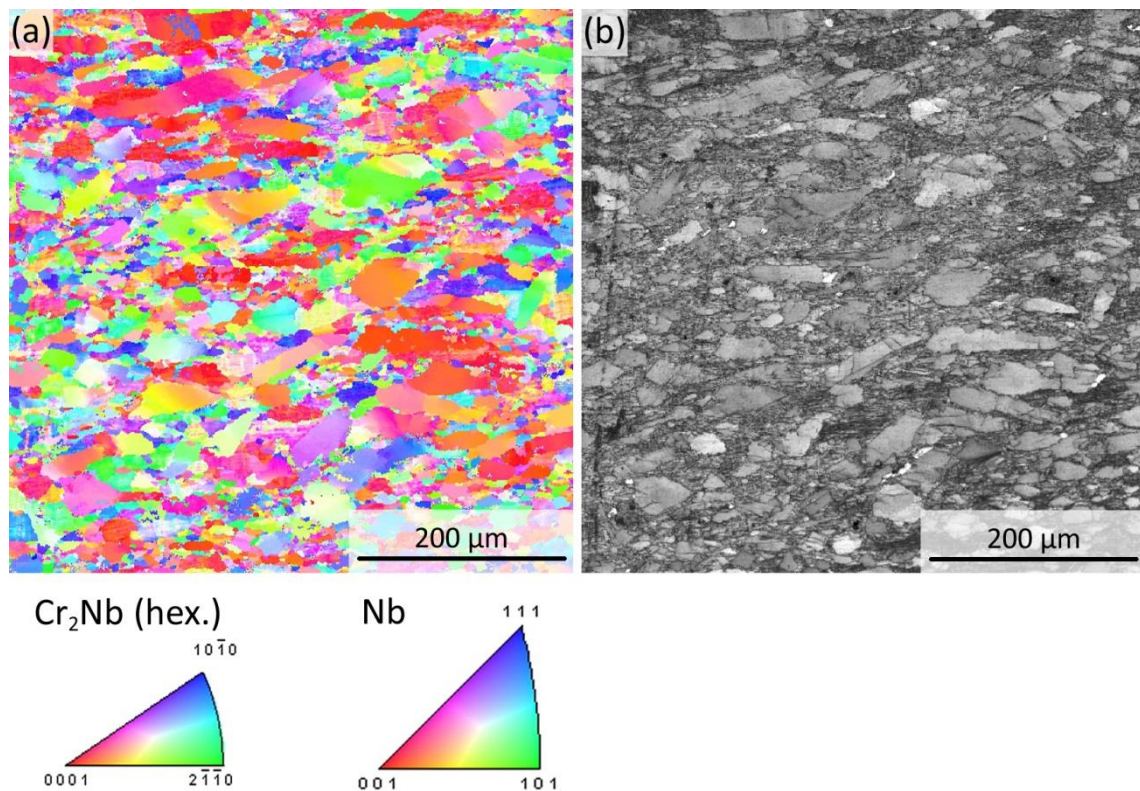
hexagonale Phase  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  ist die c-Achse mit dem Richtungsvektor  $[0001]$  um  $90^\circ$  aus der Erstarrungsrichtung herausgekippt, die a-Achsen folgen keiner eindeutigen Vorzugsorientierung. Die Vielfachen der zufälligen Verteilung (engl. multiples of random distribution, MRD) sind dabei jedoch mit  $\approx 1,4$  für Nb-Mk und  $\approx 1,8$  für  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  eher klein, was auf eine schwache Ausprägung der Gefügeausrichtung hindeutet (siehe auch zusätzliche Daten für den Querschliff in Tabelle 26 im Anhang). In der IQ-Aufnahme in Abbildung 46b lassen sich die Phasen eindeutig voneinander abgrenzen, was sich auf die unterschiedlichen Rückstreuoeffizienten zurückführen lässt. Erwartungsgemäß lässt sich daraus ein unverformter Zustand ableiten.



**Abbildung 46:** EBSD-Aufnahme in Form einer (a) IPF-Karte und einer (b) IQ-Karte für das gerichtet erstarrte Gefüge einer unverformten Druckkriechprobe der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr. Die IPF-Darstellung bezieht sich auf die inverse Polfigur der Erstarrungsrichtung.

Nach der Kriechverformung ist bereits in der IPF-Darstellung in Abbildung 47a eine Texturierung zu erkennen. Entsprechend Tabelle 18 bildet sich im Nb-Mk durch Rotation in  $[001]$ -Richtung eine Fasertextur aus. In  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  rotiert die Basalebennormale  $[0001]$  in Belastungsrichtung. Dies entspricht in guter Übereinstimmung den angestellten theoretischen Betrachtungen zum Textureinfluss versetzungskontrollierter Verformung und ist darüber hinaus konsistent mit der Literatur [140 bis 142]. In dieser sind wiederholt für Nb- und Nb-Legierungen die Einstellung einer Fasertextur mit  $\langle 111 \rangle$ - oder  $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur Belastungsrichtung unter Drucklast dokumentiert worden. Des Weiteren ist in  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  die MRD mit  $\approx 3,4$  im Vergleich zu Nb-Mk

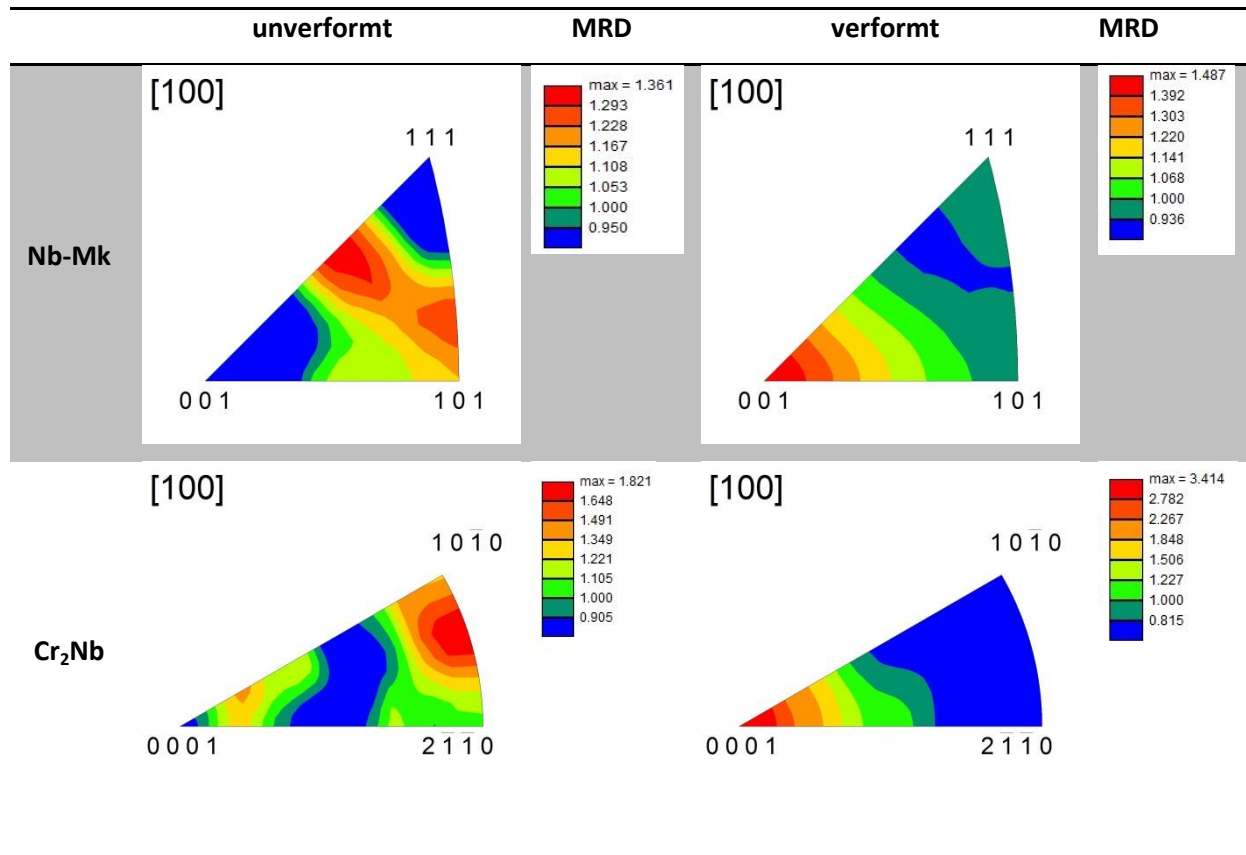
mit  $MRD \approx 1,4$  hoch. Die zuvor anhand der minimalen Dehnraten aufgestellte Hypothese des verformungstragenden Charakters der Lavesphase lässt sich damit weiter untermauern. Darüber hinaus weist die IQ-Map in Abbildung 47b ausgedehnte Bereiche mit variierender IQ auf, in denen keine klare Abgrenzung der Phasen zueinander möglich ist. Dies wiederum ist auf ausgeprägte Versetzungsbewegung und beginnende Netzwerkbildung zurückführbar und unterstützt die Hypothese des Versetzungskriechens.



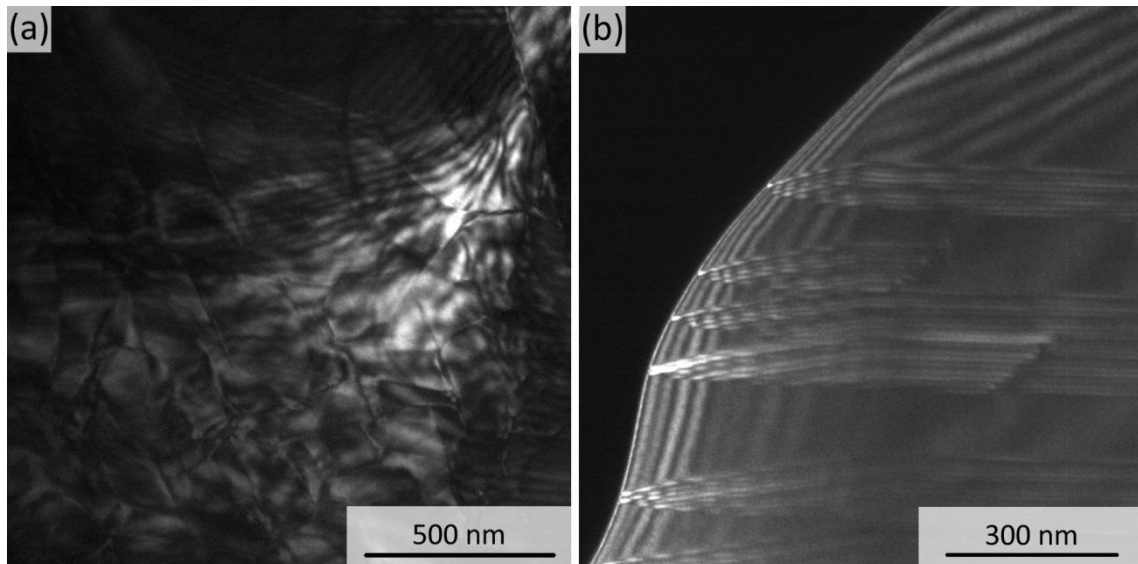
**Abbildung 47:** EBSD-Aufnahme in Form eines (a) IPF-Karte und einer (b) IQ-Karte für das gerichtet erstarrte Gefüges einer verformten Druckkriechprobe der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr. Die IPF-Darstellung bezieht sich auf die inverse Polfigur der Druckrichtung.



**Tabelle 18: Inverse Polfiguren der Erstarrungs- bzw. Belastungsrichtung der beiden Hauptphasen der gerichtet erstarrten Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr, im unverformten und verformten Zustand.**



Zur abschließenden Überprüfung der Versetzungskriechhypothese wurden TEM-Untersuchungen angestellt. Dabei konnten sowohl im Nb-MK als auch in der Lavesphase Cr<sub>2</sub>Nb Versetzungen als Träger der Kriechverformung nachgewiesen werden, wie Abbildung 48 für Cr<sub>2</sub>Nb exemplarisch verdeutlicht (Nachweis siehe Abbildung 69 im Anhang). Darüber hinaus kommt es bei der Verformung von Cr<sub>2</sub>Nb zur Bildung von Stapelfehlern, abgebildet in Abbildung 48b, die aus der Versetzungsbewegung resultieren. Da auch diese Feststellung ist konsistent mit Berichten in der Literatur ist [124], kann der Mechanismus des Versetzungskriechens in Cr<sub>2</sub>Nb als kriechnratenkontrollierend angesehen werden.



**Abbildung 48: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (Dunkelfeld) der (a) Versetzungen und (b) Stapelfehler, aufgenommen in der Phase  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  der gerichtet erstarrten Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr, kriechverformt bei  $1200^\circ\text{C}$  und 120 MPa.**

Zur Ermittlung des Potentials der gerichteten Erstarrung für die Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr sollen abschließend die minimalen Dehnraten von DS- und Guss-Material in Abbildung 44 verglichen werden. Erstaunlicherweise zeichnet sich dabei keine signifikante Verbesserung des Kriechwiderstandes der gerichtet erstarrten Legierung ab. Vielmehr weist der Gusszustand geringfügig niedrigere Dehnraten auf. Dieses unerwartete Ergebnis kann jedoch bei genauerer Betrachtung der Gefügemorphologie und Phasenanteile erklärt werden. Die Phasenanteile in beiden Zuständen sind nahezu identisch, wie Tabelle 19 verdeutlicht.

**Tabelle 19: Gegenüberstellung der Phasenanteile im Guss- und DS-Zustand**

Zustand	Nb-Mk	$\text{Cr}_2\text{Nb}$	Silizid
Guss	$40,8 \pm 2,0$	$53,5 \pm 2,3$	$5,8 \pm 0,3$
DS	$42,0 \pm 5,2$	$39,9 \pm 8,2$	$18,1 \pm 11,4$

Die unterschiedlichen Phasengrößen des Gusszustandes (Abbildung 27a, S. 49) und des DS-Zustandes (Abbildung 31c, S. 55) sind auf Grund des Versetzungskriechens vernachlässigbar. Abschließend ist festzustellen, dass für den DS-Zustand keine signifikante kristallografische Vorzugsorientierung festgestellt wurde (Abbildung 46a, S. 75). Eine Kombination dieser Faktoren führt entsprechend zu einem vernachlässigbaren Einfluss der gerichteten Erstarrung in diesem speziellen Fall.

### 5.5.1.5 Diskussion des Kriechverhaltens

In Abbildung 49 erfolgt eine Einordnung in die Literatur zum Kriechverhalten von Refraktärmetallsiliziden am Beispiel der untersuchten ternär-eutektischen Legierung, da diese den besten Kriechwiderstand der betrachteten Legierungen aufwies. Dazu sind die minimalen Dehnraten über der dichtenormierten wahren Spannung aufgetragen. Zudem ist der Zielwert des Kriechwiderstandes neuartiger Hochtemperaturwerkstoffe integriert. Dieser beruht auf Literaturwerten, nach denen von neuartigen Hochtemperaturwerkstoffen eine plastische Kriechdehnung  $\varepsilon_{pl} < 1\%$  innerhalb von 100 - 125 h bei Temperaturen  $> 1200\text{ °C}$  und Spannungen  $> 170\text{ MPa}$  gefordert werden [4, 34, 59]. Dies entspricht einer Dehnrates von  $2,8 \times 10^{-8}\text{ s}^{-1}$  bei 100 h bzw.  $2,2 \times 10^{-8}\text{ s}^{-1}$  bei 125 h. Dabei entsprechen 170 MPa bei Normierung auf die Dichte von Nickelbasislegierungen ( $\approx 9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [143]) einer normierten Spannung von  $18,9\text{ MPa}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ . Die verwendeten Dichtewerte sind in

Tabelle 20 dargestellt. Sie liegen signifikant unter denen von Nickelbasislegierungen.

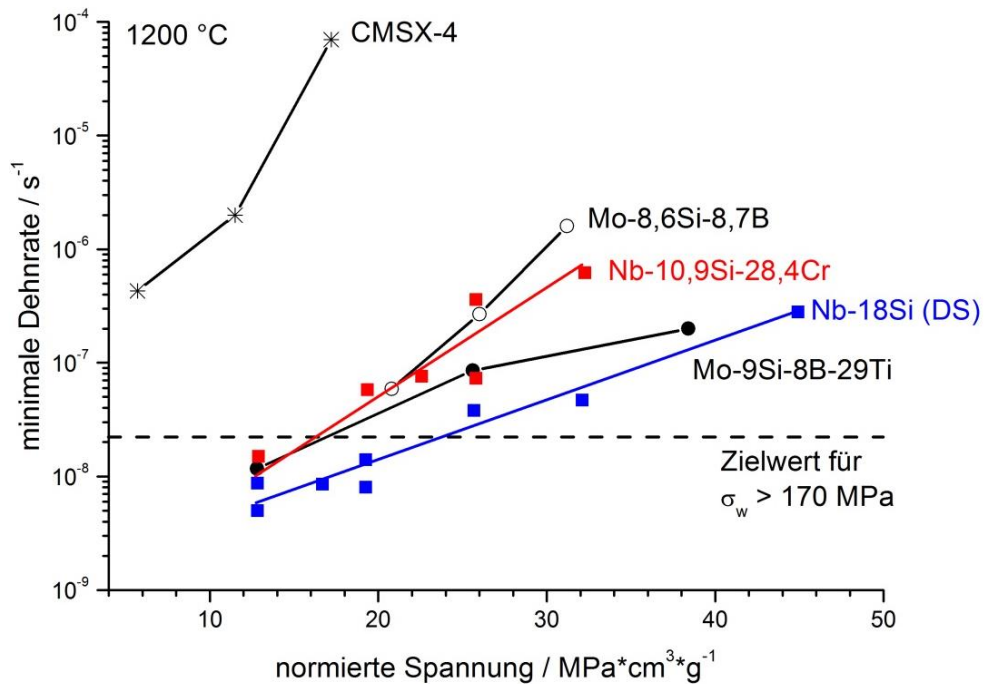


Abbildung 49: Vergleichende Darstellung der minimalen Dehnrates über der normierten wahren Spannung (dichtenormierte Norton-Auftragung). Die Werte folgender Legierungen wurden aus der Literatur entnommen: Mo-8,6Si-8,7B [144], Mo-9Si-8B-29Ti [21], CMSX-4 [145] und Nb-18Si (teilweise aus [135]). Zudem ist der in der Literatur geforderte Zielwert der Kriechbeständigkeit für neuartige Hochtemperaturwerkstoffe als gestrichelte schwarze Linie eingetragen [4, 34, 59].

**Tabelle 20: Archimedische Dichtewerte der untersuchten Legierungszusammensetzungen.**

Legierung	Dichte / g*cm <sup>-3</sup>
<b>Nb-10,9Si-28,4Cr</b>	7,75 ± 0,022
<b>Nb-8,7Si-33,1Cr</b>	7,82 ± 0,023

Die minimalen Kriechraten von Nb-10,9Si-28,4Cr und den gezeigten Molybdänsilizid-Legierungen weichen maximal eine halbe Größenordnung voneinander ab, was jedoch im Bereich der Streuung der Messwerte liegt. In der Legierung Mo-8,6Si-8,7B liegt dabei eine Mo-Mk - Matrix vor, welche die Kriechverformung in Form von Versetzungskriechen trägt [144]. Die Zugabe von Ti erhöht durch Mischkristallverfestigung des Mo-Mk dessen Kriechbeständigkeit, was in verringerten minimalen Dehnraten resultiert [21].

Analog zur in Kapitel 5.4 beschriebenen gerichteten Erstarrung an dreiphasigem Nb-8,7Si-33,1Cr wurde zu Vergleichszwecken das binäre Eutektikum Nb-18Si gerichtet erstarrt und auf sein Kriechverhalten untersucht. Für nähere Informationen zu den Erstarrungsparametern, resultierender Gefügemorphologie und Kriecheigenschaften sei auf die eigene Veröffentlichung [135] verwiesen. Im Vergleich zum gerichtet erstarrten binären Eutektikum Nb-18Si zeigt das gegossene ternäre Eutektikum einen um etwa eine Größenordnung geringeren Kriechwiderstand. Dieser Unterschied ist bei gleichem Anteil kriechverformungstragender Silizidphase (65,6 % in Nb-18Si gegenüber 67,7% in Nb-10,9Si-28,4Cr) auf die Ausrichtung der eutektischen Zellen in Belastungsrichtung durch gerichtete Erstarrung zurückzuführen [135].

Alle eingetragenen Legierungen weisen im Vergleich zu einer einkristallinen Nickelbasissuperlegierung CMSX4 eine um zwei Größenordnung verbesserte Kriechbeständigkeit auf [145]. Dies ist nicht weiter verwunderlich, als dass die Versuchstemperatur mit 1200 °C im Temperaturbereich der Auflösung der  $\gamma$  - Phase liegt, was mit einem signifikanten Festigkeitsverlust einhergeht.

Wie aus Abbildung 49 zu entnehmen ist, erfüllen alle betrachteten Materialzustände der Nb-Si-Cr Legierungen die Mindestanforderung an neuartige Hochtemperaturwerkstoffe nicht. Alle gemessenen minimalen Dehnraten liegen mindestens eine halbe Größenordnung oberhalb des geforderten Wertes. Trotz dieses hohen Potentials der Refraktärmetallsilizide gegenüber Nickelbasissuperlegierungen kann lediglich die gerichtet erstarrte, binär-eutektische Legierung Nb-18Si ( $\rho = 7,79 \pm 0,025 \text{ g*cm}^{-3}$ ) den geforderten Zielwert der minimalen Kriechbeständigkeit unterschreiten. Nb-18Si ist jedoch auf Grund seiner katastrophalen Oxidationsbeständigkeit, auf die



in Kapitel 5.6 eingegangen wird, nicht für den Einsatz als Konstruktionswerkstoff in der Turbine geeignet.

Darüber hinaus wird auch eine weitere Anforderung nicht erfüllt, wonach der Anteil des primären Kriechens bei  $\epsilon_{pl} < 0,5$  % liegen soll [59]. Wie aus den Kapiteln 5.5.1.1 und 5.5.1.2 hervorgeht, ist für beide Legierungen der plastische Dehnungsanteil bis zum Erreichen der minimalen Dehnrate mit  $\approx 1$  % mindestens doppelt so groß wie gefordert.

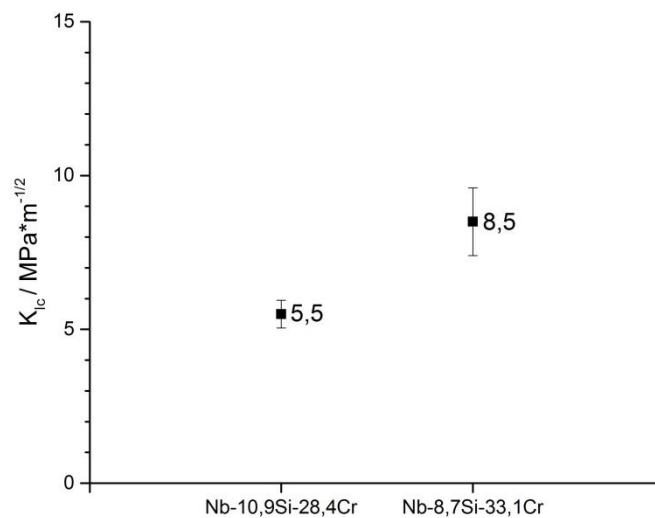
### **5.5.2 Bruchzähigkeit**

Neben der adäquaten Kriechbeständigkeit bei hoher Temperatur stellen auch die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur ein kritisches Auslegungskriterium für den Einsatz als Turbinenwerkstoff dar. Dabei ist die Bruchzähigkeit besonders kritisch zusehen. So wird in der Literatur ein  $K_{Ic}$ -Wert von mindestens  $20 \text{ MPa}\sqrt{m}$  [146] gefordert, sodass der eingesetzte Werkstoff einen ausreichenden Widerstand gegen instabile Rissausbreitung aufweist und somit die Betriebssicherheit gewährleistet ist. Die kritischen Bruchzähigkeiten der intermetallischen Phasen sowie Silizidphasen liegen jedoch weit unterhalb dieses Minimums. So weist die intermetallische Phase  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  einen  $K_{Ic}$  um  $1,3 \text{ MPa}\sqrt{m}$  [126] bis  $1,4 \text{ MPa}\sqrt{m}$  auf [147], die Silizidphase  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  besitzt eine Bruchzähigkeit von  $\approx 2 \text{ MPa}\sqrt{m}$  [48]. Für reines Niob wurden im Gegensatz dazu hohe Werte im Bereich  $90\text{-}120 \text{ MPa}\sqrt{m}$  berichtet [50].

