

# **Der Einfluss von Fe auf Ti-haltige Mo-Si-B Legierungen: Phasenbildung, Gefüge und Kriechverhalten**

Zur Erlangung des akademischen Grades  
**Doktor der Ingenieurwissenschaften**  
der Fakultät für Maschinenbau  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte  
**Dissertation**

von

Dipl.-Ing. Daniel Schliephake

Tag der mündlichen Prüfung: 23.03.2017  
Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Martin Heilmaier  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Jens Freudenberger





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Das System Mo-Si-B</b>	<b>11</b>
2.1	Der Einfluss des Phasengleichgewichtes	12
2.2	Der Einfluss des Herstellverfahrens	16
2.3	Legierungskonzepte zur Änderung der Phasengleichgewichte	19
2.4	Kriechverhalten von Mo-Si-B Legierungen	22
2.4.1	Grundlagen des Kriechens	22
2.4.2	Kenntnisstand zum Kriechen von Mo-Si-B Legierungen	26
<b>3</b>	<b>Angewandte Methoden</b>	<b>31</b>
3.1	Simulation der Phasenbildung	31
3.1.1	Grundlagen der CALPHAD-Methode	31
3.1.2	Die thermodynamische Beschreibung des Mo-Si-B-Ti-(X) Systems	32
3.2	Experimentelle Grundlagen	34
3.2.1	Legierungsherstellung	34
3.2.2	Probenherstellung	34
3.2.3	Chemische Analyse	35
3.2.4	Wärmebehandlung	35
3.2.5	Röntgendiffraktometrie	35
3.2.6	Gefügeuntersuchung	36
3.2.7	Dichtemessung	39
3.2.8	Druckkriechversuche	39
<b>4</b>	<b>Phasenbildung und Gefüge</b>	<b>42</b>
4.1	Stabilisierung des Phasengebiets $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$ durch zusätzliche Legierungselemente	43
4.1.1	Die Auswahl eines geeigneten Legierungselements	43
4.1.2	Der stabilisierende Einfluss von Fe auf $\text{Mo}_5\text{Si}_3$	45
4.1.3	Die Bestimmung des effektiven Fe-Gehalts für die Stabilisierung von $\text{Mo}_5\text{Si}_3$	50
4.2	Das Phasengebiet $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$ im System Mo-Si-B-Ti-Fe	52
4.2.1	Der Gusszustand	52
4.2.2	Der Einfluss von Temperatur und Haltezeit	56
4.2.3	Das Umwandlungsverhalten von $\text{Mo}_3\text{Si}$	63
4.2.4	Der Einfluss der verschiedenen Legierungselemente	66
4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse und abschließende Diskussion	70

<b>5 Kriechen von Mo-Si-B-Ti-Fe Legierungen</b>	<b>75</b>
5.1 Beschreibung des Kriechverhaltens	75
5.1.1 Die Kriechkurve	75
5.1.2 Charakteristisches Minimum und Zunahme der Dehnrates	76
5.1.3 Abhängigkeit des Kriechverhaltens von der Prüftemperatur	79
5.1.4 Abhängigkeit des Kriechverhaltens vom Wärmebehandlungszustand	80
5.1.5 Abhängigkeit des Kriechverhaltens vom Ti-Gehalt	84
5.2 Der wirksame Verfestigungsmechanismus	85
5.3 Beschreibung des Kriechmechanismus	88
5.3.1 Spannungsabhängigkeit	88
5.3.2 Temperaturabhängigkeit	89
5.3.3 Am Kriechen partizipierende Phasen	90
5.3.4 Gültigkeit des Kriechmechanismus mit zunehmender Verformung	93
5.3.5 Zusammenfassung und Diskussion zum Kriechmechanismus	94
5.4 Kriechbeständigkeit im Vergleich mit anderen Werkstoffen	95
5.4.1 Mo-Basislegierungen	95
5.4.2 Mo-Si-B Legierungen	96
5.4.3 Ni-Basissuperlegierungen	98
5.4.4 Weitere potentielle Hochtemperaturwerkstoffe	99
5.5 Zusammenfassung des Kriechens und abschließende Diskussion	101
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>104</b>
<b>Anhang</b>	<b>108</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>113</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>131</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>136</b>
<b>Selbstständigkeitserklärung</b>	<b>138</b>
<b>Danksagung</b>	<b>139</b>