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln gezeigt wurde, lassen sich durch Kombination unterschiedlicher Phasen in mehrphasigen Werkstoffen die Eigenschaften des Verbundwerkstoffs optimieren. So wurde bspw. in Kapitel 5.5.1 der unzureichende Kriechwiderstand des Nb-Mk durch Kombination mit kriechbeständigeren Silizid- und Lavesphasen kompensiert. Analoges Verhalten ist auch bei der Bruchzähigkeit durch die Kombination spröder und duktiler Phasen möglich, wobei der Effekt als „ductile phase toughening“ bezeichnet wird [53]. Entsprechend soll vor diesem Hintergrund die Bruchzähigkeit der ternären Legierungen Nb-10,9Si-28,4Cr und Nb-8,7Si-33,1Cr betrachtet werden. Die ermittelten Messwerte stammen dabei aus der Bachelorarbeit Fauser, erstellt am KIT [148].

### 5.5.2.1 Ermittlung der kritischen Bruchzähigkeitswerte $K_{Ic}$ mittels SEVNB-Methode

Die verwendete SEVNB-Methode weist eine hohe Sensitivität des ermittelten Bruchzähigkeitswertes vom ursprünglichen Kerbradius auf. Überschreitet der Kerbradius einen kritischen Wert, so wird die gemessene Bruchzähigkeit überschätzt [149]. In der gültigen und dieser Arbeit zu Grunde liegenden Vornorm wird daher ein Zielwert des Kerbradius  $r$  von 10  $\mu\text{m}$  sowie ein maximal tolerierbarer Wert von 15  $\mu\text{m}$  angegeben [109]. Alle verwendeten Proben liegen im Toleranzbereich der Vornorm.



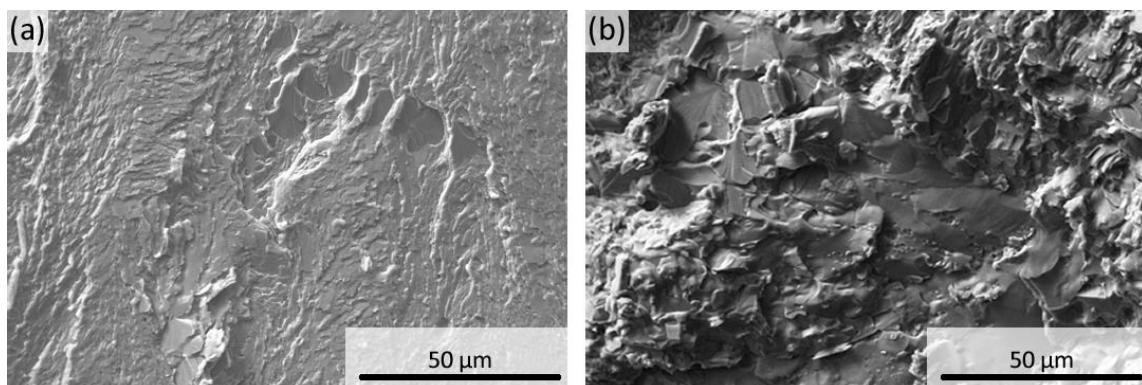
**Abbildung 50: Mittels SEVNB ermittelte Bruchzähigkeitswerte ( $K_{Ic}$ ) der Legierungen Nb-10,9Si-28,4Cr und Nb-8,7Si-33,1Cr, beide im Gusszustand.**

Im Vergleich zu den für Silizide und intermetallische Phasen genannten Werten weisen beide Legierungen durch das Vorhandensein des Nb-Mk deutlich höhere Bruchzähigkeitswerte auf (Abbildung 50), auch wenn der Bruch weiterhin als spröd eingeordnet werden muss. Die Bruchflächen beider Legierungen, dargestellt in Abbildung 51, sind verformungsarm und zeigen Spaltbruchcharakter. Unter Verwendung von Gleichung (4) (siehe S. 28) wurde die Einhaltung der Bedingungen für einen EDZ überprüft. Die exemplarischen Druckversuch zur Ermittlung der Fließgrenzen  $\sigma_{ys}$  sind in Abbildung 70 im Anhang dargestellt. Da keine signifikante plastische Verformbarkeit bis zum Probenversagen festgestellt werden konnte, wurde unter Verwendung der ermittelten  $K_{Ic}$  - Werte (Abbildung 50) und hypothetischen Fließgrenzen  $\sigma_{ys} > 1400$  MPa für Nb-10,9Si-28,4Cr und  $\sigma_{ys} > 2500$  MPa für Nb-8,7Si-33,1Cr, Werte für  $2,5 \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma_{ys}} \right)^2$  ermittelt. Diese betragen für Nb-10,9Si-28,4Cr kleiner 0,04 mm und für Nb-8,7Si-33,1Cr kleiner 0,03 mm. Entsprechend ist B mindestens um den Faktor 75 und a um Faktor 21 größer, womit die

Voraussetzung für den EDZ erfüllt ist und die ermittelten Bruchzähigkeitswerte in der Tat kritische Bruchzähigkeitswerte  $K_{Ic}$  darstellen.

Die kritische Bruchzähigkeit der ternär-eutektischen Zusammensetzung liegt niedriger als jene der naheutektischen Legierung. Dies ist zum einen über den höheren Anteil an Silizid- und Laves-Phase zu erklären, welcher für Nb-10,9Si-28,4 85,4 % gegenüber 59,3 % für Nb-8,7Si-33,1Cr beträgt. Zum anderen trägt die Morphologie des ternären Eutektikums zu der geringen Bruchzähigkeit bei. So bildet das spröde Silizid die Matrixphase, in welcher es zu Risswachstum kommt. Entsprechend kommt es zu transkristallinem Bruch der Silizidmatrix, wie in Abbildung 52 zu sehen ist. Die in die Matrix eingebetteten Phasen wirken auf Grund ihrer geringen Phasengröße nur in geringem Maße als Hindernis. So ist auf Grund der Phasengröße nur eine geringe Ablenkung des Rissverlaufs für ein Fortschreiten des Risses in der Silizidphase notwendig, die Spaltbruchfläche in Abbildung 51a weist eine ebene Topographie auf. Die für den Rissverlauf notwendige dissipierte Energie ist dadurch gering.

Neben dem geringeren Anteil spröder Phasen sind die binär-eutektischen Zellen in der naheutektischen Legierung durch gröbere dreiphasige Bereiche an den Zellgrenzen unterbrochen. Hier muss insbesondere an den Nb-Mk-Bereichen eine stärkere Ablenkung für die Erhaltung des Rissfortschritts erfolgen, was zu einem stärker ausgeprägten Relief der Bruchfläche in Abbildung 51b führt. Dies resultiert in einem höheren Energieaufwand des Risswachstums und somit in einer höheren Bruchzähigkeit. Der Rissfortschritt erfolgt in dieser Legierung bevorzugt transkristallin in der  $Cr_2Nb$ -Phase, dargestellt in Abbildung 52b. Im Anhang befinden sich zusätzliche Aufnahmen im BSE-Modus (Abbildung 71) sowie Übersichtsaufnahmen mit geringerer Vergrößerung (Abbildung 72).



**Abbildung 51: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (SE-Modus) der Bruchfläche der Legierungen (a) Nb-10,9Si-28,4Cr und (b) Nb-8,7Si-33,1Cr.**

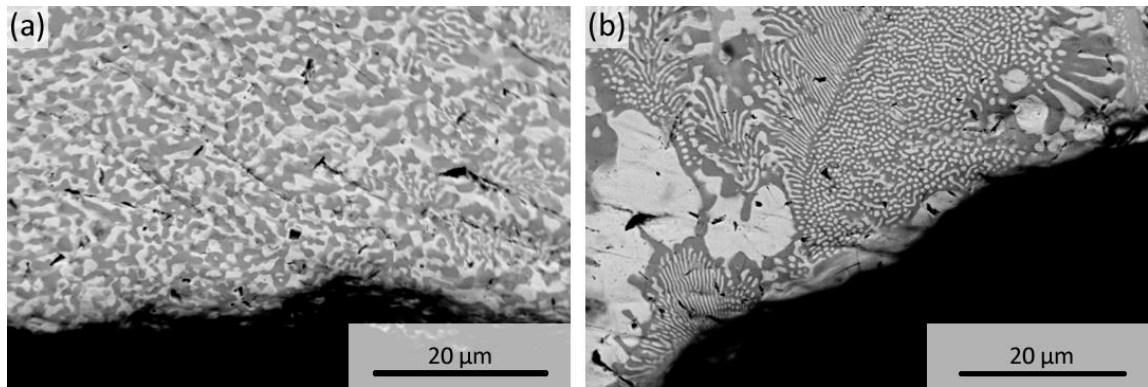


Abbildung 52: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (BSE-Kontrast) des Rissverlaufs am Querschliff der Bruchfläche für (a) Nb-10,9Si-28,4Cr und (b) Nb-8,7Si-33,1Cr.

Um die experimentellen Daten mathematisch abzubilden, wurde zunächst eine klassische Mischungsregel angewandt, wie sie in ( 11 ) dargestellt ist.

$$K_{Ic} = V_f K_b + (1 - V_f) K_d \quad ( 11 )$$

Dabei ist  $V_f$  der Volumenanteil der spröden Phase, welcher sich zur Vereinfachung und auf Grund der vergleichbaren Bruchzähigkeitswerte aus der Summe der Volumenanteile von Silizid und Lavesphase zusammensetzt.  $K_d$  ist die Bruchzähigkeit der duktilen Phase,  $K_b$  die der spröden Phasen.

Setzt man  $V_f = 0,85$  für Nb-10,9Si-28,4Cr und  $V_f = 0,59$  für Nb-8,7Si-33,1Cr, sowie  $K_b = 90 \text{ MPa}\sqrt{m}$  (für Nb) und  $K_d = 2 \text{ MPa}\sqrt{m}$  für die Silizidphase/Lavesphase, so erhält man für Nb-10,9Si-28,4Cr einen  $K_{Ic}$  von  $15,2 \text{ MPa}\sqrt{m}$  und für Nb-8,7Si-33,1Cr einen  $K_{Ic}$  von  $38,1 \text{ MPa}\sqrt{m}$ . Beide berechnete Werte überschätzen die Messwerte signifikant um den Faktor 3 - 4. Auch die von Chan und Davidson entwickelten Modelle [150] liefern viel zu hohe Bruchzähigkeitswerte, wie in Tabelle 21 dargestellt ist. Das Modell „Unconstrained fracture toughness“ beschreibt dabei den Fall, dass sich die duktile Phase ohne Einschränkung durch die spröde Phase plastisch verformen kann, bei „constrained fracture toughness“ ist die plastische Verformung der duktilen Phase nur im Rahmen der elastischen Verformbarkeit der spröden Phase möglich. Der aus dem J-Integral abgeleiteten Mischungsregel liegt zu Grunde, dass das kritische J-Integral  $J_c$  und die kritische Bruchzähigkeit  $K_c$  bei EDZ einem proportionalen Zusammenhang folgen.

**Tabelle 21: Berechnete Bruchzähigkeitswerte für die betrachteten Legierungen in Abhängigkeit der verwendeten Modelle und Ausgangsbruchzähigkeiten des Nb(-Mk). Zum Vergleich sind die gemessenen Werte abgebildet.**

Modell	Nb-10,9Si-28,4Cr		Nb-8,7Si-33,1Cr	
	mit Nb	Nb-Mk (4 At.% Cr, 0,5 At.% Si)	mit Nb	Nb-Mk (4 At.% Cr, 0,5 At.% Si)
<b><math>K_{Ic}</math> von Nb(-Mk)</b>	90 [50]	15,7	90 [50]	15,7
<b>„Unconstrained fracture toughness“ [150]</b>	59,5	10,5	76,5	13,4
<b>„Constrained fracture toughness“ [150]</b>	56,0	9,9	72,0	12,6
<b>Mischungsregel abgeleitet aus</b>	34,9	6,4	57,6	10,2
<b>J-Integral [150]</b>				
<b>klassische Mischungsregel (siehe ( 11 ))</b>	15,2	4,0	38,1	7,6
<b>gemessener <math>K_{Ic} / \text{MPa}\sqrt{m}</math></b>		5,5		8,5

Da die Überschätzung der gemessenen Werte in der Berechnung konsistent in allen Modellen auftritt, können Fehler im Modell oder überschrittene Gültigkeitsgrenzen desselben zunächst nicht als einzige Erklärung dienen. Vielmehr ist die Ursache bei den Annahmen der Ausgangsgrößen zu suchen, wobei der Bruchzähigkeit von Nb bzw. Nb-Mk auf Grund ihres signifikanten Unterschiedes zu sowohl den gemessenen Bruchzähigkeiten des Verbundwerkstoffs als auch zu denen der Silizid- und Laves-Phasen eine übergeordnete Rolle zukommt.

Bisher wurde für die Berechnung der  $K_{Ic}$ -Wert für reines Niob ( $90 \text{ MPa}\sqrt{m}$ ) zu Grunde gelegt. Aus der Literatur ist jedoch bekannt, das Niob eine sehr gute Löslichkeit für Verunreinigungen wie bspw. Sauerstoff besitzt [67, 151]. Bereits geringe Mengen an Sauerstoff führen zu einer massiven Versprödung [68, 152]. Es steht zu vermuten, dass diese Aussage auch für andere interstitiell lösliche Elemente wie Stickstoff oder C gilt. Tabelle 22 zeigt die gemessenen Verunreinigungsgehalte, wobei insbesondere der Sauerstoff-Gehalt zu der geringen Bruchzähigkeit beiträgt.

**Tabelle 22: Gehalt an gasförmigen Verunreinigungen in Nb-10,9Si-28,4Cr und Nb-8,7Si-33,1Cr, beide im Gusszustand.**

Legierung	Nb-10,9Si-28,4Cr	Nb-8,7Si-33,1Cr
<b>Stickstoff / At.%</b>	n.d.	n.d.
<b>Sauerstoff / At.%</b>	0,1927 ± 0,0449	0,1519 ± 0,0115

Darüber hinaus setzt das Legierungselement Si die Bruchzähigkeit des Nb-Mk signifikant herab [114]. Dies konnte in eigenen Messungen bestätigt werden, bei denen für den modifizierten Nb-Mk mit 4 At.% Cr und 0,5 At.% Si eine Bruchzähigkeit von lediglich  $K_{Ic} = 15,7 \pm 0,4 \text{ MPa}\sqrt{m}$  wurde. Ein Einfluss von Cr allein wurde indes nicht festgestellt, da die Proben der Legierungszusammensetzung Nb-4Cr mit der SEVNB-Methode nicht bis zum Versagen belastet werden konnten. Aus der maximal erreichten Kraft, welche beim Abbruchkriterium des Versuchs bei einer maximalen Durchbiegung von 2,7 mm ermittelt wurde, resultiert ein theoretischer Bruchzähigkeitswert von  $25,8 \text{ MPa}\sqrt{m}$ . Für den kritischen Bruchzähigkeitswert muss damit  $K_{Ic} > 25,8 \text{ MPa}\sqrt{m}$  gelten.

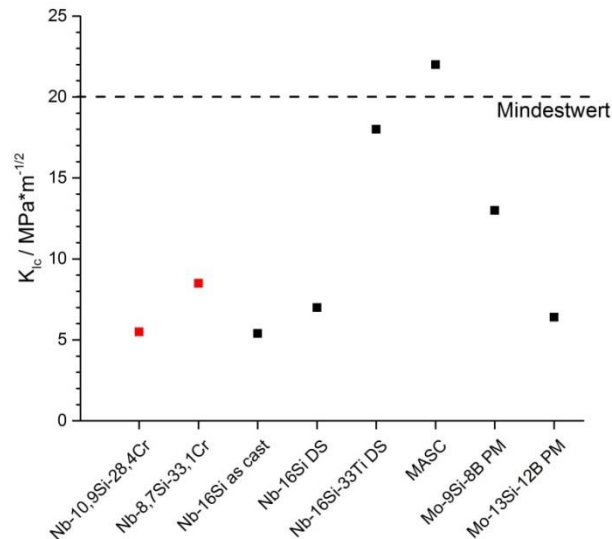
Legt man den berechneten Werten in Tabelle 22 die Bruchzähigkeit des modifizierten Nb-Mk (Zusammensetzung Nb-0,5Si-4Cr) zu Grunde, erhält man wesentlich plausiblere Werte. Es ist festzustellen, dass die über die beiden Mischungsregeln berechneten Werte näherungsweise mit denen der Messungen übereinstimmen. Die Abweichung der anderen beiden Modelle erklären sich aus der Überschätzung des Einflusses der duktilen Phase bei Volumenanteilen der spröden Phase > 40 % [150].

### **5.5.2.2 Diskussion der Bruchzähigkeitswerte**

Die Bruchzähigkeit der untersuchten Legierungen wird in Abbildung 53 im Vergleich zu anderen Niobsilizid-Legierungen und Molybdänsiliziden betrachtet. Zudem ist der von Bewlay geforderte Mindestwert für die Einsetzbarkeit als Turbinenwerkstoff dargestellt [129].

Die ermittelten Bruchzähigkeiten der Nb-Si-Cr-Legierungen sind im Vergleich zu anderen ternären Legierungen, bspw. des Systems Nb-Si-Ti, zu multinären MASC-Legierungen sowie zu einigen Mo-Si-B-Legierungen eher gering. Der Bruchzähigkeitsunterschied zwischen Nb-8,7Si-33,1Cr und Nb-10,9Si-28,4Cr wurde vorab über die gröbere Gefügemorphologie und den geringeren Anteil an Silizid- und Laves-Phase erklärt, welcher für Nb-10,9Si-28,4 in Summe 85,4 % bzw. 59,3 % für Nb-8,7Si-33,1Cr beträgt. Der von Mendiratta et al. für gegossenes Nb-16Si berichtete Wert liegt trotz grober Nb-Primärkristalle ( $d \approx 10 \mu\text{m}$ ) und einem Silizidphasenanteil von nur 38,3 % [153] im Bereich der ternär-eutektischen Legierung. Dies erscheint zunächst nicht plausibel. Während für die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Legierungen sowohl die chemische Zusammensetzung der Phasen als auch der Anteil interstitieller Verunreinigungen überprüft wurde, sind in [153] keine Angaben in dieser Hinsicht enthalten. Entsprechend lässt sich eine Versprödung des Nb-Mk durch Si und interstitielle Verunreinigungen in den von Mendiratta et al. untersuchten Legierungen nicht ausschließen, welche in signifikant verringerten Bruchzähigkeitswerten resultieren würden.

Bewlay et al. [78] und Sekido et al. [39, 103] zeigten zudem für Nb-16Si, dass sich die Bruchzähigkeit durch gerichtete Erstarrung erhöhen lässt. Sekido et al. führten dies auf die Entstehung eines ausgerichteten, feinlamellaren Gefüges zurück, in dem es zur Rissüberbrückung in der Nb-Mk - Phase kommt [39]. Der Einfluss von Verunreinigungen wurde allerdings auch in diesen Arbeiten nicht diskutiert.



**Abbildung 53: Einordnung der Bruchzähigkeitswerte der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen (rote Punkte) in die Literatur. Folgende Literaturstellen wurden für die jeweilige Referenz verwendet: Nb-16Si as cast [153], Nb-16Si (DS) und Nb-16Si-33Ti (DS) [78], MASC [30], Mo-9Si-8B und Mo-13Si-12B [22]. Ferner ist der von Bewlay geforderte Mindestwert für die Einsetzbarkeit als Turbinenwerkstoff in Form einer gestrichelten Linie dargestellt [146].**

Eine signifikante Erhöhung der Bruchzähigkeit wurde wiederholt für das Legierungselement Ti dokumentiert [28, 78, 154, 155]. Nach Sekido et al. [103] führt Ti im Nb-Mk zur Vergrößerung ebenjener Phase sowie zu verbesserter plastischer Verformbarkeit durch Erhöhung der Versetzungsmobilität. Eine mit 33 At.% Ti modifizierte Legierung der Zusammensetzung Nb-16Si-33Ti erreicht daher bereits Bruchzähigkeitswerte, welche nur geringfügig unter dem geforderten Minimum liegen. Entsprechend spielt Ti eine wesentliche Rolle als Komponente in hochlegierten MASC-Legierungen, welche der Minimalanforderung bereits genügen [33].

Refraktärmetalllegierungen auf Basis von Mo weisen im pulvermetallurgisch hergestellten Zustand mit Nb-Si-Cr vergleichbare Werte auf. Auch hier zeigt sich ein signifikanter Einfluss des Gefüges auf die resultierende Bruchzähigkeit. Während bspw. Mo-9Si-8B eine kontinuierliche Mo-Mk-Matrix aufweist, wird durch Erhöhung des Si- und B-Gehaltes in Mo-13Si-12B eine intermetallische Matrix erzeugt [22]. Dies ist verbunden mit einem signifikanten Bruchzähigkeitsverlust.

## 5.6 Oxidationsverhalten

In Kapitel 5.5 wurde das mechanische Verhalten des ternären Eutektikums sowie der naheutektischen Legierung sowohl bei hoher Temperatur als auch bei Raumtemperatur ausgiebig betrachtet. Während des Einsatzes unterliegt ein Turbinenwerkstoff jedoch nicht nur mechanischen Belastungen, sondern es ist diesen ein korrosiv-oxidativer Angriff des Abgasgemischs bei hohen Temperaturen überlagert.

Bei der Oxidation reagiert das Grundmaterial M mit dem Luftsauerstoff  $O_2$  und folgt dabei prinzipiell der Formel [156]:



Eine Reaktion findet statt, wenn diese zu einer Verringerung der freien Enthalpie  $\Delta G$  führt [157].

Um eine vor weiterer Oxidation schützende Oxidschicht auszubilden, muss diese dicht und am Grundmaterial festhaftend sein. Eine gute Anhaftung liegt vor, wenn das gebildete Oxid zum Grundmaterial ähnliche Gitterstruktur und -parameter aufweist [158]. Diese Anforderung lässt sich durch das Pilling-Bedworth-Verhältnis (PBV) überprüfen, welches die molaren Volumina von Oxidschicht und Grundmaterial ins Verhältnis setzt. Entsprechend gilt nach [156] und [157]:

$$PBV = \frac{V_{Ox}}{xV_M} = \frac{M_{Ox} \cdot \rho_M}{x \cdot M_M \cdot \rho_{Ox}} \quad (13)$$

$V_{Ox}$ : molares Volumen des Oxids

$M_{Ox}$ : molare Masse des Oxids

$\rho_{Ox}$ : Dichte des Oxids

$V_M$ : molares Volumen des Grundmaterials

$M_M$ : molare Masse des Grundmaterials

$\rho_M$ : Dichte des Grundmaterials

x: Anzahl der Metallatome im Oxidmolekül

Ist das  $PBV < 1$ , weist das Oxid ein geringeres molares Volumen auf als das Grundmaterial, was in der Bildung von Rissen und Poren resultiert. Die entstehende Oxidschicht schützt entsprechend nicht vor weiterer Oxidation. Wird das  $PBV > 1$ , so ist das molare Volumen des Oxides größer als das des Grundmaterials. Die Oxidschicht ist dicht und unterliegt Druckspannungen, welche ein Abplatzen



verhindern. Somit wird das Grundmaterial vor weiterer Oxidation geschützt. Bei  $PBR \gg 1$  kommt es hingegen auf Grund des großen Volumenunterschiedes zu hohen resultierenden Spannungen, welche im Abplatzen der Oxidschicht und dem Verlust des Oxidationsschutzes führen [157].

Im Fall der Ausbildung einer porösen bzw. sauerstoffdurchlässigen Oxidschicht, welche das Grundmaterial nicht vor weiterer Oxidation schützt, ist die Wachstumsrate der Schicht unabhängig von der Oxidschichtdicke  $X$  und folgt der Gleichung

$$\frac{dX}{dt} = k_l \quad (14)$$

In der durch Integration entstehenden Gleichung

$$X = k_l \cdot t + Z \quad (15)$$

ist  $k_l$  die lineare Oxidationskonstante, die Integrationskonstante  $C$  wird für die Randbedingungen  $X = t = 0$  ebenfalls 0.

Bildet sich hingegen eine anhaftende und dichte Oxidschicht, so bestimmt die Sauerstoffdiffusion durch die Schicht ihr weiteres Wachstum. Die Wachstumsrate der Oxidation nimmt proportional zur Oxidschichtdicke ab und folgt dabei der Gleichung

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_p}{X} \quad (16)$$

Hieraus resultiert durch Integration und die Anwendung der zuvor genannten Randbedingung

$$X^2 = k_p \cdot t \quad (17)$$

wobei  $k_p$  die parabolische Oxidationskonstante darstellt. [156]

Die Änderung der Oxidschichtdicke verhält sich bei ausschließlicher Oxidation an der Oberfläche proportional zur auf die Ausgangsoberfläche  $A_0$  bezogenen Massenänderung der Probe [159], es gilt

$$X \sim \frac{\Delta m}{A_0} \quad (18)$$

Neben der linearen und parabolischen Oxidation können in der Realität noch weitere zeitabhängige Verläufe des Oxidschichtwachstums (bspw. die logarithmische Oxidation) sowie Kombinationen aus den Oxidationsverläufen auftreten [160].

### **5.6.1 Isothermes Oxidationsverhalten**

Nb- und Niobsilizid-basierte Legierungen weisen meist eine katastrophale Oxidationsbeständigkeit auf, die in der Bildung des voluminösen Oxids  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  begründet liegt [161]. Ab ca. 430 °C - 500 °C tritt orthorombisches  $\gamma$ -  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  auf [162, 163]. Dieses wandelt oberhalb  $\approx$  800 °C in tetragonales  $\beta$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  um. Ab ca. 1000 °C - 1100 °C ist das monokline  $\alpha$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  die stabile Modifikation. [162, 164].  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  weist in allen Modifikationen ein ungünstiges PBV gegenüber den am Grundmaterialien beteiligten Phasen Nb-Mk (PBV  $\gg$  1) sowie den Siliziden  $\text{Nb}_3\text{Si}$  und  $\alpha$ - $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  (PBV  $<$  1; für  $\alpha$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$   $\gg$  1) auf. Für genaue Zahlenwerte des PBV sei auf Tabelle 24, S. 97 verwiesen. Die Oxidschicht ist damit sowohl porös als auch voluminös, das Grundmaterial wird entsprechend nicht vor kontinuierlicher Oxidation geschützt.

Ein vielversprechender Ansatz zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit von Nb-Si-Legierungen liegt in der Ausbildung alternativer Oxide an Stelle von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Dies ist durch das Legieren mit weiteren Elementen wie dem in dieser Arbeit verwendeten Cr möglich. Im Nachfolgenden soll daher die isotherme Oxidationsbeständigkeit der beiden Nb-Si-Cr - Legierungen betrachtet werden. Für die Untersuchungen wurden die als kritisch definierten Temperaturen 800 °C und 1200 °C gewählt. Während 1200 °C der möglichen Einsatztemperatur entsprechen, tritt bei Niobbasislegierungen bei 800 °C das sogenannte „Pesting“ auf. Hierbei handelt es sich um eine katastrophale Oxidation, bei denen das Material innerhalb kürzester Zeit desintegriert. Für eine Beschreibung des Mechanismus sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [165].

Abbildung 54 zeigt die Massenänderung der beiden Legierungen über der Oxidationszeit. Die Messergebnisse wurden der Bachelorarbeit Müller entnommen [166]. Nach anfänglicher Verlangsamung der Massenzunahme durch Oxidschichtbildung und -wachstum stellt sich lineares Oxidschichtwachstum ein, die Oxidationskonstanten  $k_1$  sind in Tabelle 23 abzulesen. Die naheutektische Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr weist bei 800 °C eine geringfügig bessere Oxidationsbeständigkeit auf als die eutektische Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr. Begründen lässt sich dies durch den höheren Phasenanteil der Lavesphase  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  (lineare Oxidationskonstante der monolithischen Phase siehe Kapitel 5.6.2, S. 97) der naheutektischen Legierung (siehe Tabelle 23).

Cr<sub>2</sub>Nb dient als Hauptlieferant von Cr und ermöglicht so die Bildung des anhaftenden Oxids CrNbO<sub>4</sub> (tetragonal, tP6, P4<sub>2</sub>/mm) [167, 168].

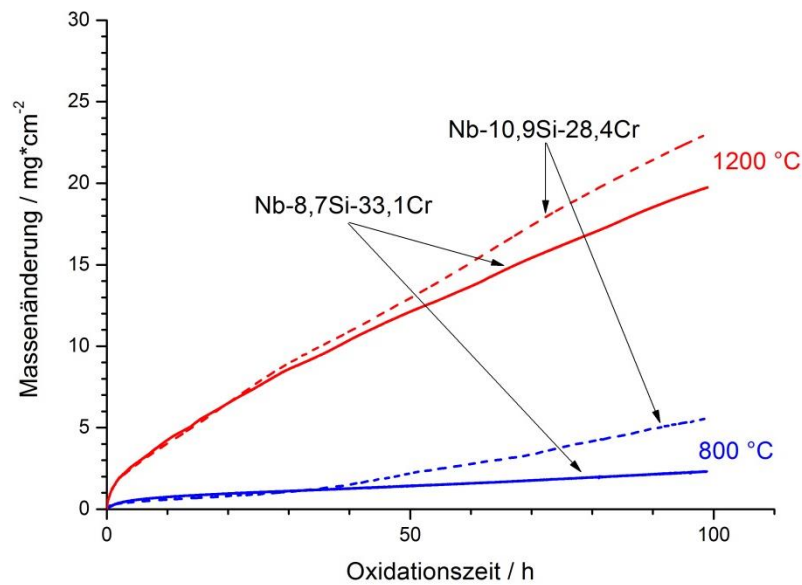


Abbildung 54: Auftragung der Massenänderung über der Oxidationszeit für die Legierungen Nb-10,9Si-28,4Cr (durchgezogene Linie) und Nb-8,7Si-33,15C (gestrichelte Linie) bei 800°C (blau) und 1200°C (rot).

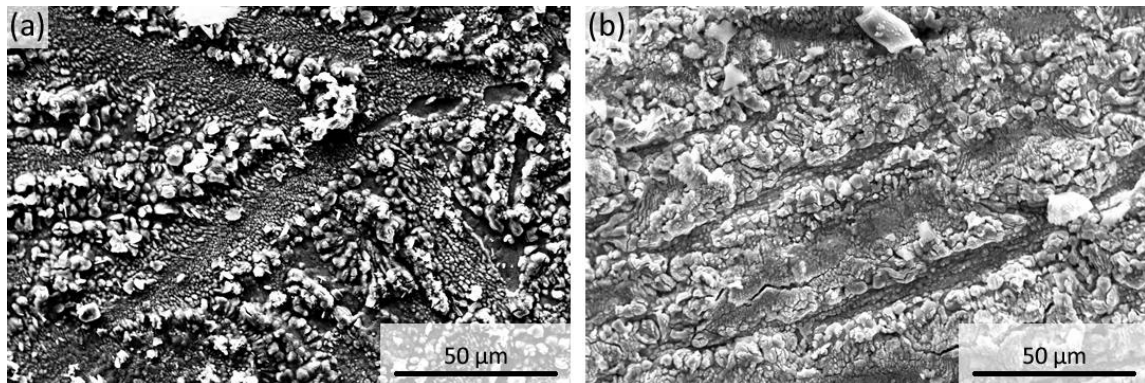
Auch bei 1200 °C sind die Oxidationskonstanten geringer, wenn auch wesentlich weniger ausgeprägt als bei 800 °C. Dies liegt in der erhöhten Diffusionsfähigkeit des Sauerstoffs bei erhöhter Temperatur begründet. Auf Grund der besseren Oxidationsbeständigkeit und der in Kapitel 5.3 beschriebenen Phasenstabilität soll im weiteren Verlauf die Legierungszusammensetzung Nb-8,7Si-33,1Cr exemplarisch näher betrachtet werden. Zusätzlich sind Querschliffe der auf Nb-10,9Si-28,4Cr entstandenen Oxidschichten im Anhang (Abbildung 73) aufgeführt.

Tabelle 23: lineare Oxidationskonstanten der untersuchten Nb-Si-Cr-Legierungen in Bezug zu ihrem Cr<sub>2</sub>Nb-Anteil.

Legierung	k <sub>l</sub> / mg*cm <sup>-2</sup> *h <sup>-1</sup>		Phasenanteil Cr <sub>2</sub> Nb / %
	800 °C	1200 °C	
Nb-10,9Si-28,4Cr	0,054	0,21	17,7
Nb-8,7Si-33,1Cr	0,018	0,18	53,5

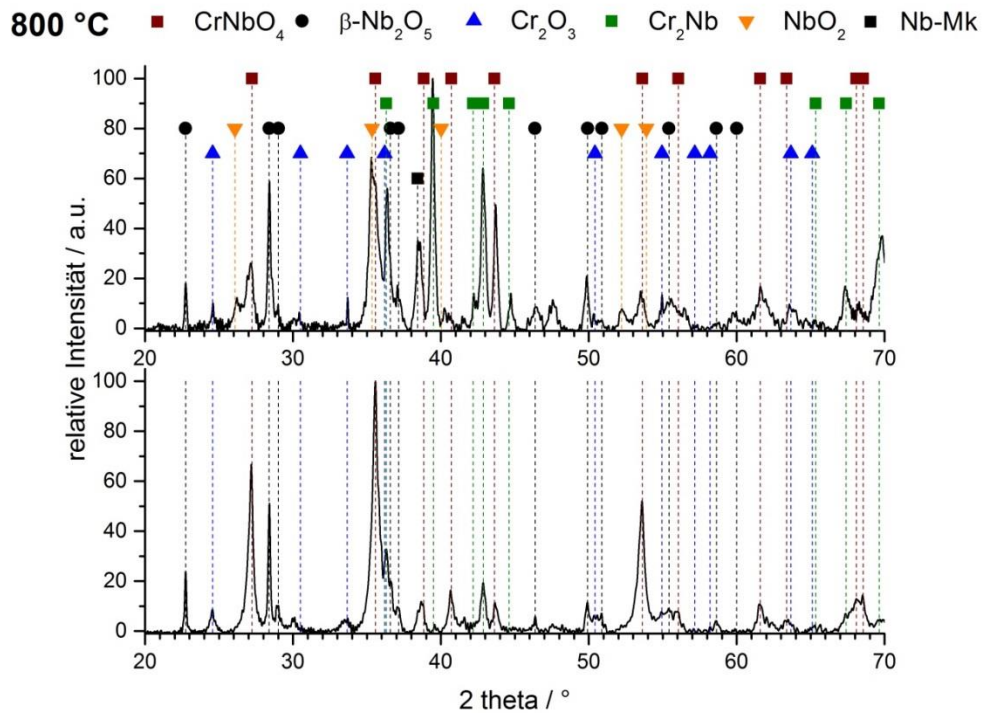
In Abbildung 55 ist die Oberfläche des bei 800 °C oxidierten Probenmaterials zu sehen. Nach 20 h (Abbildung 55a) hat sich eine dünne, anhaftende Oxidschicht gebildet. Die darunter liegende zelluläre Gefügemorphologie zeichnet sich dabei deutlich in der Morphologie der Oxidschicht ab. Auf den binär-eutektischen Zellen entsteht ein dünnes Oxid globularer Morphologie.

Auf den gröberen interzellularen Bereichen ist die Bildung voluminöser Oxidationsprodukte zu beobachten, bei denen es sich der Morphologie nach zu urteilen um  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  handelt [169].



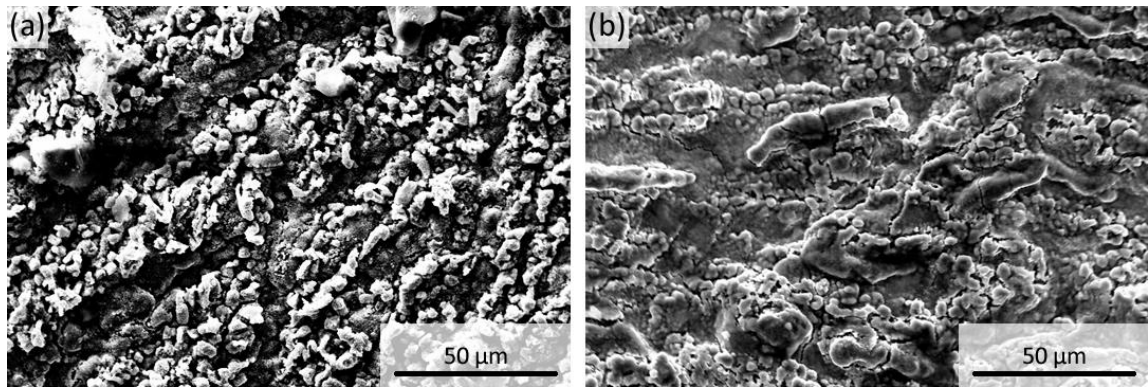
**Abbildung 55: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (SE-Modus) der Oxidschicht der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr nach Oxidation bei 800 °C für (a) 20 h und (b) 100 h.**

Nach 100 h (Abbildung 55b) ist ein weiteres Schichtwachstum zu erkennen, welches mit einer Vergrößerung der Oxidkörner einhergeht. Innerhalb der Schicht ist die Bildung von Rissen zu erkennen, welche bevorzugt innerhalb des voluminösen Oxides auftritt. Die Oxidschicht ist jedoch immer noch sehr dünn, da sich die Gefügemorphologie nach wie vor in der Oxidschicht widerspiegelt. Mittels XRD-Messungen an den oxidierten Oberflächen wurden die gebildeten Oxidphasen bestimmt. Anhand des XRD-Spektrums in Abbildung 56 lassen sich nach 20 h  $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrNbO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{NbO}_2$  nachweisen. Auf Grund der sehr dünnen Oxidschicht können zudem die Phasen des Substrates,  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  und Nb-Mk detektiert werden. Trotz sinkender Peakintensität ist dies auch nach 100 h noch möglich, was eine geringe Wachstumsrate der Oxidschichten bestätigt.  $\text{NbO}_2$  kann nach 100 h nicht mehr nachgewiesen werden, da es entsprechend der Oxidationsreihe des Nb in  $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$  umwandelt [170]. Die Phasen  $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrNbO}_4$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  treten nach wie vor auf, jedoch steigt der relative Anteil von  $\text{CrNbO}_4$  an, was aus der Reaktion von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zu  $\text{CrNbO}_4$  resultiert [171].



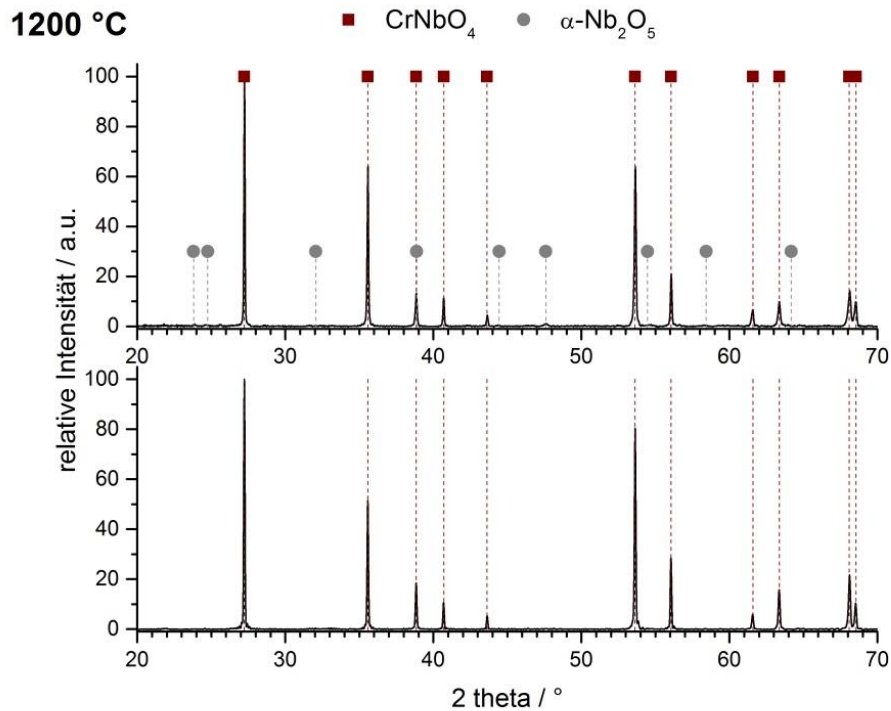
**Abbildung 56: XRD-Spektrum der Oxidschicht der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr nach Oxidation bei 800 °C für eine Dauer von (oben) 20h und (unten) 100h.**

Während der Oxidation bei 1200 °C bildet sich bereits nach 20 h eine voluminöse Oxidschicht aus, welche in Abbildung 57 dargestellt ist. Eine Korrelation zwischen Ausgangsgefüge und Oxidschichtmorphologie ist im Gegensatz zur Oxidation bei 800 °C nicht möglich. Jedoch besteht auch bei 1200 °C die Oxidschicht aus unterschiedlichen Oxidspezies, die einander durchdringen. Dies spiegelt sich auch im XRD-Spektrum in Abbildung 58 wieder. Hier liegen CrNbO<sub>4</sub> und α-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nebeneinander vor, wobei α-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> lediglich eine geringe Intensität aufweist. Dies lässt sich damit erklären, dass mit steigender Temperatur auch das Verhältnis NbCrO<sub>4</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zunimmt [172]. Nach 100 h sind diese komplett verschwunden, sodass nunmehr nur noch CrNbO<sub>4</sub> detektiert wird. Die mikroskopische Aufnahme der zugehörigen Oxidschicht in Abbildung 57b zeigt eine rissdurchzogene, stark vergrößerte und homogene Oxidschicht und ist daher konsistent mit dem XRD-Ergebnis. Die Präsenz von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist bei 1200 °C nicht festzustellen, da es bei dieser Temperatur zu gasförmigem CrO<sub>3</sub> oxidiert und somit volatil ist [173].



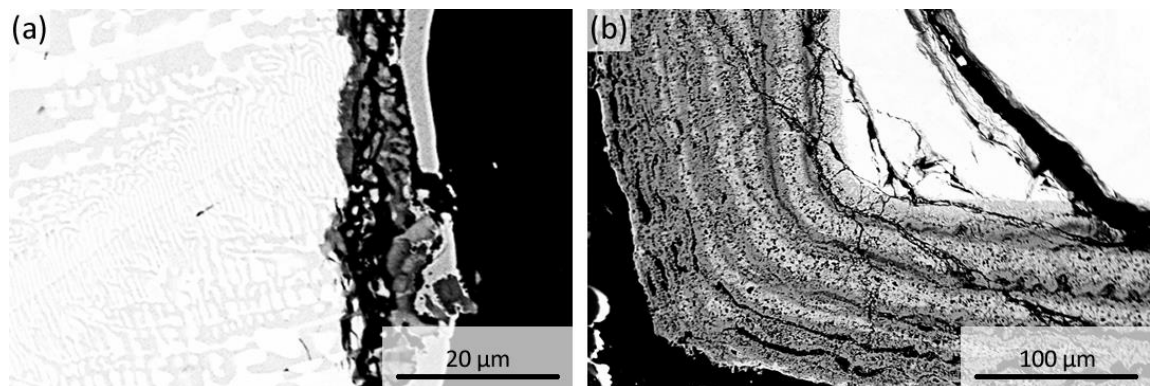
**Abbildung 57:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (SE-Modus) der Oxidschicht der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr nach Oxidation bei 1200 °C für (a) 20 h und (b) 100 h.

Der Verbleib des Si konnte in dieser Arbeit nicht geklärt werden. In der Literatur wurde wiederholt über die Bildung von  $\text{SiO}_2$  berichtet. So stellten Geng et al. die Präsenz von  $\text{SiO}_2$  bei Oxidation der multinären MASC-Legierung Nb-24Ti-18Si-5Al-5Cr-2Mo-5Hf-5Sn für  $\approx 100$  h sowohl bei 800 °C als auch bei 1200 °C fest [65]. Auf Grund der komplexen Legierungszusammensetzung lagen jedoch in der Oxidschicht unterschiedliche Oxide wie  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HfO}_2$  und  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  nebeneinander vor. Eine genaue Zuordnung der Oxide zu den im Ausgangsmaterial vorliegenden Phasen war somit nicht möglich. Vogelwede et al. konnten zudem im ternären System Nb-Si-Cr die Bildung von  $\text{SiO}_2$  im Temperaturbereich 1000 - 1300 °C feststellen [174]. Bei den dort betrachteten Legierungen Nb-20Cr-xSi mit unterschiedlichen Si-Gehalten zwischen  $x = 10 \dots 42$  At.% trat  $\text{SiO}_2$  jedoch erst oberhalb von 30 At.% Si auf, eine Korrelation mit Phasen des Ausgangsmaterials erfolgt auch hier nicht. Es bleibt festzustellen, dass in der vorliegenden Arbeit der Siliziumgehalt der untersuchten Legierungen mit max. 10,9 At.% wesentlich geringer ausfällt als in der zuvor betrachteten Literatur. Daher ist das Ausbleiben des Nachweises von  $\text{SiO}_2$  nicht weiter verwunderlich. Bei diesen geringen Si-Konzentrationen scheinen sowohl ein Verbleib des Si als Substitutionsatom in den Oxidphasen als auch die Bildung amorpher, nanoskaliger  $\text{SiO}_2$ -Partikel bei höheren Temperaturen im Bereich des Möglichen, bedürfen jedoch weiterer Untersuchungen.



**Abbildung 58: XRD-Spektrum der Oxidschicht der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr nach Oxidation bei 1200 °C für eine Dauer von (oben) 20h und (unten) 100h.**

Sowohl für 800 °C als auch 1200 °C wurde nach längeren Oxidationszeiten die Bildung von Rissen innerhalb der Oxidschicht festgestellt. Zudem kam es in geringem Maße zum Abplatzen der Oxidschicht während der Oxidation und bei Abkühlen der Proben auf Raumtemperatur. REM-Aufnahmen an Querschliffen der Grenzfläche Oxid-Matrix für beide getesteten Temperaturen zeigen in Abbildung 59, dass sowohl innerhalb der Oxidschichten als auch an der Grenzfläche zur Matrix die Bildung von Rissen und Poren zu erkennen ist. Dies erfolgt selbst bei sehr dünnen Oxidschichten wie in Abbildung 59a gezeigt.



**Abbildung 59: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (BSE-Modus) des Querschliffs der Oxidschicht der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr nach der Oxidation für 100h bei (a) 800 °C und (b) 1200°C.**

Zudem ist bei 1200 °C eine lagenförmig aufgebaute, poröse Oxidschicht erkennbar. EDX-Ergebnisse lassen bei den Lagen auf Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (hellgrau) und CrNbO<sub>4</sub> (dunkelgrau) schließen. Dies steht nicht im Widerspruch zur in Abbildung 58 gezeigten XRD-Messung, welche nach 100 h nur CrNbO<sub>4</sub> detektiert, da die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung begrenzt ist. Ein alternierender Schichtaufbau bei isothermer Oxidation von Nb-Si-Cr - Legierungen wurde auch in [174] berichtet. Darin begründen Vogelwede et al. ihre Beobachtung mit der Anreicherung von Cr in CrNbO<sub>4</sub>, was gleichzeitig zu einer Cr-Verarmung des Grundmaterials an der Grenzfläche zwischen Oxid und Grundmaterial führt. Dadurch wird die Bildung von CrNbO<sub>4</sub> unterbrochen und ein anderes Oxid mit geringer Cr-Löslichkeit wie bspw. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entsteht bevorzugt. Entsprechend kommt es zu einer erneuten Cr-Anreicherung an der Grenzfläche, ein alternierender Schichtaufbau resultiert.