## Verwendete Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
A	-	Materialkonstante $A_C$ ... Materialkonstante für Coble-Kriechen $A_{NH}$ ... Materialkonstante für Nabarro-Herring-Kriechen
$A_0$	$m^2$	Querschnittsfläche
$c/a$	-	Verhältnis der Gitterkonstanten zwischen c- und a-Achse
d	m	Korndurchmesser
$d_{hkl}$	m	Abstand der Netzebenenschar mit Millerschen Indizes
D	$m^2/s$	Diffusionskoeffizient $D_{KG}$ ... für Diffusion entlang der Korngrenze $D_S$ ... für Selbstdiffusion $D_V$ ... für Diffusion durch das Kornvolumen
$\delta$	m	Korngrenzendicke
$e/a$	-	Verhältnis aus Valenzelektronen je Atom
E	Pa	Elastizitätsmodul
$\epsilon$	-	Dehnung $\epsilon_{pl}$ ... plastische Dehnung $\epsilon_t$ ... technische Dehnung $\epsilon_w$ ... wahre Dehnung
$\dot{\epsilon}$	$s^{-1}$	Dehn-/ oder Kriechnrate
F	N	Kraft
G	Pa	Schubmodul
$G_m$	J	molare Gibbs-Energie ${}^0G_m$ ... der reinen Komponente oder Phase ${}^{id}G_m$ ... Gibbs-Energie der idealen Lösung ${}^{ex}G_m$ ... des Exzessterms ${}^pG_m$ ... für Änderung des molaren Volumens ${}^{mo}G_m$ ... für die magnetische Ordnung $\Delta_f G_m$ ... Standard Gibbs-Bildungsenergie
k	J/K	Boltzmann-Konstante
l	m	Länge $l_0$ ... Ausgangslänge der Probe
L	m	Länge des Geradensegments

Symbol	Einheit	Bedeutung
$L_{ij}$	-	Wechselwirkungskoeffizient
$\lambda$	m	Wellenlänge
m	kg	Masse $m_L$ ... Masse gewogen an Luft $m_W$ ... Masse gewogen in Wasser
$\bar{N}$	-	Schnittpunkte mit Geradensegment
n	-	Kriech- oder Spannungsexponent
$n_B$	-	Beugungsordnung
$\Omega$	$m^3$	Volumen einer Leerstelle
P	$\mu^{-1}$	Phasengrenzflächendichte
Q	J/mol	Aktivierungsenergie $Q_C$ ... für Kriechen $Q_{SD}$ ... für Selbstdiffusion
R	J/molK	Allgemeine Gaskonstante
$R_p$	-	Profil-R-Wert
$\rho$	$g/cm^2$	Dichte
$\sigma$	Pa	Spannung
T	K	absolute Temperatur $T_m$ ... absoluter Schmelzpunkt
$\tau$	Pa	Schubspannung
$\Theta$	-	Glanzwinkel
x	-	Stoffmengenanteil der Komponente
y	-	Stoffmengenanteil der Komponente aus Untergitter

# 1 Einleitung und Motivation

Die wissenschaftliche und technische Herausforderung des 21. Jahrhunderts wird darin bestehen, den weiterhin steigenden Mobilitätsbedarf der Menschen möglichst effizient und ressourcenschonend zu gestalten. Dazu gehört nicht nur, auf die wachsende Zahl der Kraftfahrzeuge weltweit, sondern auch auf den immer weiter zunehmende Flugverkehr zu reagieren. Aus diesem Grund hat sich die Europäische Union mit dem Flightpath 2050 neben den wirtschaftlichen Zielen noch sehr ehrgeizige Umweltziele gesetzt. Die CO<sub>2</sub> Emissionen sollen beispielsweise bis 2050 pro Passagier und Kilometer um 75 % und die NO<sub>x</sub> Emissionen um 90 % im Vergleich zum Jahr 2000 gesenkt werden [1]. Leichtere und tragfähigere Strukturen, sowie insbesondere sparsamere Flugtriebwerke sollen es ermöglichen, diese Ziele durch die Entwicklung neuer Werkstoffe und Werkstoffkonzepte umzusetzen. So werden zunehmend leichte und steife CFK-Komponenten (Abkürzung für Carbonfaserverstärkter Kunststoff) im Flugzeugbau verwendet, anstatt der bis zu diesem Zeitpunkt eingesetzten Al-Legierungen [2]. Auch Flugtriebwerke lassen sich durch leichtere Materialien effizienter gestalten wie beispielsweise Titanaluminide, die seit kurzem in der letzten Schaufelreihe der Niederdruckturbine zum Einsatz kommen. Des Weiteren kommt es zur ersten zivilen Anwendung von CMC Schaufeln (Abkürzung für Ceramic-Metal-Composites) in Triebwerken für den Airbus A320neo und die Boeing 737max [3].