Die mangelhafte Anhaftung der Oxidschicht auf dem dreiphasigen Grundmaterial lässt sich erneut über das PBV begründen. Da die Dichten der einzelnen Phasen und Oxide nicht vollständig bekannt waren, werden an dieser Stelle die Elementarzellvolumina  $v$  ins Verhältnis gesetzt. Dazu sind in Tabelle 24 die Gitterparameter der wichtigsten beteiligten Oxide sowie das daraus resultierende Zellvolumen und das PBV der unterschiedlichen Oxide in Bezug auf die verschiedenen, im Grundmaterial vorhandenen Phasen, angegeben. Mit der Ausnahme von Nb-Mk weist CrNbO<sub>4</sub> in Bezug auf alle Phasen des Grundmaterials ein PBV < 1 auf und bildet somit eine poröse und sauerstoffdurchlässige Oxidschicht. Das bei 800 °C gebildete  $\beta$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> weist zumeist ein PBV < 1 auf, was ebenfalls in einer anhaftenden, aber porösen Oxidschicht resultiert. Auf Nb-Mk kommt es durch ein PBV >> 1 zur Bildung von Rissen in der Oxidschicht. Die Bildung einer voluminösen, abplatzenden Oxidschicht wurde zudem bei 1200 °C festgestellt, welche über das PBV >> 1 des vorliegenden  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gegenüber nahezu allen Phasen des Grundmaterials erklärt werden kann. Die durchdringende bzw. alternierende Ausbildung der verschiedenen Oxidspezies trägt zudem auf Grund signifikant unterschiedlicher Zellvolumina zur Rissbildung innerhalb der Oxidschicht bei. Somit bildet sich keine schützende Oxidschicht aus.



Tabelle 24: Darstellung der Gitterparameter der wichtigsten Oxidphasen im System Nb-Cr-O. Zudem ist das Pilling-Bedworth-Verhältnis (PBV) in Bezug auf die verschiedenen im Grundmaterial vorhandenen Phasen dargestellt. Sofern nicht anders angegeben, stammen die Daten für  $\text{CrNbO}_4$  aus [168] und für  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  aus [162].

Gitterparameter	$\text{CrNbO}_4$	$\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$	$\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$	$\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$	$v_M / \text{Å}^3$
<b>Raumgruppe</b>	$P4_2/mnm$ (136)	Pbam	I4/mmm	P2/m	
<b>a / Å</b>	4,644	6,19	20,44	21,14	
<b>b / Å</b>	4,644	3,625	3,83	3,82	
<b>c / Å</b>	3,011	3,94	3,82	19,45	
<b><math>\alpha</math> / °</b>	90	90	90	90	
<b><math>\beta</math> / °</b>	90	90	90	119,9	
<b><math>\gamma</math> / °</b>	90	90	90	90	
<b><math>v_{\text{Ox}} / \text{Å}^3</math></b>	64,94	88,4	299,0	1367 [164]	
<b>PBV (Nb-Mk)</b>	<b>1,79</b>	2,44	8,25	37,7	36,26 [175]
<b>PBV (<math>\text{Cr}_2\text{Nb}</math>)</b>	0,38	0,52	<b>1,75</b>	7,99	171,05 [176]
<b>PBV (<math>\text{Nb}_9(\text{Si},\text{Cr})_5</math>)</b>	0,07	0,10	0,33	<b>1,53</b>	895,98 [115]
<b>PBV (<math>\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3</math>)</b>	0,13	0,17	0,58	2,67	513,34 [43]
<b>PBV (<math>\text{Nb}_3\text{Si}</math>)</b>	0,12	0,16	0,55	2,52	542,41 [43]

### 5.6.2 Diskussion des Oxidationsverhaltens

Zur Einschätzung des Oxidationsverhaltens der untersuchten Legierungen wurden in Abbildung 60 die linearen Oxidationskonstanten über der Oxidationstemperatur im Vergleich zu den Werten unterschiedlicher aus der Literatur erhältlicher Legierungszusammensetzungen aufgetragen.

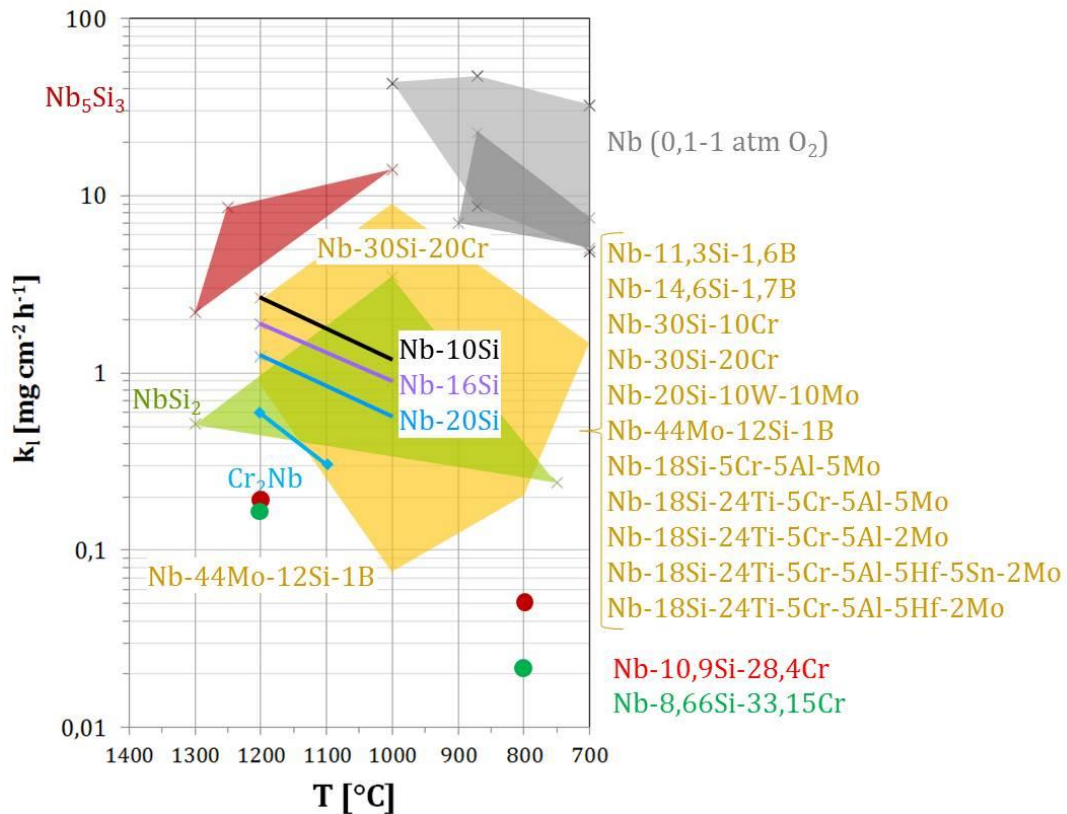


Abbildung 60: Darstellung der linearen Oxidationskonstante  $k_l$  für unterschiedliche Literaturwerte und Einordnung der in dieser Arbeit betrachteten Legierungszusammensetzungen, welche als Punkte eingetragen sind. Die Zuordnung der Literaturstellen zu den aus ihnen entnommenen Oxidationsdaten erfolgt in Tabelle 25.

Tabelle 25: Zuordnung der aus der Literatur entnommenen Oxidationsdaten zu den entsprechenden Literaturstellen.

$Nb_5Si_3$	[177 bis 179]
$NbSi_2$	[177, 179]
$Cr_2Nb$	[180]
Nb-10Si / Nb-16Si / Nb-20Si / Nb-20Si-10W-10Mo	[181]
Nb (0,1 - 1 atm. $O_2$ )	[182]
Nb-11,3Si-1,6B / Nb-14,6Si-1,7B / Nb-44Mo-12Si-1B	[183]
Nb-30Si-20Cr / Nb-30Si-10Cr	[184]
Nb-18Si-5Cr-5Al-5Mo / Nb-18Si-24Ti-5Cr-5Al-5Mo / Nb-18Si-24Ti-5Cr-5Al-2Mo / Nb-18Si-24Ti-5Cr-5Al-5Hf-5Sn-2Mo / Nb-18Si-24Ti-5Cr-5Al-5Hf-2Mo	[27]

Im Vergleich zu allen dargestellten Legierungen weisen die in dieser Arbeit betrachteten Zusammensetzungen Nb-10,9Si-28,4Cr und Nb-8,7Si-33,1Cr die niedrigsten linearen Oxidationskonstanten über den gesamten Temperaturbereich auf. Dabei liegen die Werte der beiden Legierungen erstaunlicherweise sogar unter den Literaturwerten für monolithisches Cr<sub>2</sub>Nb, veröffentlicht von Zheng et al. [180]. Zheng et al. stellten Cr<sub>2</sub>Nb pulvermetallurgisch her, aus dem mechanischen Legieren stammende Sauerstoff-Verunreinigung wurde allerdings nicht analysiert. Sauerstoff-Verunreinigungen sind in pulvermetallurgischen Prozessen jedoch als sehr wahrscheinlich anzusehen, weshalb eine höhere Oxidationsrate auftritt, da Sauerstoff bereits im Material gelöst ist und nicht zunächst hineindiffundieren muss. Zudem wurde für das in [180] betrachtete Cr<sub>2</sub>Nb eine Porosität von 3 % berichtet. Diese erhöht zum einen die Probenoberfläche, was in einer überschätzten Oxidationskonstante resultiert. Zum anderen können Poren als Sauerstoffquelle im Material dienen und somit die Oxidationsrate erhöhen. Für die in dieser Arbeit untersuchten ternären Legierungen wurden hingegen sehr geringe Verunreinigungsgehalte nachgewiesen, der Anteil an Porosität war vernachlässigbar gering.

Legierungen, die überwiegend unter der Bildung von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxidieren, weisen entsprechend hohe Oxidationsraten auf. Von reinem Nb ausgehend kann zwar die Oxidationsrate durch Hinzugabe von Si und die partielle Bildung von SiO<sub>2</sub> verringert werden, die Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bildung wird jedoch nicht unterbunden. Selbst bei multinären Legierungen, auf denen sich auf Grund ihrer Legierungszusammensetzung eigentlich sauerstoffdichte und schützende Oxide wie SiO<sub>2</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilden, wird stets auch die Bildung von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> festgestellt, welches zum Aufreißen und Abplatzen der schützenden Oxidschicht führt und diese unwirksam werden lässt [27, 181]. Behrani et al. versuchten, auf Nb-Mo-Si-B-Legierungen analog zu Mo-Si-B durch Abdampfen von Mo, verbunden mit einer B- und Si-Anreicherung an der Probenoberfläche, eine Borosilikatschicht auszubilden. Jedoch war auch diese durch eingelagertes Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sauerstoffdurchlässig und somit nicht schützend [183].

Trotz der äußerst geringen Oxidationskonstanten für Nb-Si-Cr bleibt festzustellen, dass ein linearer Oxidationsverlauf vorliegt. Dieser führt zu einer kontinuierlichen Massenzunahme, bis das komplette Grundmaterial oxidiert ist. Die Ausbildung einer passivierenden Schicht erfolgt nicht.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Legierungen auf Nb-Basis gelten als potentieller Kandidat für den Ersatz von Nickelbasissuperlegierungen in funktionalen Hochtemperaturanwendungen, bspw. in Turbinenschaufeln der Hochdruckturbinen von Flugtriebwerken. Neben der Optimierung der Eigenschaften durch komplexe, multinäre Legierungssysteme bietet die geschickte Auswahl der Herstellungsrouten ebenfalls eine Vielzahl an Optimierungsmöglichkeiten durch gezielte Einstellung des Gefüges.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss unterschiedlicher Herstellungsverfahren auf die Entstehung eutektischer Gefüge und daraus resultierenden Werkstoffeigenschaften überprüft. Hierzu wurden die schmelzmetallurgischen Routen *Lichtbogenschmelzen* und *gerichtete Erstarrung* auf das ternäre Eutektikum der Nb-reichen Seite des Systems Nb-Si-Cr angewandt. Da anhand von Literaturwerten das ternäre Eutektikum nicht eindeutig identifiziert werden konnte, wurde es zunächst im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmt und hinsichtlich seiner Phasenentwicklung und -stabilität charakterisiert. Zu Vergleichszwecken diente eine naheutektische Legierung desselben Systems. Die beiden Legierungen wurden im Gusszustand und die naheutektische Referenzlegierung zudem im gerichtet erstarrten Zustand in Bezug auf ihr Kriechverhalten untersucht. Darüber hinaus wurden zusätzlich die Bruchzähigkeit und das isotherme Oxidationsverhalten der lichtbogenschmolzenen Zustände ausführlich charakterisiert.

### Bestimmung des ternären Eutektikums und Phasenstabilitätsuntersuchungen

Experimentell konnte die chemische Zusammensetzung des ternären Eutektikums um Nb-10,9Si-28,4Cr bestimmt werden, wobei die Phasen Nb-Mk, Cr<sub>2</sub>Nb und die Silizidphase Nb<sub>9</sub>(Si,Cr)<sub>5</sub> beteiligt sind. Dabei wachsen Nb-Mk und Cr<sub>2</sub>Nb gekoppelt, die Silizidphase wächst ungekoppelt und bildet eine diskontinuierliche Matrix. Eine geringfügige Abweichung von der eutektischen Zusammensetzung zu höheren Cr- und niedrigeren Si-Gehalten führt für die naheutektische Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr zur Ausbildung eines zellularen Gefüges. Die Zellen bestehen aus einem feinlamellarem Nb-Mk + Cr<sub>2</sub>Nb - Eutektikum, die interzellularen Bereiche sind dreiphasig, wobei als dritte Phase eine bisher unbekannte Silizidphase der Zusammensetzung Nb-18,7Si-28,5Cr auftritt. Sowohl Nb<sub>9</sub>(Si,Cr)<sub>5</sub> als auch das unbekanntes Silizid wandeln bei Langzeitwärmebehandlung (≥ 100 h) im Temperaturbereich 1300 °C bis 1500 °C in α-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> um, die Art der Festkörperumwandlung konnte nicht geklärt werden. Sowohl im ternären Eutektikum als auch in der naheutektischen Legierung sind die Phasen bis 1200°C und 500h Wärmebehandlung stabil. Eine Phasenumwandlung tritt nicht auf.

### Kriechbeständigkeit

Die Verläufe der Kriechraten über der wahren Dehnung bzw. der Versuchsdauer zeigen für den Gusszustand der eutektischen Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr ein ausgeprägtes Minimum, ein stationäres Kriechen stellt sich nicht ein. Entgegen der Erwartungen tritt dieser Effekt ebenfalls bei Proben auf, deren Gefüge bei 1500 °C für 100 h stabilisiert wurde und sich bei der vorliegenden Versuchstemperatur nicht verändert. Da Gefügestabilität als Ursache für eine unmittelbare Zunahme der Kriechrate somit auszuschließen ist, erscheint Rissbildung innerhalb der intermetallischen Phasen als wahrscheinlichste Erklärung. Im Gusszustand weisen ein Spannungsexponent von  $n = 4,9$  und eine verhältnismäßig hohe Aktivierungsenergie auf Versetzungskriechen als vorherrschenden Kriechmechanismus hin. Dabei trägt die  $Nb_9(Si,Cr)_5$ -Matrix maßgeblich die Kriechverformung. Durch die beschriebene Wärmebehandlung verringert sich die Kriechbeständigkeit, da der Matrixcharakter der Silizidphase verloren geht. Die Lavesphase  $Cr_2Nb$  wirkt im wärmebehandelten Zustand als Träger der Last, erhöht die Kriechbeständigkeit und stützt den nicht kriechbeständigen Nb-Mk.

Auch für die naheutektische Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr ist ein ausgeprägtes Dehnratenminimum vorhanden, welches auch nach vorangegangener Wärmebehandlung Bestand hat und mit einer Rissbildung in den intermetallischen Phasen erklärt werden kann.  $Cr_2Nb$  trägt als Phase mit dem größten Anteil am Gefüge die Kriechverformung. Spannungsexponent  $n$  und Aktivierungsenergie  $Q_k$  deuten erneut auf Versetzungskriechen. Die Aktivierungsenergie ( $Q_k = 439$  kJ/mol) befindet sich dabei in der Größenordnung der Aktivierungsenergie für Kriechen in  $Cr_2Nb$ . Da die Wärmebehandlung keinen Einfluss auf die Kriechbeständigkeit aufweist, kann die Hypothese des Versetzungskriechens als bewiesen angesehen werden.

Beide Legierungen haben, mit Ausnahme des Gusszustandes von Nb-10,9Si-28,4Cr, vergleichbare Kriechbeständigkeit, da sie vergleichbare Phasenanteile der verformungstragenden Phase  $Cr_2Nb$  aufweisen. Im Gusszustand von Nb-10,9Si-28,4Cr liegt die kriechbeständigere Phase  $Nb_9(Si,Cr)_5$  als Matrix vor, entsprechend ist die minimale Kriechrate geringer.

Gerichtete Erstarrung hat auf Grund der fehlenden kristallografischen Textur und vergleichbarer Phasenanteile einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Kriechbeständigkeit von Nb-8,7Si-33,1Cr. Versetzungskriechen als vorherrschender Kriechmechanismus führt zur Ausbildung einer [001]-Fasertextur im Nb-Mk sowie zur Rotation der Basalebennormalen [0001] in Belastungsrichtung. Ferner konnten mittels TEM-Untersuchungen Versetzungen und Stapelfehler in  $Cr_2Nb$  nachgewiesen werden, was die Beteiligung dieser Phase an der Kriechverformung bestätigt.

Die betrachteten Nb-Si-Cr-Legierungen weisen einen signifikant verbesserten Kriechwiderstand im Vergleich zu der einkristallinen Nickelbasissuperlegierung CMSX-4 auf. Verglichen mit Mo-Si-B und Mo-Si-B-Ti-Legierungen besitzen sie vergleichbare Kriechbeständigkeiten. Lediglich das gerichtet erstarrte binäre Eutektikum Nb-18Si weist höhere Kriechbeständigkeiten auf Grund seiner stärker ausgeprägten Gefügeausrichtung auf.

### Bruchzähigkeit

Die Bruchzähigkeiten von Nb-10,9Si-28,4Cr und Nb-8,7Si-33,1Cr sind mit  $5,5 \text{ MPa}\sqrt{m}$  respektive  $8,5 \text{ MPa}\sqrt{m}$  gering. Beide Legierungen versagen durch transkristallinen Spaltbruch. Der Bruchzähigkeitsunterschied lässt sich über die gröbere Gefügemorphologie und den unterschiedlichen Anteil spröder Silizid- und Lavesphasen sowie deren Matrixcharakter in der ternär-eutektischen Zusammensetzung erklären. Die Phasenanteile der spröden Phasen wurden für Nb-10,9Si-28,4 in Summe zu 85,4 % und zu 59,3 % für Nb-8,7Si-33,1Cr ermittelt. Unter Berücksichtigung der Versprödung des Nb-Mk durch Si lässt sich die Bruchzähigkeit der hier untersuchten (nah-)eutektischen mehrphasigen Verbundwerkstoffe unter Verwendung der klassischen Mischungsregel sowie der Mischungsregel nach Chan und Davidson in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten berechnen.

### Lineares Oxidationsverhalten

Durch die Bildung des Mischoxids  $\text{CrNbO}_4$  konnte die Oxidationsbeständigkeit im Vergleich zu überwiegend unter Bildung von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  oxidierenden Legierungen signifikant erhöht werden. Die linearen Oxidationsraten lagen unterhalb aller in der Literatur verfügbaren Werte von Nb-Basis-Legierungen. Bei 800 °C wurden geringere Massenzunahmen verzeichnet als bei 1200°C, da mit Erhöhung der Temperatur auch die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs ansteigt. Die naheutektische Legierung wies auf Grund größerer Anteile der Cr-reichen Phase  $\text{Cr}_2\text{Nb}$ , welche für die Bildung von  $\text{CrNbO}_4$  verantwortlich ist, eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit auf. Auf Grund ungünstiger PBVs der unterschiedlichen gebildeten Oxide zu den Phasen der Grundmaterials sowie der gegenseitigen Durchdringung der Oxide konnte ein Abplatzen der Oxidschicht bzw. deren Sauerstoffdurchlässigkeit jedoch nicht unterbunden werden. Somit stellte sich keine schützende Oxidschicht ein.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die untersuchten ternären Legierungen bei keiner der untersuchten Eigenschaften die strengen Anforderungen für den Einsatz als neuen Hochtemperaturwerkstoff erfüllen, zumindest nicht ohne weitere Optimierung.

### Ausblick

Aus den in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnissen ergeben sich Ansätze für weitere Forschungsarbeiten.

So wurde in der naheutektischen Legierung eine unbekannte Silizidphase nachgewiesen, die weiterführender ausführlicher kristallografischer und chemischer Charakterisierung bedarf.

Sowohl für die unbekannte Silizidphase als auch für die Phase  $Nb_9(Si,Cr)_5$  ist der thermische und chemische Stabilitätsbereich zu klären. Auch konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden, welcher Art von Festkörperumwandlung beide Silizidphasen unterliegen, die im Ergebnis zur Bildung von  $Nb_5Si_3$  führt, was ebenfalls Inhalt der weiterführenden Forschung sein sollte.

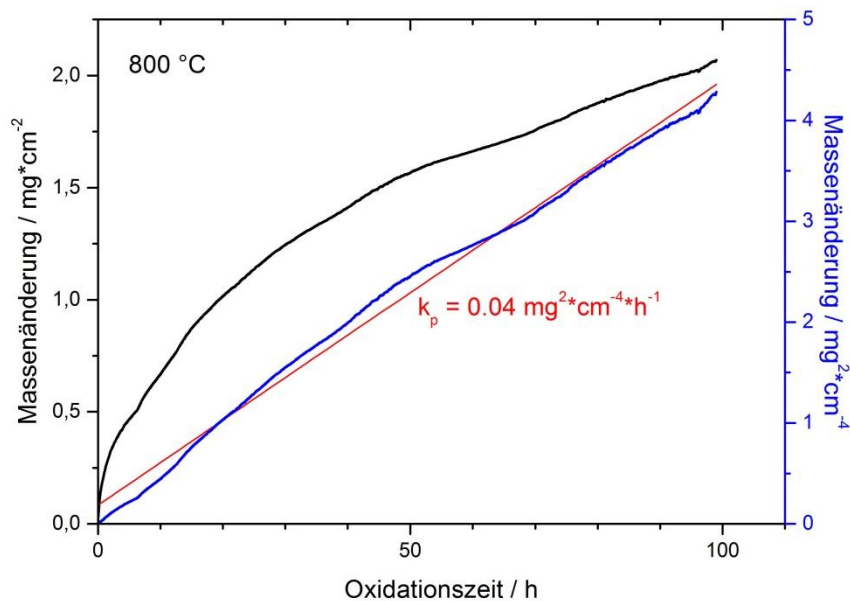
Bei der Klärung des Kriechmechanismus der gegossenen eutektischen Legierung wurde die Hypothese aufgestellt, dass  $Nb_9(Si,Cr)_5$  die Kriechverformung trägt. Dies konnte jedoch nicht mittels Aktivierungsenergie- oder Kriechdaten der monolithischen Phase verifiziert werden, da die Phase einer Phasenumwandlung unterliegt. Entsprechend wäre eine mögliche Stabilisierung von  $Nb_9(Si,Cr)_5$  durch weitere Legierungselemente zu prüfen, um Aussagen über die mechanischen und physikalischen Eigenschaften dieser monolithischen Phase zu ermöglichen.

Bei der Oxidation der ternären Legierungen konnte der Verbleib des Siliziums nicht abschließend geklärt werden. Die in der Literatur berichtete Bildung von amorphem  $SiO_2$  konnte nicht bestätigt werden. Untersuchungen der Oxidschicht auf der Nanoskala, bspw. mittels atom probe tomography (APT), könnte hier Abhilfe schaffen. Erste Ergebnisse für eine V-modifizierte  $Nb_5Si_3$ -Phase weisen auf die Bildung nanoskaliger  $SiO_2$ -Partikel hin, die sich im Nb-V-Mischoxid einlagern [185]. Eine Übertragung auf das System Nb-Si-Cr steht noch aus.

Obwohl in der vorliegenden Arbeit äußerst geringe Oxidationskonstanten bestimmt werden konnten, liegt ein linearer Oxidationsverlauf vor. Die entstehenden Oxidschichten sind porös, weisen nur eine begrenzte Anhaftung auf und führen demnach nicht zu einem effektiven Schutz vor weiterer Oxidation. Um das Oxidationsverhalten signifikant zu verbessern, ist daher die Ausbildung einer dichten und anhaftenden Oxidschicht erstrebenswert, die nach anfänglicher Ausbildung den



weiteren Kontakt des Grundmaterials mit dem Luftsauerstoff unterbindet. Dies würde sich in einem parabolischen Oxidationsverlauf widerspiegeln. Für das System Nb-Si-V wurde bereits die Ausbildung einer anhaftenden Nb-V-Mischoxidschicht festgestellt, welche in einem bemerkenswerten Oxidationswiderstand resultiert [169]. Das Mischoxid bildet sich jedoch nur in einem Nb:V-Verhältnis zwischen 9:1 und 14:1 aus. Eine Übertragung dieser Erkenntnisse und Modifikation des ternären Eutektikums mit V im Verhältnis Nb:V = 11,5 resultierte in der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr-4,86V. Vanadium verteilt sich dabei gleichmäßig durch Nb-Substitution in allen beteiligten Phasen. Erste Oxidationsergebnisse bei 800 °C zeigen parabolisches Oxidschichtwachstum, wie Abbildung 61 zu entnehmen ist. Dies führt zu einem effektiven Schutz vor weiterer Oxidation und ist bisher einmalig für Niobbasis-Legierungen. Eine Weiterführung der Forschung auf diesem Gebiet, insbesondere in Bezug auf die entstehenden Oxidphasen sowie die Anhaftung der Oxidschicht bei isothermen Langzeit- und zyklischen Versuchen, scheint sehr erfolgversprechend.



**Abbildung 61: Massenzunahme der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr-4,86V während Oxidation bei 800 °C als lineare Auftragung (schwarze y-Achse) und quadratische Auftragung (blaue y-Achse) der Massenänderung über der Oxidationszeit.**



## 7 Literaturangaben

- [1] United Technologies Corporation, Pratt & Whitney division: PW1000G Air Flow.  
[http://purepowerengine.com/images/photos/PW1000G\\_AirFlow/lg/01.jpg](http://purepowerengine.com/images/photos/PW1000G_AirFlow/lg/01.jpg), abgerufen am:  
20.06-2016
- [2] Bräunling, W.: Flugzeugtriebwerke. Grundlagen, Aero-Thermodynamik, ideale und reale Kreisprozesse, Thermische Turbomaschinen, Komponenten, Emissionen und Systeme.  
Dordrecht, Heidelberg, London, New York: Springer 2009
- [3] United Technologies Corporation, Pratt & Whitney division: The PW100G engine - high tech to a higher power. <http://www.purepowerengine.com/hightech.htm>, abgerufen am: 20.06.16
- [4] Bewlay, B. P., Jackson, M. R., Zhao, J.-C., Subramanian, P. R., Mendiratta, M. G. u. Lewandowski, J. J.: Ultrahigh-Temperature Nb-silicide-based composites. MRS Bulletin 28 (2003) 9, S. 646–653
- [5] Sato, A., Harada, H., Yeh, A., Kawagishi, K., Kobayashi, T., Koizumi, Y., Yokokawa, T. u. Zhang, J.: A 5th Generation SC Superalloy with Balanced High Temperature Properties and Processability. Superalloys 2008 (2008), S. 131–138
- [6] Kobayashi, T., Sato, M., Koizumi, Y., Harada, H., Yamagata, T., Tamura, A. u. Fujioka, J.: Development of a Third Generation DS Superalloy. Superalloys 2000 (2000), S. 323–328
- [7] Koizumi, Y., Kobayashi, T., Yokokawa, T., Jianxin, Z., Osawa, M., Harada, H., Aoki, Y. u. Arai, M.: Development of Next-Generation Ni-Base Single Crystal Superalloys. Superalloys 2004 (2004), S. 35–43
- [8] Dimiduk, D. M. u. Perepezko, J. H.: Mo-Si-B alloys: Developing a revolutionary turbine engine material. MRS Bulletin (2003) 9, S. 639–645
- [9] Braun, J., Ellner u. M.: Phase equilibria investigations on the aluminum-rich part of the binary system Ti-Al. Metall. Mater. Trans. A 32A (2001) 5, S. 1037–1047
- [10] Durda, E. u. Przybylski, K.: Oxidation behavior of Ti–46Al–8Nb alloy with boron and carbon addition under thermal cycling conditions. Intermetallics 71 (2016), S. 51–56

- [11] Sauthoff, G.: 14.4 Intermetallic materials for structural high temperature applications. Landolt-Börnstein - Group VII Advanced materials and technologies, Berlin, Heidelberg 2002.  
[http://materials.springer.com/lb/docs/sm\\_lbs\\_978-3-540-45660-5\\_18](http://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-45660-5_18), abgerufen am: 11.06.2016
- [12] Voice, W.: The future use of gamma titanium aluminides by Rolls-Royce. Aircraft Engineering and Aerospace Technology 71 (1999), S. 337–340
- [13] Zhao, L., Beddoes, J., Au, P. u. Wallace, W.: Evaluations of P/M Gamma Titanium Aluminides. Adv. Performance Mater. 4 (1997), S. 421–434
- [14] Appel, F., Oehring, M. u. Wagner, R.: Novel design concepts for gamma-base titanium aluminide alloys. Intermetallics 8 (2000) 9-11, S. 1283–1312
- [15] Appel, F., Paul, J., Oehring, M., Fröbel, U. u. Lorenz, U.: Creep Behavior of TiAl Alloys with Enhanced High-Temperature Capability. Metall. Mater. Trans. A 34A (2003) 10, S. 2149–2164
- [16] Heilmaier, M.: Creep properties of boron-doped dual-phase Ti-rich L12-based trialuminide intermetallics. Scripta Materialia 48 (2003) 10, S. 1409–1414
- [17] Sturm, D., Heilmaier, M., Saage, H., Paninski, M., Schmitz, G. J., Drevermann, A., Palm, M., Stein, F., Engberding, N., Kelm, K. u. Irsen, S.: Creep strength of centrifugally cast Al-rich TiAl alloys. Materials Science and Engineering: A 510-511 (2009), S. 373–376
- [18] Haanappel, V., Clemens, H. u. Stroosnijder, M.: The high temperature oxidation behaviour of high and low alloyed TiAl-based intermetallics. Intermetallics 10 (2002) 3, S. 293–305
- [19] Zhao, J.-C. u. Westbrook, J. H.: Ultrahigh-temperature materials for jet engines. MRS Bulletin (2003) 11, S. 622–630
- [20] Heilmaier, M., Krüger, M., Saage, H., Rösler, J., Mukherji, D., Glatzel, U., Völkl, R., Hüttner, R., Eggeler, G., Somsen, C., Depka, T., Christ, H.-J., Gorr, B. u. Burk, S.: Metallic materials for structural applications beyond nickel-based superalloys. JOM 61 (2009) 7, S. 61–67

- [21] Schliephake, D., Azim, M., Klinski-Wetzel, K. von, Gorr, B., Christ, H.-J., Bei, H., George, E. P. u. Heilmaier, M.: High-Temperature Creep and Oxidation Behavior of Mo-Si-B Alloys with High Ti Contents. *Metallurgical and Materials Transactions A* 45 (2014) 3, S. 1102–1111
- [22] Krüger, M., Jain, P., Kumar, K. S. u. Heilmaier, M.: Correlation between microstructure and properties of fine grained Mo–Mo<sub>3</sub>Si–Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> alloys. *Intermetallics* 48 (2014), S. 10–18
- [23] Krüger, M., Heilmaier, M., Shyrska, V. u. Loboda, P. I.: Microstructural and mechanical properties of ternary Mo-Si-B alloys resulting from different processing routes. *MRS Proceedings* 1295 (2011)
- [24] Hasemann, G., Bogomol, I., Schliephake, D., Loboda, P. I. u. Krüger, M.: Microstructure and creep properties of a near-eutectic directionally solidified multiphase Mo–Si–B alloy. *Intermetallics* 48 (2014), S. 28–33
- [25] Yoshimi, K., Nakamura, J., Kanekon, D., Yamamoto, S., Maruyama, K., Katsui, H. u. Goto, T.: High-Temperature Compressive Properties of TiC-Added Mo-Si-B Alloys. *JOM* 66 (2014) 9, S. 1930–1938
- [26] Jéhanno, P., Heilmaier, M. u. Kestler, H.: Characterization of an industrially processed Mo-based silicide alloy. *Intermetallics* 12 (2004) 7-9, S. 1005–1009
- [27] Geng, J. u. Tsakirooulos, P.: A study of the microstructures and oxidation of Nb–Si–Cr–Al–Mo in situ composites alloyed with Ti, Hf and Sn. *Intermetallics* 15 (2007) 3, S. 382–395
- [28] Murayama, Y. u. Hanada, S.: High temperature strength, fracture toughness and oxidation resistance of Nb–Si–Al–Ti multiphase alloys. *Science and Technology of Advanced Materials* 3 (2002) 2, S. 145–156
- [29] Zelenitsas, K. u. Tsakirooulos, P.: Effect of Al Cr and Ta additions on the oxidation behaviour of Nb-Ti-Si in situ composites at 800°C. *Materials Science and Engineering: A* (2006) 416, S. 269–280

- [30] Bewlay, B. P., Jackson, M. R. u. Lipsitt, H. A.: The balance of mechanical and environmental properties of a multielement niobium-niobium silicide-based in situ composite. *Metall. Mater. Trans. A* (1996) 27A, S. 3801–3808
- [31] Kim, W.-Y., Yeo, I.-D., Kim, M.-S. u. Hanada, S.: Effect of Cr addition on microstructure and mechanical properties in Nb-Si-Mo base multiphase alloys. *Mater. Trans. JIM* 43 (2002) 12, S. 3254–3261
- [32] Hirai, H., Tabaru, T., Sha, J., Ueno, H., Kitahara, A. u. Hanada, S.: High-temperature compression strength of directional solidified Nb-Mo-W-Ti-Si in-situ composites. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* 646 (2001), S. N5.41.1-6
- [33] Bewlay, B. P., Jackson, M. R. u. Lipsitt, H. A.: The balance of mechanical and environmental properties of a multielement niobium-niobium silicide-based In Situ composite. *Metall. Mater. Trans. A* 27A (1996) 12, S. 3801–3808
- [34] Subramanian, P., Mendiratta, M., Dimiduk, D. u. Stucke, M.: Advanced intermetallic alloys—beyond gamma titanium aluminides. *Materials Science and Engineering: A* 239-240 (1997), S. 1–13
- [35] Bewlay, B. P., Jackson, M. R. u. Subramanian, P. R.: Processing high-temperature refractory-metal silicide in-situ composites. *JOM* 51 (1999) 4, S. 32–36
- [36] Predel, B.: Nb-Si (Niobium-Silicon). *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 5H Li-Mg - Nd-Zr*, Berlin, Heidelberg 1997. [http://materials.springer.com/lb/docs/sm\\_lbs\\_978-3-540-68538-8\\_2195](http://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-68538-8_2195)
- [37] Schlesinger, M. E., Okamoto, H., Gokhale, A. B. u. Abbaschian, R.: The Nb-Si (Niobium-Silicon) system. *Journal of Phase Equilibria* 14 (1993) 4, S. 502–509
- [38] Mendiratta, M. G. u. Dimiduk, D. M.: Phase relations and transformation kinetics in the high Nb region of the Nb-Si system. *Scr Metall. Mater.* 25 (1991), S. 237–242

- [39] Sekido, N., Kimura, Y., Miura, S., Wei, F.-G. u. Mishima, Y.: Fracture toughness and high temperature strength of unidirectionally solidified Nb–Si binary and Nb–Ti–Si ternary alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 425 (2006) 1-2, S. 223–229
- [40] Miura, S., Saeki, Y. u. Mohri, T.: Effect of Additives on Eutectoid Reaction and Mechanical Properties of Nb-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> alloys. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 552 (1999)
- [41] Miura, S., Miki, A., Saeki, Y., Ohkubo, K., Mishima, Y. u. Mohri, Y.: Effects of Zr on the Eutectoid Decomposition Behavior of Nb<sub>3</sub>Si into (Nb)/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. *Metall. Mater. Trans. A* 36A (2005), S. 489–497
- [42] Seemüller, C.: Evaluation of powder metallurgical processing routes for multi-component niobium silicide-based high-temperature alloys, KIT Dissertation. Karlsruhe 2016
- [43] Geng, J.: Development of niobium silicide based in situ composites. Next generation materials for high temperature applications. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing 2009
- [44] Kim, J. H., Tabaru, T., Sakamoto, M. u. Hanada, S.: Tensile and Fracture Behavior of Nb<sub>55</sub>/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> In Situ Composites Prepared by Arc Melting. *Key Engineering Materials* 297-300 (2005), S. 507–514
- [45] Bewlay, B. P., Zhao, J.-C., Jackson, M. R. u. Bishop, R. R.: Determination of the effect of Hf additions on phase stability in Nb-silicide based in-situ composites. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 552 (1999), S. KK6.8.1-KK.6.8.6
- [46] Bewlay, B. P., Jackson, M. R. u. Lipsitt, H. A.: The Nb-Ti-Si ternary phase diagram: Evaluation of liquid- solid phase equilibria in Nb-and Ti-rich alloys. *J. Phase Equilibria* 18 (1997) 3, S. 264–278
- [47] Sauermaun, D. u. Barke, H.-D.: *Struktur der Metalle und Legierungen. Chemie für Quereinsteiger, / Sauermaun; Barke ; Bd. 2.* Münster: Schöling 1997
- [48] Jackson, M. R., Bewlay, B. P., Rowe, R. G., Skelly, D. W. u. Lipsitt, H. A.: High-Temperature Refractory Metal-Intermetallic Composites. *JOM* (1996) 1, S. 39–44
- [49] Subramanian, P. R., Parthasarathy, T. A., Mendiratta, M. G. u. Dimiduk, D. M.: Compressive creep behavior of Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. *Scr Metall. Mater.* 32 (1995) 8, S. 1227–1232

- [50] CES EduPack software, Granta Design Limited, Cambridge, UK, 2016 ([www.grantadesign.com](http://www.grantadesign.com)).  
Granta Design Limited
- [51] Brinson, G. u. Argent, B. B.: The creep of Niobium. *J. Inst. Met.* (1962/63) 91, S. 293–298
- [52] Henshall, G. A., Subramanian, P. R., Strum, M. J. u. Mendiratta, M. G.: Continuum predictions of deformation in composites with two creeping phases - II. Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/Nb composites. *Acta Materialia* 45 (1997) 8, S. 3135–3142
- [53] Bei, H., George, E., Kenik, E. u. Pharr, G.: Directional solidification and microstructures of near-eutectic Cr–Cr<sub>3</sub>Si alloys. *Acta Materialia* 51 (2003) 20, S. 6241–6252
- [54] Thandorn, T. u. Tsakirooulos, P.: Study of the role of B addition on the microstructure of the Nb-24Ti-18Si-8B alloy. *Intermetallics* 18 (2010) 5, S. 1033–1038
- [55] Grammenos, I. u. Tsakirooulos, P.: Study of the role of Mo and Ta additions in the microstructure of Nb–18Si–5Hf silicide based alloy. *Intermetallics* 18 (2010) 8, S. 1524–1530
- [56] Vellios, N. u. Tsakirooulos, P.: The role of Sn and Ti additions in the microstructure of Nb–18Si base alloys. *Intermetallics* 15 (2007) 12, S. 1518–1528
- [57] Geng, J., Tsakirooulos, P. u. Shao, G.: A study of the effects of Hf and Sn additions on the microstructure of Nbss/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> based in situ composites. *Intermetallics* 15 (2007) 1, S. 69–76
- [58] Grammenos, I. u. Tsakirooulos, P.: Study of the role of Al, Cr and Ti additions in the microstructure of Nb-18Si-5Hf base alloys
- [59] Bewlay, B. P., Jackson, M., Zhao, J.-C. u. Subramanian, P. R.: A Review of Very-High-Temperature Nb-Silicide-Based Composites. *Metall. Mater. Trans. A* 34A (2003) 10, S. 2043–2052
- [60] Bewlay, B. P., Briant, C. L., Sylven, E. T. u. Jackson, M. R.: The effects of substitutional additions on creep behavior of tetragonal and hexagonal Nb-silicides. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* (2003) 753, S. BB5.24.1-BB5.24.6
- [61] Bewlay, B. P., Whiting, P. W., Davis, A. W. u. Briant, C. L.: Creep mechanisms in niobium-silicide based in-situ composites. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* 552 (1999), S. KK6.11.1-6



- [62] Geng, J., Tsakiroopoulos, P. u. Shao, G.: Oxidation of Nb–Si–Cr–Al in situ composites with Mo, Ti and Hf additions. *Materials Science and Engineering: A* 441 (2006) 1-2, S. 26–38
- [63] Zelenitsas, K. u. Tsakiroopoulos, P.: Study of the role of Al and Cr additions in the microstructure of Nb–Ti–Si in situ composites. *Intermetallics* 13 (2005) 10, S. 1079–1095
- [64] Davidson, D. L., Chan, K. S. u. Anton, D. L.: The effects on fracture toughness of ductile-phase composition and morphology in Nb–Cr–Ti and Nb–Si in situ composites. *Metall. Mater. Trans. A* 27A (1996) 10, S. 3007–3018
- [65] Geng, J., Tsakiroopoulos, P. u. Shao, G.: A thermo-gravimetric and microstructural study of the oxidation of Nbss/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-based in situ composites with Sn addition. *Intermetallics* 15 (2007) 3, S. 270–281
- [66] Geng, J., Tsakiroopoulos, P. u. Shao, G.: The effects of Ti and Mo additions on the microstructure of Nb-silicide based in situ composites. *Intermetallics* 14 (2006) 3, S. 227–235
- [67] Taylor, A. u. Doyle, J.: The solid-solubility of oxygen in Nb and Nb-rich Nb–Hf, Nb–Mo and Nb–W alloys; Part I: The Nb–O system. *J. Less-Common Metals* 13 (1967), S. 313–330
- [68] Miura, E., Yoshimi, K. u. Hanada, S.: Effect of oxygen on yield stress and slip plane in Nb, Nb–Ta and Nb–Mo single crystals. *Mater. Trans. JIM* 40 (1999) 5, S. 365–368
- [69] Goldschmidt, H. J. u. Brand, J. A.: The constitution of the chromium-niobium-silicon system. *J. Less-Common Metals* 3 (1961) 1, S. 34–43
- [70] Villars, P. u. Calvert, L. D.: Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. Vol. 3: Cr<sub>2</sub>Nb - In<sub>2</sub>P<sub>3</sub>Se<sub>9</sub>. Materials Park, Ohio: ASM International 1991
- [71] Deardorff, D. K., Siemens, R. E., Romans, P. A. u. McCune, R. A.: New tetragonal compounds Nb<sub>3</sub>Si and Ta<sub>3</sub>Si. *J. Less-Common Metals* 18 (1969) 1, S. 21–26
- [72] Zhao, J.-C., Jackson, M. u. Peluso, L.: Determination of the Nb–Cr–Si phase diagram using diffusion multiples. *Acta Materialia* 51 (2003) 20, S. 6395–6405
- [73] Shao, G.: Thermodynamic modelling of the Cr–Nb–Si system. *Intermetallics* 13 (2005) 1, S. 69–78

- [74] Geng, J., Shao, G. u. Tsakirooulos, P.: Study of three-phase equilibrium in the Nb-rich corner of Nb–Si–Cr system. *Intermetallics* 14 (2006) 7, S. 832–837
- [75] Bewlay, B. P., Yang, Y., Casey, R. L., Jackson, M. R. u. Chang, Y. A.: Effect of Cr addition on the phase equilibria of the Nb-Si system. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* 980 (2007), S. 333–338
- [76] Zhao, J.-C.: Reliability of the diffusion-multiple approach for phase diagram mapping. *J. Mater. Sci.* 39 (2004), S. 3913–3925
- [77] Bewlay, B. P., Yang, Y., Casey, R. L., Jackson, M. R. u. Chang, Y. A.: Experimental study of the liquid–solid phase equilibria at the metal-rich region of the Nb–Cr–Si system. *Intermetallics* 17 (2009) 3, S. 120–127
- [78] Bewlay, B. P., Lipsitt, H. A., Jackson, M. R. u. Sutliff, J. A.: Investigation of high-temperature Eutectic-based microcomposites. Final Report, GE Corporate Research and Development, Schenectady, NY, AFOSR contract F49620-93-C-0007 (1996) 4
- [79] Li, Z. u. Tsakirooulos, P.: Study of the effects of Ge addition on the microstructure of Nb–18Si in situ composites. *Intermetallics* 18 (2010) 5, S. 1072–1078
- [80] Li, Z. u. Tsakirooulos, P.: Study of the effect of Ti and Ge in the microstructure of Nb–24Ti–18Si–5Ge in-situ composite. *Intermetallics* 19 (2011) 9, S. 1291–1297
- [81] Li, Z. u. Tsakirooulos, P.: Study of the effect of Cr and Ti additions in the microstructure of Nb–18Si–5Ge based in-situ composites. *Intermetallics* 26 (2012), S. 18–25
- [82] Li, Z. u. Tsakirooulos, P.: The microstructures of Nb–18Si–5Ge–5Al and Nb–24Ti–18Si–5Ge–5Al in situ composites. *Journal of Alloys and Compounds* 550 (2013), S. 553–560
- [83] Seemüller, C., Heilmaier, M., Hartwig, T., Mulser, M., Adkins, N. u. Wickins, M.: Influence of microstructure and processing on mechanical properties of advanced Nb-silicide alloys. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* 1516 (2013), S. 317–322
- [84] Seemüller, C., Hartwig, T., Mulser, M., Adkins, N., Wickins, M. u. Heilmaier, M.: Influence of Powder Metallurgical Processing Routes on Phase Formations in a Multicomponent NbSi-Alloy. *JOM* 66 (2014) 9, S. 1900–1907

- [85] Fujikura, M., Kasama, A., Tanaka, R. u. Hanada, S.: Effect of Alloy Chemistry on the High Temperature Strengths and Room Temperature Fracture Toughness of Advanced Nb-Based Alloys. *Mater. Trans. JIM* 45 (2004) 2, S. 493–501
- [86] Sha, J., Hirai, H., Tabaru, T., Kitahara, A., Ueno, H. u. Hanada, S.: High-temperature strength and room-temperature toughness of Nb–W–Si–B alloys prepared by arc-melting. *Materials Science and Engineering: A* 364 (2004) 1-2, S. 151–158
- [87] Rösler, J., Harders, H. u. Bäker, M.: Mechanical behaviour of engineering materials. Metals, ceramics, polymers, and composites. Berlin, New York: Springer 2007
- [88] Versnyder, F. L. u. Shank, M. E.: The development of columnar grain and single crystal high temperature materials through directional solidification. *Mater. Sci. Eng.* 6 (1970), S. 213–247
- [89] Kear, B. H. u. Piearcay, B. J.: Tensile and creep properties of single crystals of the Nickel-base superalloy Mar-M200. *Trans. Metall. Soc. AIME* 239 (1967), S. 1209–1218
- [90] Liu, L., Huang, T., Qu, M., Liu, G., Zhang, J. u. Fu, H.: High thermal gradient directional solidification and its application in the processing of nickel-based superalloys. *Journal of Materials Processing Technology* 210 (2010) 1, S. 159–165
- [91] Kurz, W. u. Sahm, P. R.: Gerichtet erstarrte eutektische Werkstoffe. Herstellung, Eigenschaften und Anwendung von In-situ Verbundwerkstoffen. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 1975
- [92] Bei, H., Pharr, G. M. u. George, E. P.: A review of directionally solidified intermetallic composites for high-temperature structural applications. *J. Mater. Sci.* 39 (2004), S. 3975–3984
- [93] Chang K-M., Bewlay, B. P., Sutliff, J. A. u. Jackson, M. R.: Cold-crucible directional solidification of refractory metal-silicide eutectics. *JOM* (1992) June, S. 59–63
- [94] Dudová, M., Kuchařová, K., Barták, T., Bei, H., George, E. P., Somsen, C. u. Dlouhý, A.: Creep in directionally solidified NiAl–Mo eutectics. *Scripta Materialia* 65 (2011) 8, S. 699–702