Doch nicht nur leichtere Werkstoffe bewirken es, die Effizienz und den Wirkungsgrad von Triebwerken zu steigern. Ebenso können die Erhöhung der Verbrennungstemperatur oder der Verzicht auf eine aktive Kühlung der Turbinenschaufeln zur Steigerung des Wirkungsgrades durch eine bessere Ausnutzung des verbrannten Treibstoffs beziehungsweise des Luftstroms in der Turbine zur Bereitstellung der Wellenleistung beitragen. Letzteres beruht vereinfacht ausgedrückt vor allem auf der Tatsache, dass ein Teil des Luftstroms durch Kühlkanäle insbesondere zu den Schaufeln in den ersten Reihen der Hochdruckturbine transportiert werden muss, um diese vor den hohen Temperaturen zu schützen. Dadurch kann dieser Teil des Luftstroms nicht mehr zum eigentlichen Vortrieb durch das Flugtriebwerk beitragen und beeinträchtigt damit das Nebenstromverhältnis negativ. Beide Konzepte sind in den aktuell eingesetzten Ni-Basissuperlegierungen eng miteinander verknüpft. Die Verbrennungstemperatur ist mit 1400 °C heute schon deutlich höher als die Oberflächentemperatur der (metallischen) Schaufeln bei ca. 1100 °C und wird neben der Schutzwirkung durch die TBCs (Abkürzung für Thermal Barrier Coating) vor allem durch Kühlung aus dem Kompressorluftstrom erreicht [4]. Eine weitere Steigerung der Schaufeltemperaturen ist aufgrund des Erreichens der Löslichkeitslinie der für die Festigkeit verantwortlichen  $\gamma'$ -Phase und der daraus folgenden volumenbezogenen Abnahme des Anteils dieser Verstärkungsphase nicht mehr möglich.

Als aussichtsreiche Werkstoffsysteme für den Ersatz von Ni-Basissuperlegierungen in der