- [95] Seemüller, C., Heilmaier, M., Hänschke, T., Bei, H., Dlouhy, A. u. George, E. P.: Influence of fiber alignment on creep in directionally solidified NiAl–10Mo in-situ composites. *Intermetallics* 35 (2013), S. 110–115
- [96] Albiez, J., Sprenger, I., Seemüller, C., Weygand, D., Heilmaier, M. u. Böhlke, T.: Physically motivated model for creep of directionally solidified eutectics evaluated for the intermetallic NiAl–9Mo. *Acta Materialia* 110 (2016), S. 377–385
- [97] Bewlay, B. P., Lipsitt, H. A., Jackson, M. R., Reeder, W. J. u. Sutliff, J. A.: Solidification processing of high temperature intermetallic eutectic-based alloys. *Materials Science and Engineering: A* 192-193 (1995), S. 534–543
- [98] Sha, J. B., Hirai, H., Tabaru, T., Kitahara, A., Ueno, H. u. Hanada, S.: Mechanical Properties of As-Cast and Directionally Solidified Nb-Mo-W-Ti-Si In-Situ Composites at High Temperatures. *Metall. Mater. Trans. A* 34A (2003) 1, S. 85–94
- [99] Tian, Y. X., Guo, J. T., Cheng, G. M., Sheng, L. Y., Zhou, L. Z., He, L. L. u. Ye, H. Q.: Effect of growth rate on microstructure and mechanical properties in a directionally solidified Nb-silicide base alloy. *Materials & Design* 30 (2009) 6, S. 2274–2277
- [100] Yuan, S., Jia, L., Ma, L., Jiang, H. u. Zhang, H.: Eutectic formation during directional solidification. Effect of the withdrawal rate. *Materials Letters* 92 (2013), S. 317–320
- [101] Bewlay, B. P. u. Jackson, M. R.: The effect of Hf and Ti additions on microstructure and properties of Cr<sub>2</sub>Nb–Nb in situ composites. *Journal of Materials Research* 11 (1996) 08, S. 1917–1922
- [102] Sekido, N., Kimura, Y. u. Mishima, Y.: Effect of growth rate on microstructure and mechanical properties of the directionally solidified Nb-Si eutectic alloy. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* 753 (2003), S. BB5.25.1-6
- [103] Sekido, N., Kimura, Y., Miura, S. u. Mishima, Y.: Solidification Process and Mechanical Behavior of the Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Two Phase Alloys in the Nb-Ti-Si System. *MATERIALS TRANSACTIONS* 45 (2004) 12, S. 3264–3271

- [104] Lu, Y., Zhang, J., Tian, L., Li, Y. u. Ma, C.: Microstructural evolution of unidirectionally solidified NbSS-Nb5Si3 eutectic alloy. *Rare Metals* 30 (2011) S1, S. 335–339
- [105] Cline, H. E. u. Walter, J. L.: The effect of alloy additions on the rod-plate transition in the eutectic NiAl-Cr. *Met. Trans. 1* (1970) 10, S. 2907–2917
- [106] Kurz, W. u. Fisher, D. J.: *Fundamentals of solidification*. Aedermannsdorf: Trans Tech Publ 1992
- [107] Wilke, K. T.: *Methoden der Kristallzüchtung*. Frankfurt/Main, Zürich: Verlag Harri Deutsch 1963
- [108] Wollweber, J., et al., Erfinder; Commissariat a l'Energie Atomique, Inhaber. Growth in solution in a float zone of crystals of a compound or an alloy. United States patent US 006663711B1. 27.09.2000
- [109] DIN Vornorm CEN/TS 14425-5:2004. *Hochleistungskeramik – Prüfverfahren zur Bestimmung der Bruchzähigkeit von monolithischer Keramik – Teil 5: Verfahren für Biegeproben mit VKerb (SEVNB-Verfahren); Deutsche Fassung*
- [110] ASTM E399; 2009. *Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness  $K_{Ic}$  of Metallic Materials*, abgerufen am: 29.06.2016
- [111] Bei, H., George, E. P. u. Pharr, G. M.: Effects of composition on lamellar microstructures of near-eutectic Cr–Cr3Si alloys. *Intermetallics* 11 (2003) 4, S. 283–289
- [112] Cornish, L., Cupid, D. M., Gröbner, J. u. Malfliet, A.: Cr-Nb-Si Ternary Phase Diagram Evaluation, 2010.  
[http://materials.springer.com/msi/docs/sm\\_msi\\_r\\_10\\_010543\\_01#/msi/phase-diagram/docs/sm\\_msi\\_r\\_10\\_010543\\_01\\_full\\_LnkDia0](http://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_10_010543_01#/msi/phase-diagram/docs/sm_msi_r_10_010543_01_full_LnkDia0), abgerufen am: 14.04.2016
- [113] Perepezko, J. H., Sakidja, R., Kim, S., Dong, Z. u. Park, J. S.: Multiphase microstructures and stability in high temperature Mo-Si-B alloys. In: *Structural Intermetallics*, S. 505–514

- [114] Kong, B., Jia, L., Su, L., Guan, K., Weng, J. u. Zhang, H.: Effects of minor Si on microstructures and room temperature fracture toughness of niobium solid solution alloys. *Materials Science and Engineering: A* 639 (2015), S. 114–121
- [115] Deal, A., Heward, W., Ellis, D., Cournoyer, J., Dovidenko, K. u. Bewlay, B.: Phase Identification in Nb-Cr-Si Alloys. *Microscopy and Microanalysis* 13 (2007) S02
- [116] Shah, D. M., Anton, D. L., Pope, D. P. u. Chin, S.: In-situ refractory intermetallic-based composites. *Materials Science and Engineering: A* 192-193 (1995), S. 658–672
- [117] Frost, H. J. u. Ashby, M. F.: *Deformation-mechanism maps: the plasticity and creep of metals and ceramics*. Pergamon Press 1982
- [118] Bürgel, R.: *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik. Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen ; mit 70 Tabellen. Studium und Praxis*. Wiesbaden: Vieweg 2006
- [119] Süß, F.: *Beeinflussung der Kriechbeständigkeit von Niobsilizid-Legierungen durch das Legierungselement Vanadium*, Karlsruher Institut für Technologie Bachelorarbeit. Karlsruhe 2015
- [120] Bewlay, B. P., Sitzman, S. D., Brewer, L. N. u. Jackson, M. R.: Analyses of eutectoid phase transformations in Nb-silicide in situ composites. *Microscopy and microanalysis : the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada* 10 (2004) 4, S. 470–480
- [121] Bewlay, B. P., Briant, C. L., Davis, A. W. u. Jackson, M. R.: The effect of silicide volume fraction on the creep behavior of Nb-silicide based in situ composites. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* (2001) 646, S. N.2.7.1-N.2.7.6
- [122] Anton, D. L. u. Shah, D. M.: High temperature evaluation of topologically close packed intermetallics. *Materials Science and Engineering: A* (1992) 153, S. 410–415
- [123] Chan, K. S.: Modeling creep behavior of niobium silicide in-situ composites. *Materials Science and Engineering: A* 337 (2002) 1-2, S. 59–66

- [124] Yoshida, M. u. Takasugi, T.: TEM observation for deformation microstructures of two C15 NbCr<sub>2</sub> intermetallic compounds. *Intermetallics* 10 (2002) 1, S. 85–93
- [125] Takasugi, T., Hanada, S. u. Yoshida, M.: High temperature mechanical properties of C15 Laves phase Cr<sub>2</sub>Nb intermetallics. *Materials Science and Engineering: A* (1995) 192/193, S. 805–810
- [126] Vignoul, G. E., Tien, J. K. u. Sanchez, J. M.: Characterization of the deformation behavior of the Cr<sub>2</sub>Nb ordered intermetallic system. *Materials Science and Engineering: A* (1993) 170, S. 177–183
- [127] Einziger, R. E., Mundy, J. N. u. Hoff, H. A.: Niobium self-diffusion. *Phys. Rev. B* 17 (1978) 2, S. 440–448
- [128] Ablitzsee, D.: Diffusion of niobium, iron, cobalt, nickel and copper in niobium. *Philosophical Magazine* 35 (2006) 5, S. 1239–1256
- [129] AFOSR/NA Report No.20040423 038; Processing and high temperature properties of Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> laminates, Weihs, T. P. u. van Heerden, D., 2004
- [130] Fitzer, E. u. Schmidt, F. K.: Die Diffusion von Silizium in Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. *Monatshefte für Chemie* (1971) 102, S. 1608–1625
- [131] Prasad, S. u. Paul, A.: Growth mechanism of phases by interdiffusion and diffusion of species in the niobium–silicon system. *Acta Materialia* 59 (2011) 4, S. 1577–1585
- [132] Milanese, C., Buscaglia, V., Maglia, F. u. Anselmi-Tamburini, U.: Reactive growth of niobium silicides in bulk diffusion couples. *Acta Materialia* 51 (2003) 16, S. 4837–4846
- [133] Qi, Y. H., Guo, J. T. u. Cui, C. Y.: Tensile creep behaviour of NiAl-Cr(Zr) multiphase intermetallic alloy. *Materials Science and Technology* 19 (2013) 3, S. 399–402
- [134] Conway, J. B. u. Flagella, P. N.: Creep-rupture data for the refractory metals to high temperatures. New York [u.a.]: Gordon and Breach 1971
- [135] Gang, F. u. Heilmaier, M.: Influence of Directional Solidification on the Creep Properties of a Binary NbSi Eutectic Alloy. *JOM* 66 (2014) 9, S. 1908–1913

- [136] Pichl, W.: Slip Geometry and Plastic Anisotropy of Body-Centered Cubic Metals. *physica status solidi (a)* 189 (2002) 1, S. 5–25
- [137] Kocks, U. F., Tomè, C. N., Wenk, H.-R., Rollet, A. D. u. Wright, S. I.: "Typical textures in metals", in *Texture and Anisotropy: Preferred orientations in polycrystals and their effect on materials properties*". Cambridge, UK: Cambridge University Press 1998
- [138] Chen, H., Kauffmann, A., Gorr, B., Schliephake, D., Seemüller, C., Wagner, J. N., Christ, H.-J. u. Heilmaier, M.: Microstructure and mechanical properties at elevated temperatures of a new Al-containing refractory high-entropy alloy Nb-Mo-Cr-Ti-Al. *Journal of Alloys and Compounds* 661 (2016), S. 206–215
- [139] Wright, S. I. u. Nowell, M. M.: EBSD image quality mapping. *Microscopy and microanalysis : the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada* 12 (2006) 1, S. 72–84
- [140] Abreu, H., Tavares, S., Carvalho, S. S., Eduardo, T., Bruno, A. D. S. u. Prado da Silva, Marcelo H.: Texture and Microstructure of Cold Rolled and Recrystallized Pure Niobium. *Materials Science Forum* 539-543 (2007), S. 3436–3441
- [141] Chaudhuri, A., Sarkar, A., Kapoor, R., Singh, R. N., Chakravartty, J. K. u. Suwas, S.: Microstructural Features of Hot Deformed Nb-1Zr-0.1C Alloy. *JOM* 66 (2014) 9, S. 1923–1929
- [142] Vishwanadh, B., Mani Krishna, K. V., Revelly, A. K., Samjdar, I., Tewari, R. u. Dey, G. K.: Textural and microstructural evolutions during deformation and annealing of Nb–1% Zr–0.1% C (wt%) alloy. *Materials Science and Engineering: A* 585 (2013), S. 343–355
- [143] Erickson, G. L.: A new, third-generation, single-crystal, casting superalloy. *JOM* 47 (1995) 4, S. 36–39
- [144] Jain, P. u. Kumar, K. S.: Tensile creep of Mo–Si–B alloys. *Acta Materialia* 58 (2010) 6, S. 2124–2142



- [145] Heilmaier, M., Krüger, M., Saage, H., Rösler, J., Mukherji, D., Glatzel, U., Völkl, R., Hüttner, R., Eggeler, G., Somsen, C., Depka, T., Christ, H.-J., Gorr, B. u. Burk, S.: Metallic materials for structural applications beyond nickel-based superalloys. *JOM* 61 (2009) 7, S. 61–67
- [146] Westbrook, J. H.: *Intermetallic Compounds - Principles and Practice*. Vol. 3, Progress. Chichester: John Wiley Sons Ltd 2002
- [147] Chan, K. S.: The fracture toughness of niobium-based in situ composites. *Metall. Mater. Trans. A* 27A (1996) 9, S. 2518–2531
- [148] Fauser, E.: *Beeinflussung der Bruchzähigkeit von Niobsilizid-Legierungen durch das Legierungselement Vanadium*, Karlsruher Institut für Technologie Bachelorarbeit. Karlsruhe 2015
- [149] Fischer, H., Waindich, A. u. Telle, R.: Influence of preparation of ceramic SEVNB specimens on fracture toughness testing results. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 24 (2008) 5, S. 618–622
- [150] Chan, K. S. u. Davidson, D. L.: Delineating Brittle-Phase Embrittlement and Ductile-Phase Toughening in Nb-Based In-Situ Composites. *Metall. Mater. Trans. A* 32A (2001) 11, S. 2717–2727
- [151] Bryant, R. T.: The solubility of oxygen in transition metal alloys. *J. Less-Common Metals* 4 (1961), S. 62–68
- [152] Rigney, J. D., Singh, P. M. u. Lewandowski, J. J.: Effects of environmental exposure on ductile-phase toughening in niobium silicide-niobium composites. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* (1993) 322
- [153] Mendiratta, M., Lewandowski, J. J. u. Dimiduk, D. M.: Strength and ductile-phase toughening in the two-phase Nb / Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> alloys. *Metall. Mater. Trans. A* 22A (1991) 7, S. 1573–1583
- [154] Chan, K. S.: Alloying effects on fracture mechanisms in Nb-based intermetallic in-situ composites. *Materials Science and Engineering: A* 329-331 (2002), S. 513–522
- [155] Chan, K. S. u. Davidson, D. L.: Effects of Ti addition on cleavage fracture in Nb-Cr-Ti solid-solution alloys. *Metall. Mater. Trans. A* 30A (1999) 4, S. 925–939

- [156] Young, D. J.: High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals. Corrosion Series, v.1. s.l.: Elsevier professional 2008
- [157] Revie, R. W. u. Uhlig, H. H.: Corrosion and corrosion control. An introduction to corrosion science and engineering. Hoboken, NJ: Wiley 2008
- [158] Hauffe, K.: Oxydation von Metallen und Metalllegierungen. Berlin / Göttingen / Heidelberg: Springer-Verlag 1956
- [159] Kofstad, P.: High-temperature oxidation of metals. New York: Wiley 1966
- [160] Khanna, A. S.: Introduction to high temperature oxidation and corrosion. Materials Park, Ohio: ASM International 2002
- [161] Smith, R.: The development of oxidation-resistant niobium alloys. J. Less-Common Metals 2 (1960), S. 191–206
- [162] Rani, R. A., Zoolfakar, A. S., O'Mullane, A. P., Austin, M. W. u. Kalantar-Zadeh, K.: Thin films and nanostructures of niobium pentoxide. Fundamental properties, synthesis methods and applications. J. Mater. Chem. A 2 (2014) 38, S. 15683–15703
- [163] Zvinchuk, R. A.: An x-ray investigation of polymorphism in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Soviet. Physics, Crystallography 3 (1960), S. 750–753
- [164] Kato, K.: Structure refinement of H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Acta Cryst. (1976) D32, S. 764–767
- [165] Zhang, F., Zhang, L. T., Shan, A. D. u. Wu, J. S.: In situ observations of the pest oxidation process of NbSi at 1023K. Scripta Materialia 53 (2005) 6, S. 653–656
- [166] Müller, M.: Untersuchung der Oxidationsbeständigkeit unterschiedlich hergestellter (nah-) eutektischer Legierungen im System Nb-Si-Cr, Karlsruher Institut für Technologie Bachelorarbeit. Karlsruhe 2014
- [167] Chan, K. S.: Cyclic-Oxidation Resistance of Niobium-Base in situ Composites: Modeling and Experimentation. Oxidation of Metals (2004) 3/4, S. 165–194
- [168] Villars, P.: Material Phases Data System (MPDS)CrNbO<sub>4</sub> (Nb<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> ht tet) Crystal Structure, Vitznau (CH), Heidelberg 2014.

- [http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_1100613](http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1100613) sd\_1100613, abgerufen am: 08.06.2016
- [169] Gang, F., Klinski-Wetzel, K., Wagner, J. N. u. Heilmaier, M.: Influence of Vanadium on the Oxidation Resistance of the Intermetallic Phase Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. *Oxidation of Metals* 83 (2015) 1-2, S. 119–132
- [170] Niebuhr, J.: Die niederen Oxide des Niobs. *J. Less-Common Metals* 11 (1966), S. 191–203
- [171] Khazai, B., Kershaw, R., Dwight, K. u. Wold, A.: Preparation and properties of the system Fe<sub>1-x</sub>Cr<sub>2</sub>NbO<sub>4</sub>. *J. Solid State Chem.* 39 (1981), S. 395–400
- [172] Moricca, M. u. Varma, S. K.: Isothermal oxidation behaviour of Nb–W–Cr Alloys. *Corrosion Science* 52 (2010) 9, S. 2964–2972
- [173] Lillerud, K. P. u. Kofstad, P.: On high temperature oxidation of chromium. I. Oxidation of annealed, thermally etched chromium at 800°–1100°C. *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 11, S. 2397–2410
- [174] Voglewede, B., Rangel, V. R. u. Varma, S. K.: The effects of uncommon silicides on the oxidation behavior of alloys from the Nb–Cr–Si system. *Corrosion Science* 61 (2012), S. 123–133
- [175] Nicholas, J. F.: 2.1.2.1.1 Face-centered and body-centered cubic crystals. *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter 24A (Structure)*, Berlin, Heidelberg 1993.
- [http://materials.springer.com/lb/docs/sm\\_lbs\\_978-3-540-47397-8\\_15](http://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-47397-8_15), abgerufen am: 08.06.2016
- [176] Blazina, Z. u. Trojko, R.: Structural investigations of the Nb<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>T<sub>2</sub> and Nb<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>T<sub>2</sub> (T= Cr, Mn, Fe, Co, Ni) systems. *J. Less-Common Metals* 119 (1986), S. 297–305
- [177] Dokukina, N. V. u. Shamria, F.: Oxidation resistance of alloys based on tungsten and niobium silicides. *Poroshkovaya Metallurgiya* 42 (1966) 6, S. 503–506
- [178] Murakami, T., Xu, C., Kitahara, A., Kawahara, M., Takahashi, Y., Inui, H. u. Yamaguchi, M.: Microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of powder compacts of the Nb–Si–B system prepared by spark plasma sintering. *Intermetallics* 7 (1999) 9, S. 1043–1048

- [179] Murakami, T., Sasaki, S., Ichikawa, K. u. Kitahara, A.: Oxidation resistance of powder compacts of the Nb–Si–Cr system and Nb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub> matrix compacts prepared by spark plasma sintering. *Intermetallics* 9 (2001) 7, S. 629–635
- [180] Zheng, H., Lu, S., Jianye, Z. u. Guangming, L.: Effect of Al additions on the oxidation behavior of Laves phase NbCr<sub>2</sub> alloys at 1373K and 1473K. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 27 (2009) 3, S. 659–663
- [181] Xiong, B., Cai, C., Wan, H. u. Zheng, Y.: Effects of Si, W and W–Mo on isothermal oxidation behaviors of Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> in situ composites at high temperature. *Journal of Alloys and Compounds* 486 (2009) 1-2, S. 330–334
- [182] Catella, C. u. Streiff, R.: Effect of nitrogen on the linear oxidation of niobium. *J. Electrochem. Soc.* (1971) 6, S. 1006–1009
- [183] Behrani, V., Thom, A. J., Kramer, M. J. u. Akinc, M.: Microstructure and oxidation behavior of Nb–Mo–Si–B alloys. *Intermetallics* 14 (2006) 1, S. 24–32
- [184] Varma, S. K., Parga, C., Amato, K. u. Hernandez, J.: Microstructures and high temperature oxidation resistance of alloys from Nb–Cr–Si system. *Journal of Materials Science* 45 (2010) 14, S. 3931–3937
- [185] Wagner, J. N. persönlich Mitteilung

## 8 *Abbildungsverzeichnis*

Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines modernen Flugtriebwerks, aus [1].....	1
Abbildung 2: Spezifische Leistung verschiedener Gasturbinentriebwerke in Abhängigkeit der Turbineneintrittstemperatur [8]. .....	3
Abbildung 3: Phasendiagramm des Systems Nb-Si nach [36], berechnet mit Pandat. ....	5
Abbildung 4: Isothermer Schnitte des Systems Cr-Nb-Si bei 1000 °C nach Shao [73].....	10
Abbildung 5: Liquidusprojektionen des Systems Nb-Si-Cr nach (a) Shao [73] und (b) Bewlay et al. [77] (berechnet mit Pandat).....	11
Abbildung 6: Darstellung der Kriechdehnung über der Zeit für die Nickelbasis-Superlegierung MAR-M200 in unterschiedlichen Herstellungs- und Wärmebehandlungszuständen. Für die Wärmebehandlungs-parameter wird auf die der Abbildung zu Grund liegende Veröffentlichung verwiesen [88].....	14
Abbildung 7: Gerichtet erstarrtes Gefüge der Legierung Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al-3Ta-2Hf-0,1Ho. Die Erstarrungsrichtung ist mit einem Pfeil gekennzeichnet; aus [99]. .....	15
Abbildung 8: Einflussfaktoren auf Erstarrungsfront und resultierende Gefügemorphologie; nach [106]. .....	16
Abbildung 9: (a) Zonenziehprozess (schematisch), nach [108] und (b) Blick in die Versuchskammer der Zonenschmelzanalyse der Fa. Systec.....	21
Abbildung 10: Liquidusprojektion des Systems Nb-Si-Cr beruhend auf den Daten von Shao [73], entnommen aus [112]; das Nb-reiche ternäre Eutektikum ist durch einen roten Punkt markiert. ....	30
Abbildung 11: Auszug der Liquidusprojektion des Systems Nb-Si-Cr beruhend auf den Daten von Bewlay et al. [77]; das Nb-reiche ternäre Eutektikum ist durch einen roten Punkt gekennzeichnet...	30
Abbildung 12: Einfluss von Konodenverlauf und Unterkühlung auf die resultierende Abweichung von der eutektischen Zusammensetzung, nach [91]. .....	31
Abbildung 13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (BSE-Kontrast) des Gefüges der Legierung im Gusszustand, (a) Nb-12Si25Cr und (b) Nb-8,7Si-33,1Cr. ....	32

Abbildung 14: Partielle Liquidusprojektion des Systems Nb-Si-Cr mit eingezeichneten Isothermen, berechnet mit Pandat.....	34
Abbildung 15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (BSE) des Gefüges der Legierung Nb-8,7Si22Cr in unterschiedlichen Vergrößerungen. ....	35
Abbildung 16: WDX – Mapping des Gefüges der Legierung Nb-8,7Si-22Cr.....	36
Abbildung 17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (BSE) des Gefüges der Legierung Nb-10Si33,1Cr in unterschiedlichen Vergrößerungen. ....	37
Abbildung 18: WDX – Mapping des Gefüges der Legierung Nb-10Si-33,1Cr.....	38
Abbildung 19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (BSE) des Gefüges der Legierung Nb-12Si33,1Cr in unterschiedlichen Vergrößerungen. ....	40
Abbildung 20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (BSE) des Gefüges der Legierungen (a) Nb-8,7Si-22Cr und (b) Nb-12Si-33,1Cr. In beiden sind ternär-eutektische Bereiche klar zu erkennen. ....	40
Abbildung 21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des ternär-eutektischen Gefüges der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr; (a-b) BSE-Kontrast, (c) EBSD, falschfarbkodierte Gefügaufnahme der Phasen Nb <sub>9</sub> (Si,Cr) <sub>5</sub> (gelb), Nb-Mk (grün) und Cr <sub>2</sub> Nb (rot).....	41
Abbildung 22: WDX – Mapping des Gefüges der ternär-eutektischen Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr. ....	42
Abbildung 23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (BSE-Kontrast) des ternär-eutektischen Gefüges der Legierung Nb-10,9Si28,4Cr nach Wärmebehandlung bei 1600 °C für 2h...	43
Abbildung 24: XRD-Spektrum der Legierung Nb-10,9-28,4Cr im Gusszustand. ....	45
Abbildung 25: Indizierte EBSD-Beugungsbilder der in Nb-10,9Si-28,4Cr vorhandenen Phasen: (a) Nb-Mk, (b) Cr <sub>2</sub> Nb und (c) Nb <sub>9</sub> (Si,Cr) <sub>5</sub> ; sowie (d) der unbekanntenen Silizidphase in der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr. ....	47

Abbildung 26: Gefügestabilität der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr ausgehend vom (a) Gusszustand, für verschiedene Wärmebehandlungsparameter: (b) 1200 °C, 500 h; (c) 1300 °C, 100 h und (d) 1500 °C, 100h. ....	48
Abbildung 27: Gefügestabilität der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr ausgehend vom (a) Gusszustand, für verschiedene Wärmebehandlungsparameter: (b) 1200 °C, 500 h; (c) 1300 °C, 100 h und (d) 1500 °C, 100h. ....	49
Abbildung 28: Indizierte EBSD-Beugungsbilder zur Visualisierung der Änderung der Silizidphase, exemplarisch dargestellt für Nb-10,9Si-28,4Cr von Nb <sub>9</sub> (Si,Cr <sub>5</sub> ) im Gusszustand (a) zu α-Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> nach Wärmebehandlung bei 1300 °C (b) bzw. 1500 °C (c), jeweils für 100h. ....	51
Abbildung 29: DSC-Kurven für die Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr. Aufheizkurven sind durchgehend, Abkühlkurven gestrichelt dargestellt. ....	52
Abbildung 30: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Rückstreuelektronenkontrast) der gerichtet erstarrten naheutektischen Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr bei Verwendung unterschiedlicher Erstarrungsgeschwindigkeiten: (a) 36 mm/h, (b) 18 mm/h und (c) 12 mm/h. Die Erstarrungsrichtung „ER“ ist mit einem Pfeil gekennzeichnet. ....	54
Abbildung 31: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Rückstreuelektronenkontrast) der gerichtet erstarrten Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr bei Verwendung unterschiedlicher Erstarrungsparameter: (a) 36 mm/h & Gleichlauf 10 U/min, (b) 36 mm/h & Gegenlauf (10 U/min je Probenende) und (c) 18 mm/h & Gegenlauf (10 U/min je Probenende). Die Erstarrungsrichtung ist durch einen Pfeil gekennzeichnet. ....	55
Abbildung 32: Darstellung der (a) Dehnung über der Zeit (Zeitstandschaubild), (b) Dehnrates über der Zeit sowie (c) Dehnrates über der Dehnung; alle entnommen aus [87]. ....	57
Abbildung 33: Verformungsmechanismen-Diagramm für reines Niob [117]. ....	58
Abbildung 34: Darstellung der Spannungsabhängigkeit der Dehnrates der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr anhand der Auftragung (a) Dehnrates über wahrer plastischer Dehnung und (b) Dehnrates über Prüfzeit, beides bei einer Prüftemperatur von 1200 °C. ....	61

Abbildung 35: Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Dehnrates für die Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr anhand der Auftragung von (a+b) Dehnrates über Prüfzeit und (c) Dehnrates über wahrer plastischer Dehnung, alle bei wahrer Spannung von 150 MPa. .... 62

Abbildung 36: Auftragung der Dehnratesentwicklung über der wahren plastischen Dehnung für eine wärmebehandelte Probe (1500 °C, 100h) der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr, getestet bei 150 MPa und 1200 °C. .... 64

Abbildung 37: Auftragung der minimalen Dehnrates über der wahren Spannung für die Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr im Gusszustand und im wärmebehandelten Zustand bei 1200°C. Zu Vergleichszwecken sind Daten der monolithischen Phasen Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> [49], Cr<sub>2</sub>Nb [122] und Nb [51] dargestellt, welche ebenfalls bei 1200 °C ermittelt wurden. Mit „\*“ gekennzeichnete Werte für Nb wurden bei 1000 °C ermittelt und stammen ebenfalls aus [51]. .... 65

Abbildung 38: Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des Kriechens Q<sub>k</sub> der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr. .... 67

Abbildung 39: Darstellung der Abhängigkeit der Dehnrates der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr von (a) der Spannung bei 1200 °C und (b) der Temperatur bei 150 MPa, beides als Auftragung der Dehnrates über der wahren plastischen Dehnung. .... 68

Abbildung 40: Auftragung der minimalen Dehnrates über der wahren Spannung für die Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr im Gusszustand und im wärmebehandelten Zustand, gemessen bei 1200°C. Zu Vergleichszwecken sind Daten der monolithischen Phasen Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> [49], Cr<sub>2</sub>Nb [122] und Nb [51] [134] dargestellt. Mit „\*“ gekennzeichnete Werte wurden bei 1000 °C ermittelt und stammen ebenfalls aus [51]. .... 69

Abbildung 41: Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des Kriechens Q<sub>k</sub> der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr. .... 69

Abbildung 42: Vergleichende Darstellung der minimalen Dehnrates über der wahren Spannung (Norton-Auftragung) der Legierungen Nb-10,9Si-28,4Cr und Nb-8,7Si-33,1Cr im Guss- und wärmebehandelten Zustand, untersucht bei 1200°C. .... 70



Abbildung 43: Auftragung der Dehnratenentwicklung über der wahren plastischen Dehnung für gerichtet erstarrte Probe der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr, getestet bei 150 MPa und 1200 °C. ....	72
Abbildung 44: Vergleichende Darstellung der minimalen Dehnrates über der wahren Spannung (Norton-Auftragung) für die Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr im gerichtet erstarrten Zustand. Zu Vergleichszwecken sind zudem die Daten für den Gusszustand und die Lavesphase Cr <sub>2</sub> Nb [122] integriert.....	72
Abbildung 45: (a) Inverse Polfigur mit Angabe der maximalen Schmidtfaktoren und den verfügbaren Gleitsystemen im krz-Gitter. (b) Unter Druckbelastung kommt es zur Rotation der Gleitebenennormale in Richtung <111> oder <100>. Die Rotation in Abhängigkeit der anfänglichen Orientierung eines Einkristalls ist durch Pfeile angegeben, gestrichelte Linien verbinden die Gleitebenennormalen bei Mehrfachgleitung. [138] .....	74
Abbildung 46: EBSD-Aufnahme in Form einer (a) IPF-Karte und einer (b) IQ-Karte für das gerichtet erstarrte Gefüge einer unverformten Druckkriechprobe der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr. Die IPF-Darstellung bezieht sich auf die inverse Polfigur der Erstarrungsrichtung. ....	75
Abbildung 47: EBSD-Aufnahme in Form einer (a) IPF-Karte und einer (b) IQ-Karte für das gerichtet erstarrte Gefüge einer verformten Druckkriechprobe der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr. Die IPF-Darstellung bezieht sich auf die inverse Polfigur der Druckrichtung. ....	76
Abbildung 48: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (Dunkelfeld) der (a) Versetzungen und (b) Stapelfehler, aufgenommen in der Phase Cr <sub>2</sub> Nb der gerichtet erstarrten Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr, kriechverformt bei 1200°C und 120 MPa.....	78
Abbildung 49: Vergleichende Darstellung der minimalen Dehnrates über der normierten wahren Spannung (dichtenormierte Norton-Auftragung). Die Werte folgender Legierungen wurden aus der Literatur entnommen: Mo-8,6Si-8,7B [144], Mo-9Si-8B-29Ti [21], CMSX-4 [145] und Nb-18Si (teilweise aus [135]). Zudem ist der in der Literatur geforderte Zielwert der Kriechbeständigkeit für neuartige Hochtemperaturwerkstoffe als gestrichelte schwarze Linie eingetragen [4, 34, 59].....	79

Abbildung 50: Mittels SEVNB ermittelte Bruchzähigkeitswerte ( $K_{Ic}$ ) der Legierungen Nb-10,9Si-28,4Cr und Nb-8,7Si-33,1Cr, beide im Gusszustand. ....	82
Abbildung 51: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (SE-Modus) der Bruchfläche der Legierungen (a) Nb-10,9Si-28,4Cr und (b) Nb-8,7Si-33,1Cr. ....	83
Abbildung 52: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (BSE-Kontrast) des Rissverlaufs am Querschliff der Bruchfläche für (a) Nb-10,9Si-28,4Cr und (b) Nb-8,7Si-33,1Cr. ....	84
Abbildung 53: Einordnung der Bruchzähigkeitswerte der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen (rote Punkte) in die Literatur. Folgende Literaturstellen wurden für die jeweilige Referenz verwendet: Nb-16Si as cast [153], Nb-16Si (DS) und Nb-16Si-33Ti (DS) [78], MASC [30], Mo-9Si-8B und Mo-13Si-12B [22]. Ferner ist der von Bewlay geforderte Mindestwert für die Einsetzbarkeit als Turbinenwerkstoff in Form einer gestrichelten Linie integriert [146]. ....	87
Abbildung 54: Auftragung der Massenänderung über der Oxidationszeit für die Legierungen Nb-10,9Si-28,4Cr (durchgezogene Linie) und Nb-8,7Si-33,15C (gestrichelte Linie) bei 800°C (blau) und 1200°C (rot). ....	91
Abbildung 55: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (SE-Modus) der Oxidschicht der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr nach Oxidation bei 800 °C für (a) 20h und (b) 100h.....	92
Abbildung 56: XRD-Spektrum der Oxidschicht der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr nach Oxidation bei 800 °C für eine Dauer von (oben) 20h und (unten) 100h.....	93
Abbildung 57: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (SE-Modus) der Oxidschicht der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr nach Oxidation bei 1200 °C für (a) 20h und (b) 100h.....	94
Abbildung 58: XRD-Spektrum der Oxidschicht der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr nach Oxidation bei 1200 °C für eine Dauer von (oben) 20h und (unten) 100h. ....	95
Abbildung 59: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (BSE-Modus) des Querschliffs der Oxidschicht der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr nach der Oxidation für 100h bei (a) 800 °C und (b) 1200°C. ....	95

Abbildung 60: Darstellung der linearen Oxidationskonstante $k_l$ für unterschiedliche Literaturwerte und Einordnung der in dieser Arbeit betrachteten Legierungszusammensetzungen, welche als Punkte eingetragen sind. Die Zuordnung der Literaturstellen zu den aus ihnen entnommenen Oxidationsdaten erfolgt in Tabelle 25.....	98
Abbildung 61: Massenzunahme der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr-4,86V während Oxidation bei 800 °C als lineare Auftragung (schwarze y-Achse) und quadratische Auftragung (blaue y-Achse) der Massenänderung über der Oxidationszeit.....	105
Abbildung 62: Isothermer Schnitt des Systems Cr-Nb-Si bei 1000 °C nach Goldschmidt et al. [69].....	137
Abbildung 63: Korrigierter isothermer Schnitt des Systems Cr-Nb-Si bei 1000 °C nach Zhao et al. [72]. .....	138
Abbildung 64: Indizierte EBSD - Beugungsbilder der in Nb-10,9 Si-28,4Cr vorhandenen Phasen (mit Ausnahme der Silizidphase), exemplarisch nach Wärmebehandlung bei 1500 °C für 100h: (a) Nb-Mk und (b) Cr <sub>2</sub> Nb.....	138
Abbildung 65: Umwandlung der Silizidphase in Nb-8,7Si-33,1Cr von (a) unbekannter Gitterstruktur im Gusszustand bei Raumtemperatur in (b) $\alpha$ -Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> nach Wärmebehandlung bei 1300 °C für 100h.....	139
Abbildung 66: DSC-Kurven für die Legierungen Nb-10,9Si-28,4Cr (schwarz) und Nb-8,7Si-33,1Cr (rot). Aufheizkurven sind durchgehend, Abkühlkurven gestrichelt dargestellt.....	139
Abbildung 67: Darstellung der Abhängigkeit der Dehnrates der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr von (a) der Spannung bei 1200 °C und (b) der Temperatur bei 150 MPa, beides als Auftragung der Dehnrates über Prüfzeit.....	140
Abbildung 68: EBSD-Aufnahme in Form einer (a) IPF-Karte und einer (b) IQ-Karte, beide für das gerichtet erstarrte Gefüge einer unverformten Druckkriechprobe der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr senkrecht zur Erstarrungs- und Belastungsrichtung (Querschleiff).....	140

Abbildung 69: EDX-Spektrum der Cr<sub>2</sub>Nb - Phase, aufgenommen an einer transmissionselektronen-mikroskopischen Aufnahme der gerichtet erstarrten Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr, kriechverformt bei 1200°C und 120 MPa. Es wurden 30 At.% Nb, 10 At.% Si und 60 At.% Cr quantifiziert. .... 141

Abbildung 70: Spannungs-Dehnungs-Kurven für Nb-10,9Si-28,4Cr und Nb-8,7Si-33,15Cr, ermittelt bei Raumtemperatur (RT) mit einer Dehnrage von 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>. .... 142

Abbildung 71: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (BSE-Modus) der Bruchfläche der Legierungen (a) Nb-10,9Si-28,4Cr und (b) Nb-8,7Si-33,1Cr. .... 142

Abbildung 72: Rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme (SE-Modus) der Bruchfläche für die Legierung (a) Nb-10,9Si-28,4Cr und (b) Nb-8,7Si-33,1Cr. Die Randfaser mit maximaler Zugbelastung befindet sich am oberen Bildrand. .... 142

Abbildung 73: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (BSE-Modus) des Querschliffs der Oxidschicht der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr nach der Oxidation für 100h bei (a) 800 °C und (b) 1200°C. .... 143

## 9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kristallstrukturen und Eigenschaften der im System Nb-Si vorhandenen Phasen. Soweit nicht anders angegeben, stammen alle Daten aus [43].....	6
Tabelle 2: Übersicht der verwendeten elementaren Ausgangspulver .....	19
Tabelle 3: Übersicht der verwendeten elementaren Ausgangsmaterialien.....	20
Tabelle 4: Vergleich zwischen nomineller und tatsächlicher Zusammensetzung der zur Triangulation verwendeten Legierungen .....	33
Tabelle 5: Elementenverteilung in den in Nb-8,7Si-22Cr vorliegenden Phasen und Gefügebestandteilen.....	36
Tabelle 6: Elementenverteilung in den in Nb-10Si-33,1Cr vorliegenden Phasen und Gefügebestandteilen.....	38
Tabelle 7: Einfluss der Messmethodik auf die ermittelte chemische Zusammensetzung der Silizidphase, beispielhaft gezeigt an den Legierungen Nb-10Si-33,1Cr und Nb-8,7Si-33,1Cr .....	39
Tabelle 8: Quantifizierung der ternär-eutektischen Gefüge unter Nutzung von EDX .....	41
Tabelle 9: Chemische Zusammensetzung der Phasen und Gefüge sowie Phasenanteile der ternär-eutektischen Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr.....	42
Tabelle 10: Chemische Zusammensetzung der Phasen der ternär-eutektischen Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr nach Wärmebehandlung bei 1600 °C für 2h.....	43
Tabelle 11: Zusammenhang zwischen Legierungszusammensetzung, Primärkristallbereich und entstehender Silizidphase. Bei mit * gekennzeichneten Legierungen beruht die Silizidzusammensetzung auf EDX-Messungen. ....	44
Tabelle 12: Chemische Zusammensetzung der Phasen in den Legierungen Nb-10,9Si-28,4Cr und Nb-8,7Si-33,1Cr im Gusszustand (WDX-Ergebnisse) .....	46
Tabelle 13: Entwicklung von Phasenanteil und Phasengröße der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr während unterschiedlichen Wärmebehandlungen .....	48

Tabelle 14: Entwicklung von Phasenanteil und Phasengröße der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr während unterschiedlichen Wärmebehandlungen .....	50
Tabelle 15: Chemische Zusammensetzung der Phasen in den Legierungen Nb-10,9Si-28,4Cr und Nb-8,7Si-33,1Cr nach Wärmebehandlung bei 1500 °C für 100 h (WDX-Ergebnisse).....	50
Tabelle 16: Einfluss von Erstarrungsgeschwindigkeit und Umdrehungsrichtung auf die Phasenanteile von Nb-8,7Si-33,1Cr. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Wellen betrug konstant 10 U/min, lediglich die Umdrehungsrichtung wurde von Gleichlauf zu Gegenlauf variiert. ....	56
Tabelle 17: Veränderung der Phasenanteile der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr in Abhängigkeit der Kriechtemperatur. Zum Vergleich sind Wärmebehandlungsergebnisse aus Kapitel 5.3 eingefügt. ....	63
Tabelle 18: Inverse Polfiguren der Erstarrungs- bzw. Belastungsrichtung der beiden Hauptphasen der gerichtet erstarrten Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr, im unverformten und verformten Zustand.....	77
Tabelle 19: Gegenüberstellung der Phasenanteile im Guss- und DS-Zustand .....	78
Tabelle 20: Archimedische Dichtewerte der untersuchten Legierungszusammensetzungen .....	80
Tabelle 21: Berechnete Bruchzähigkeitswerte für die betrachteten Legierungen in Abhängigkeit der verwendeten Modelle und Ausgangsbruchzähigkeiten des Nb(-Mk). Zum Vergleich sind die gemessenen Werte integriert. ....	85
Tabelle 22: Gehalt an gasförmigen Verunreinigungen in Nb-10,9Si-28,4Cr und Nb-8,7Si-33,1Cr, beide im Gusszustand.....	85
Tabelle 23: lineare Oxidationskonstanten der untersuchten Nb-Si-Cr-Legierungen in Bezug zu ihrem Cr <sub>2</sub> Nb-Anteil. ....	91
Tabelle 24: Darstellung der Gitterparameter der wichtigsten Oxidphasen im System Nb-Cr-O. Zudem ist das Pilling-Bedworth-Verhältnis (PBV) in Bezug auf die verschiedenen im Grundmaterial vorhandenen Phasen dargestellt. Sofern nicht anders angegeben, stammen die Daten für CrNbO <sub>4</sub> aus [168] und für Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> aus [162]. ....	97
Tabelle 25: Zuordnung der aus der Literatur entnommenen Oxidationsdaten zu den entsprechenden Literaturstellen.....	98

Tabelle 26: Inverse Polfiguren der beiden Hauptphasen der gerichtet Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr senkercht zur Erstarrung- und Belastungsrichtung im unverformten Zustand. .... 141





# 10 Anhang

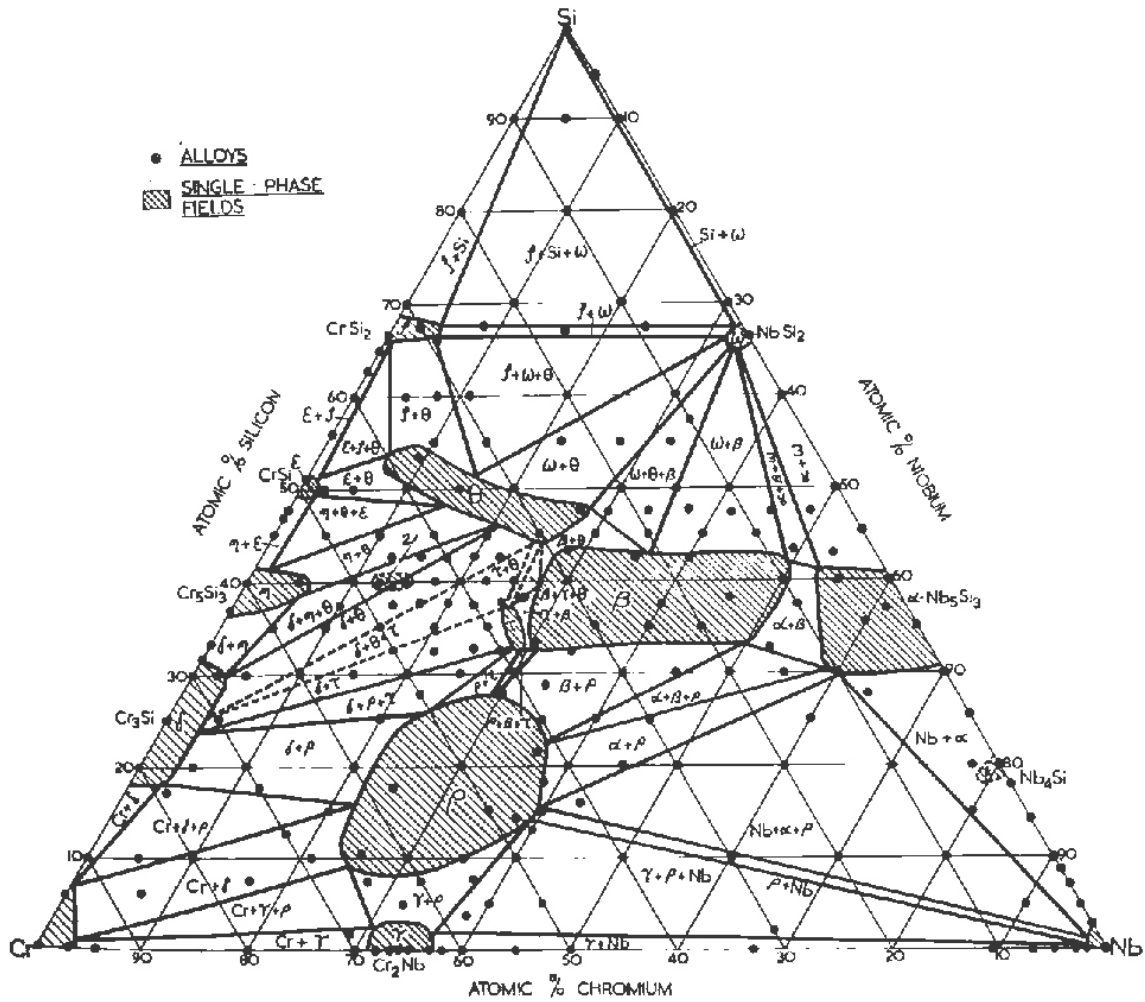


Abbildung 62: Isothermer Schnitt des Systems Cr-Nb-Si bei 1000 °C nach Goldschmidt et al. [69]

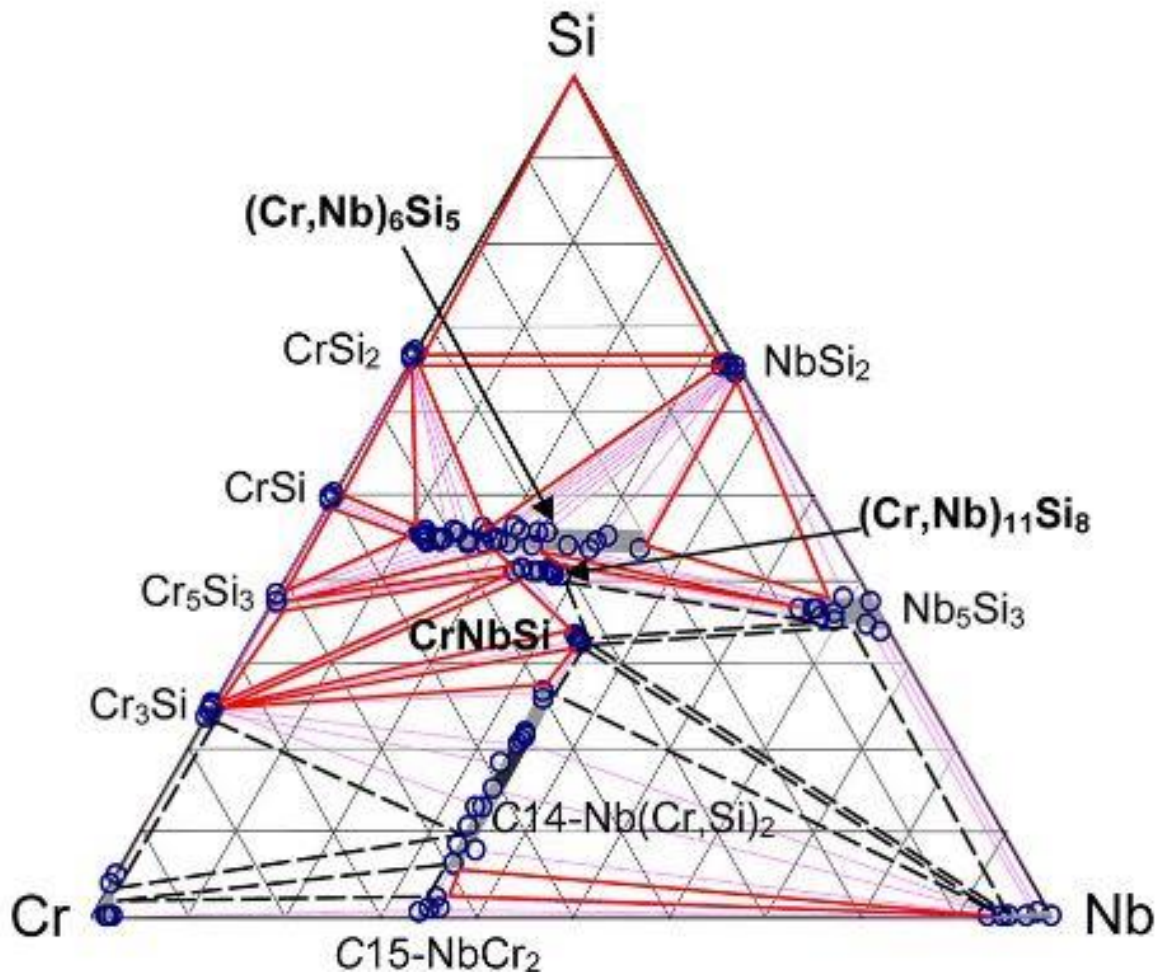


Abbildung 63: Korrigierter isothermer Schnitt des Systems Cr-Nb-Si bei 1000 °C nach Zhao et al. [72].