## 1 Einleitung und Motivation

Hochtemperaturturbinen wurden in den letzten zehn Jahren bereits Co-Basis-Superlegierungen identifiziert, die ebenfalls wie Ni-Basis-Superlegierungen eine  $\gamma'$ -Phase zur Festigkeitssteigerung bilden, deren Solvuslinie jedoch ca.  $100^\circ\text{C}$  höher liegt [5–7]. Die jüngsten Ergebnisse zeigen aber, dass die alleinige Erhöhung der Solvustemperatur von  $\gamma'$  nicht ausreicht, auch die Anwendungstemperatur solcher Legierungen zu erhöhen [7]. Weiterhin gelten Nb-Silizide aufgrund ihrer deutlich höheren Schmelztemperatur und der guten Verformbarkeit von Nb bei tiefen Temperaturen als potentiell interessante Werkstoffgruppe [8–11]. Ein wichtiges Kriterium für den Hochtemperatureinsatz, die Oxidationsbeständigkeit, wird jedoch von diesen (noch) nicht erfüllt. Nb-Silizide zeigen in der Regel eine starke lineare Massenzunahme [12]. Das sich bildende Oxid besitzt ein deutlich größeres Volumen, als das darunter liegende Metall. Die Oxidschicht ist daher porös und durchlässig für weiteren Sauerstoff und wirkt somit nicht passivierend. Daran änderte bisher auch die Zugabe von weiteren Legierungselementen nichts grundlegendes, auch wenn die Oxidationsraten deutlich geringer wurden [13, 14]. Beschichtungen der Oberfläche mit oxidationsbeständigeren Elementen und Phasen können in diesem Fall zwar hilfreich sein [15], jedoch bietet der Grundwerkstoff keinen Schutz bei Beschädigung der Beschichtung. Anders verhält es sich bei einem weiteren potentiellen Werkstoffsystem für den Hochtemperatureinsatz in Flugtriebwerken, den Mo-Si-B Legierungen, die in Kapitel 2 ausführlicher beschrieben werden. Durch den hohen Schmelzpunkt ( $T_m = 2623^\circ\text{C}$ ) verfügt Mo über gute intrinsische mechanische Eigenschaften bei hohen Temperaturen und die Zugabe von Si und B führen zur Bildung von intermetallischen Phasen, wie  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ ,  $\text{Mo}_3\text{Si}$  und  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ . Dies führt bei Mo-Si-B Legierungen zu sehr guten Kriech- und Oxidationseigenschaften jenseits von  $1000^\circ\text{C}$  [4, 16–20]. Ein Nachteil dieser Werkstoffgruppe ist die fehlende Duktilität bei niedrigeren Temperaturen [21]. Der Einsatz von Titanaluminiden in den aktuellen Triebwerksgenerationen zeigt aber, dass die Anwender bereit sind dahingehend Kompromisse einzugehen. Des Weiteren ist die Dichte von Mo-Si-B Legierungen ( $9,6\text{ g/cm}^3$  [22]) deutlich größer als die von aktuellen Ni-Basis-Superlegierungen ( $< 9\text{ g/cm}^3$  [23]) und gegenüber Titanaluminiden ( $3,9\text{--}4,2\text{ g/cm}^3$  [24]). An rotierenden Teilen nehmen bei gleicher Drehzahl die Fliehkräfte durch die höhere Dichte zu, was zu einer stärkeren mechanischen Belastung führt (wie beispielsweise an der Schaufel).

Zusammenfassend lässt sich zur Steigerung des Wirkungsgrades und somit der Effizienz von Flugtriebwerken festhalten, dass neue Werkstoffe für den Einsatz in der Hochdruckturbinen mehrere kritische Anforderungen erfüllen müssen. Sie sollten zum einen keine höhere Dichte als aktuell eingesetzte Ni-Basis-Superlegierungen aufweisen, da sonst ein möglicher Gewinn durch ein höheres Gewicht relativiert wird. Zum anderen sind eine hohe Festigkeit und Kriechbeständigkeit bei Temperaturen oberhalb von  $1150^\circ\text{C}$  notwendig. Die Oxidationsbeständigkeit lässt sich zwar durch Beschichtungssysteme verbessern, jedoch sollten die zukünftigen Schaufelwerkstoffe nicht unmittelbar bei einer Beschädigung der Schicht

versagen. Entsprechende Notlaufeigenschaften oder die Bildung von selbstausheilenden Oxidschichten sind deswegen vorteilhaft. Die Duktilität bei niedrigen Temperaturen hat nach der Einführung der Titanaluminide in der Niederdruckturbine nicht mehr höchste Priorität, bietet jedoch Vorteile bei der Herstellung und der Handhabung der Bauteile. Weitere wichtige Punkte sind die Risszähigkeit und der Widerstand gegen zyklische Beanspruchung.

All diese Eigenschaften werden bisher von keinem der hier vorgestellten Werkstoffsysteme umfassend erfüllt. Mo-Si-B Legierungen sind aber aufgrund ihrer Oxidations- und Kriechbeständigkeit ein sehr aussichtsreiches Legierungssystem. Darüber hinaus zeigen neuere Untersuchungen zu Ti-haltigen Mo-Si-B Legierungen die Möglichkeit, das Phasengleichgewicht aus Mo-Mischkristall ( $\text{Mo(Mk)}$ ) +  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  +  $\text{Mo}_3\text{Si}$  zu verändern und  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  statt  $\text{Mo}_3\text{Si}$  zu stabilisieren [25]. Der Vorteil einer solchen Legierung wäre in erster Linie die Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit, da das größere Si-Reservoir von  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  gegenüber  $\text{Mo}_3\text{Si}$  schneller zur Bildung einer passivierenden  $\text{SiO}_2$ -Schicht führt [26, 27]. Die Ti-reiche  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ -Phase zeigt darüber hinaus eine deutliche Verbesserung des Oxidationswiderstandes gegenüber der Ti-freien  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ -Phase durch die Bildung einer Duplexschicht aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  [28]. Für eine Ti-reiche Legierung bestehend aus den Phasen  $\text{Mo(Mk)}$  +  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  +  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  sollte sich das Oxidationsverhalten folglich wesentlich verbessern. Entsprechende Untersuchungen sind zwar nicht Schwerpunkt dieser Arbeit, werden jedoch in einer parallel laufenden Arbeit an der Universität Siegen untersucht [29]. Ferner kann bezüglich der Oxidationseigenschaften angenommen werden, dass sich durch die Substitution von  $\text{Mo}_3\text{Si}$  durch  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  ebenfalls die Kriechbeständigkeit erhöht, da  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  durch die geringere Anzahl an möglichen Gleitsystemen in der Literatur als deutlich kriechbeständiger beschrieben wird [30]. Ein weiterer Vorteil, der sich aus der Zugabe von Ti ergibt, ist die Reduzierung der Dichte ( $7,8 \text{ g/cm}^3$  [31]).