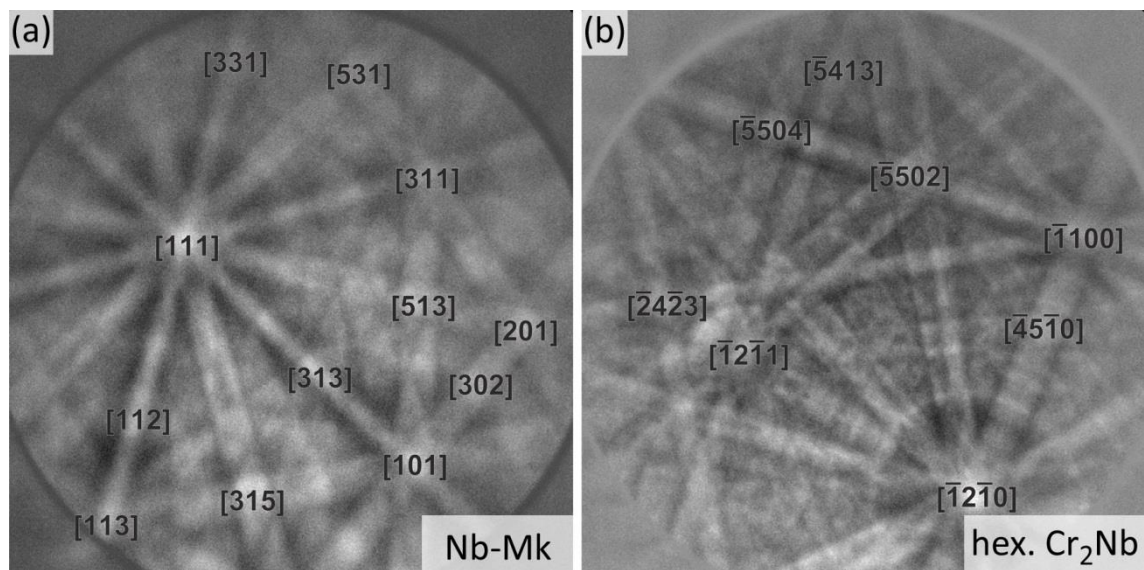


Abbildung 64: Indizierte EBSD - Beugungsbilder der in Nb-10,9 Si-28,4Cr vorhandenen Phasen (mit Ausnahme der Silizidphase), exemplarisch nach Wärmebehandlung bei 1500 °C für 100h: (a) Nb-Mk und (b)  $Cr_2Nb$ .

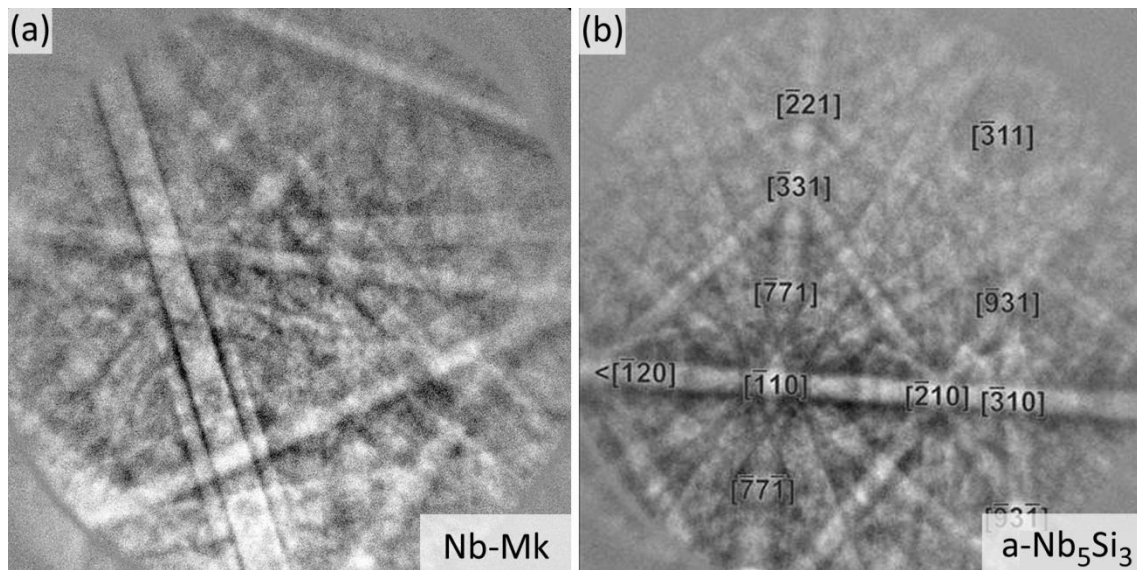


Abbildung 65: Umwandlung der Silizidphase in Nb-8,7Si-33,1Cr von (a) unbekannter Gitterstruktur im Gusszustand bei Raumtemperatur in (b)  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> nach Wärmebehandlung bei 1300 °C für 100h.

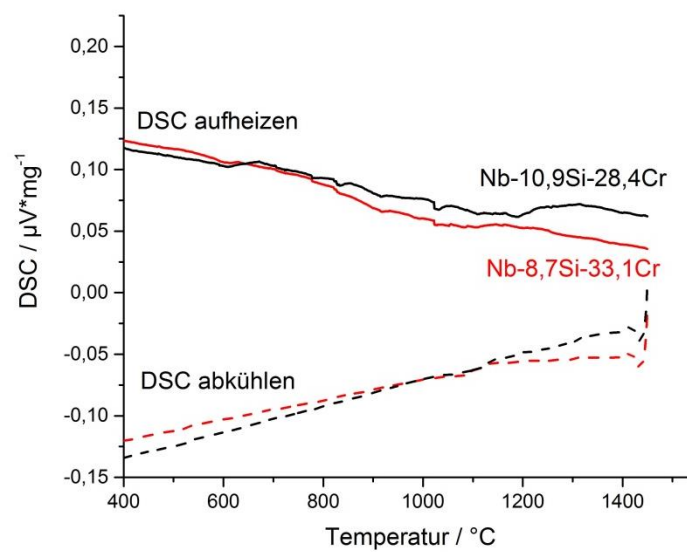


Abbildung 66: DSC-Kurven für die Legierungen Nb-10,9Si-28,4Cr (schwarz) und Nb-8,7Si-33,1Cr (rot). Aufheizkurven sind durchgehend, Abkühlkurven gestrichelt dargestellt.



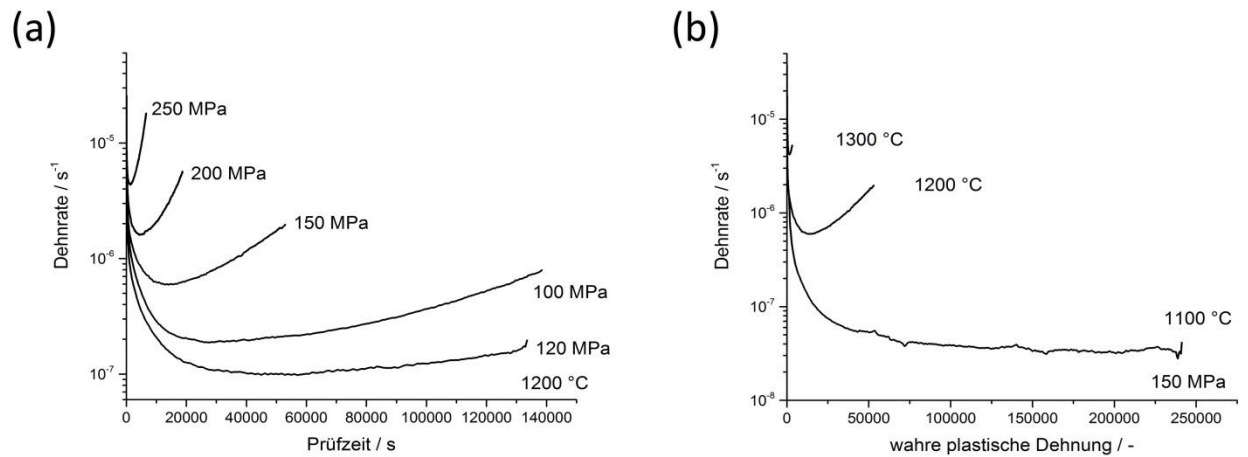


Abbildung 67: Darstellung der Abhängigkeit der Dehnrates der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr von (a) der Spannung bei  $1200\text{ °C}$  und (b) der Temperatur bei 150 MPa, beides als Auftragung der Dehnrates über Prüfzeit.

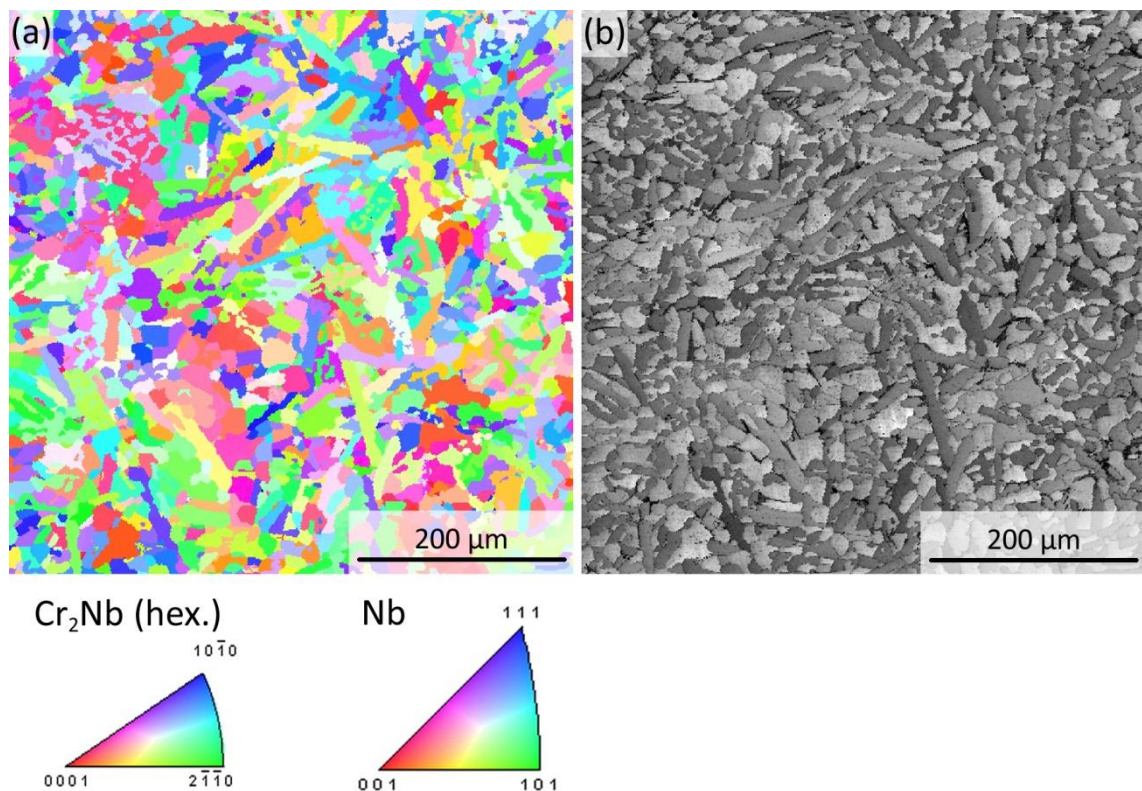


Abbildung 68: EBSD-Aufnahme in Form einer (a) IPF-Karte und einer (b) IQ-Karte, beide für das gerichtet erstarrte Gefüge einer unverformten Druckkriechprobe der Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr senkrecht zur Erstarrungs- und Belastungsrichtung (Querschleiff).

Tabelle 26: Inverse Polfiguren der beiden Hauptphasen der gerichtet Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr senkercht zur Erstarrungs- und Belastungsrichtung im unverformten Zustand.

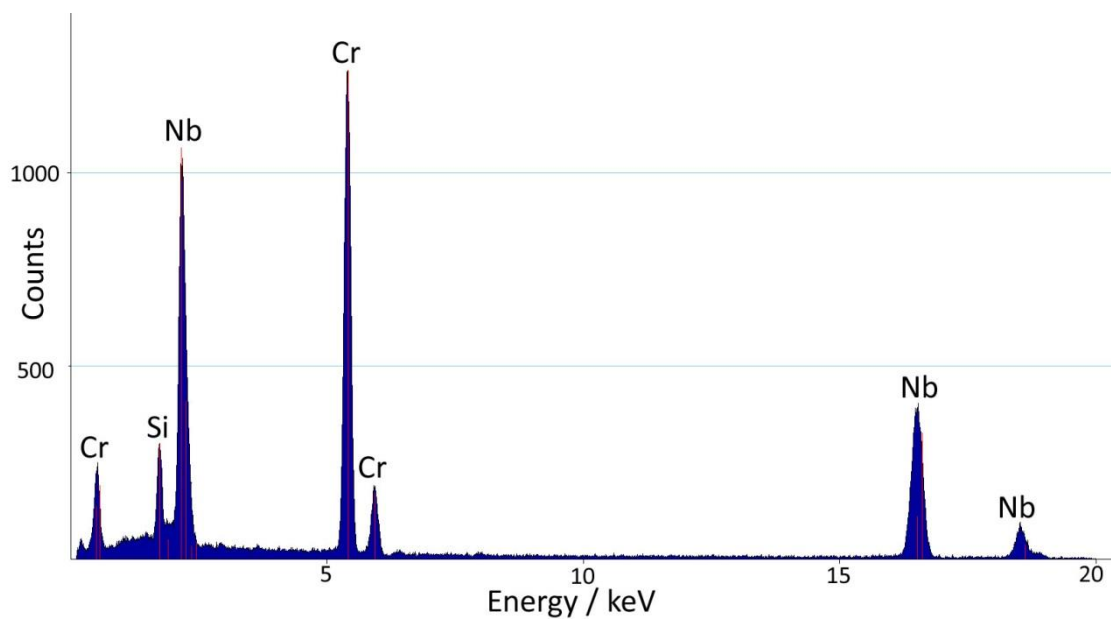
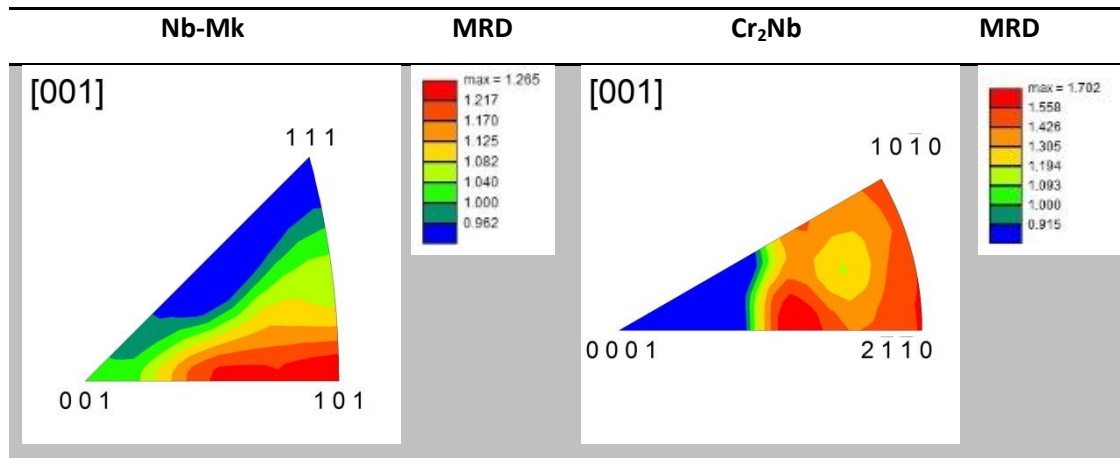


Abbildung 69: EDX-Spektrum der Cr<sub>2</sub>Nb - Phase, aufgenommen an einer transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahme der gerichtet erstarrten Legierung Nb-8,7Si-33,1Cr, kriechverformt bei 1200°C und 120 MPa. Es wurden 30 At.% Nb, 10 At.% Si und 60 At.% Cr quantifiziert.

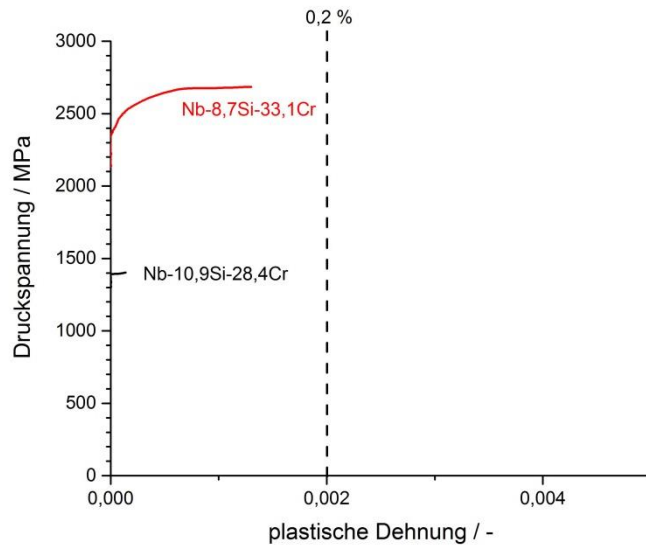


Abbildung 70: Spannungs-Dehnungs-Kurven für Nb-10,9Si-28,4Cr und Nb-8,7Si-33,15Cr, ermittelt bei Raumtemperatur (RT) mit einer Dehnrates von  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

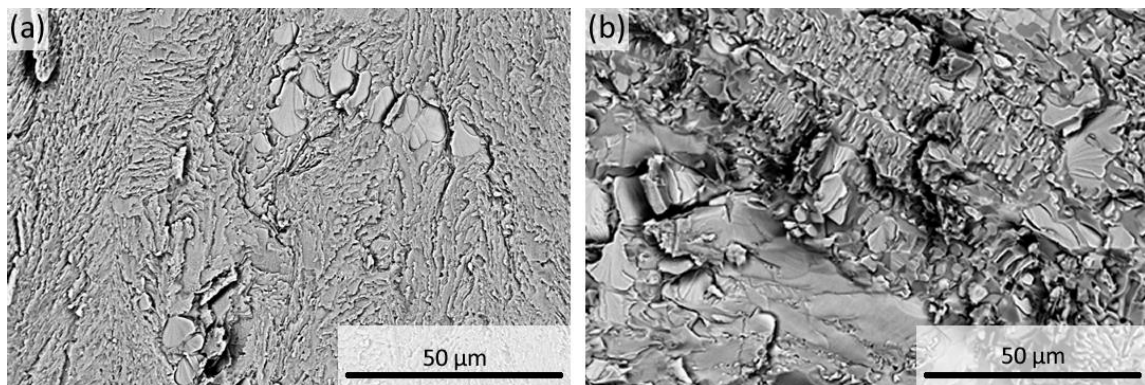


Abbildung 71: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (BSE-Modus) der Bruchfläche der Legierungen (a) Nb-10,9Si-28,4Cr und (b) Nb-8,7Si-33,1Cr.

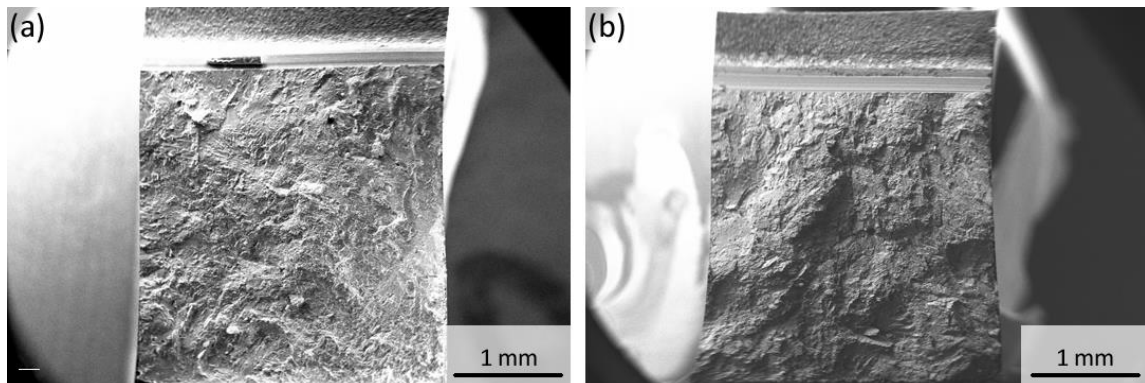
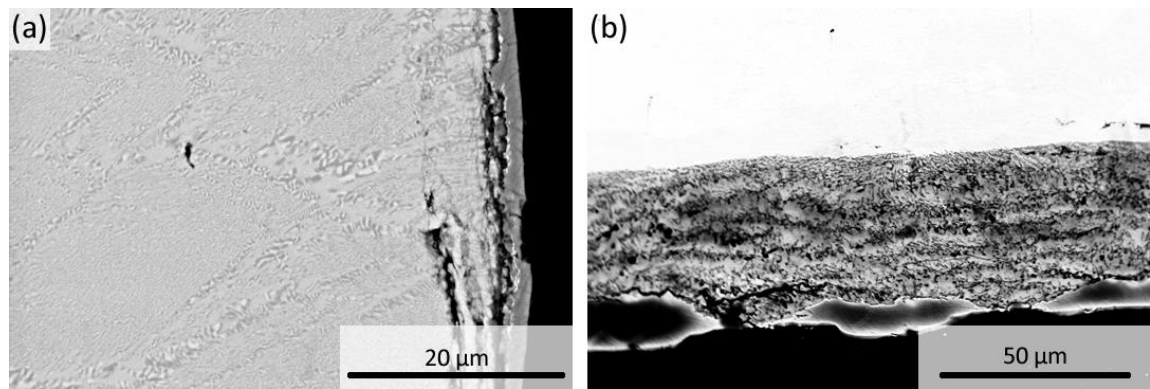


Abbildung 72: Rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme (SE-Modus) der Bruchfläche für die Legierung (a) Nb-10,9Si-28,4Cr und (b) Nb-8,7Si-33,1Cr. Die Randfaser mit maximaler Zugbelastung befindet sich am oberen Bildrand.



**Abbildung 73:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (BSE-Modus) des Querschliffs der Oxidschicht der Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr nach der Oxidation für 100h bei (a) 800 °C und (b) 1200°C.





## ***11 Bisherige eigene Veröffentlichungen zu Teilen dieser Arbeit***

Gang F.; Heilmaier, M.; "Influence of Directional Solidification on the Creep Properties of a Binary NbSi Eutectic Alloy", JOM Vol. 66, No.9 (2014), S. 1908-1913

Gang, F.; Klinski-Wetzel, K.v.; Wagner, J.N.; Heilmaier, M.; "Influence of Vanadium on the Oxidation Resistance of the Intermetallic Phase Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>", Oxid Met Vol. 83, Issue 1 (2015), S.119-132