Wie die Literatur zeigt, ist die Stabilisierung der  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ -Phase durch Ti allerdings nicht eindeutig reproduzierbar [32]. Es muss daher eine Möglichkeit gefunden werden eben jene zu erhöhen. Ein vielversprechendes Mittel kann die Zugabe weiterer Legierungselemente sein, um die Stabilität des Phasengebiets  $\text{Mo(Mk)}$  +  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  +  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  zu erhöhen. Die vorliegende Arbeit wird aus diesen Gründen den Einfluss von zusätzlichen Legierungselementen in Mo-Si-B-Ti Legierungen auf die Phasenbildung von  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  und das Gefüge entsprechender mehrphasiger Legierungen genauer untersuchen. Einem kurzen Überblick über den aktuellen Literaturstand zum Legierungssystem Mo-Si-B und den Legierungskonzepten zur  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  Stabilisierung in einem  $\text{Mo(Mk)}$  +  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  +  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  Phasengleichgewicht (Kapitel 2) folgt die Beschreibung der angewendeten Methoden (Kapitel 3). Des Weiteren sollen ausgehend von den thermodynamischen Berechnungen zur Phasenbildung experimentell hergestellte Legierungen zur Validierung eben jener herangezogen und mit den bisher in der Literatur bekannten Daten verglichen werden (Kapitel 4). Die Herstellung erfolgt hierbei

## *1 Einleitung und Motivation*

mit Hilfe einer schmelzmetallurgischen Route und anschließender Homogenisierung der Proben bei Temperaturen bis zu 1700 °C. Neben der Untersuchung des Einflusses von Titan auf die Phasenbildung und das Gefüge von Mo-Si-B Legierungen befasst sich die vorliegende Arbeit mit den Hochtemperatureigenschaften in Form des Kriechverhaltens. Dies wird zur intrinsischen Beschreibung des Verhaltens unter Vakuumbedingungen bei Temperaturen zwischen 1100 °C und 1300 °C ermittelt (Kapitel 5). Abschließend werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammenfassend dargelegt und weitere mögliche Legierungskonzepte in einem Ausblick vorgestellt (Kapitel 6).



## 2 Das System Mo-Si-B

Seit über zwei Dekaden konzentrieren sich die Untersuchungen zu neuen Hochtemperaturwerkstoffen auf Mo-basierte Borsilizide, kurz Mo-Si-B genannt. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Mo-reichen Ecke des von H. Nowotny und Co-Autoren erstmalig bestimmten ternären Mo-Si-B Zustandsdiagramm [33]. Für die Hochtemperaturanwendung interessant sind vor allem der Mo-Mischkristall (Mo(Mk)) und die intermetallischen Phasen  $\text{Mo}_3\text{Si}$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  und  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ . Eine schematische Darstellung des isothermen Schnitts bei  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  der Mo-reichen Ecke des Zustandsdiagramms wird in Abbildung 2.1 gezeigt. Die beiden wichtigsten (Drei-)Phasengebiete  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_3\text{Si} + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  und  $\text{Mo}_3\text{Si} + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  sind hervorgehoben und entsprechend nach den beiden Forschergruppen, die hier ihren Untersuchungsschwerpunkt gesetzt haben, benannt.

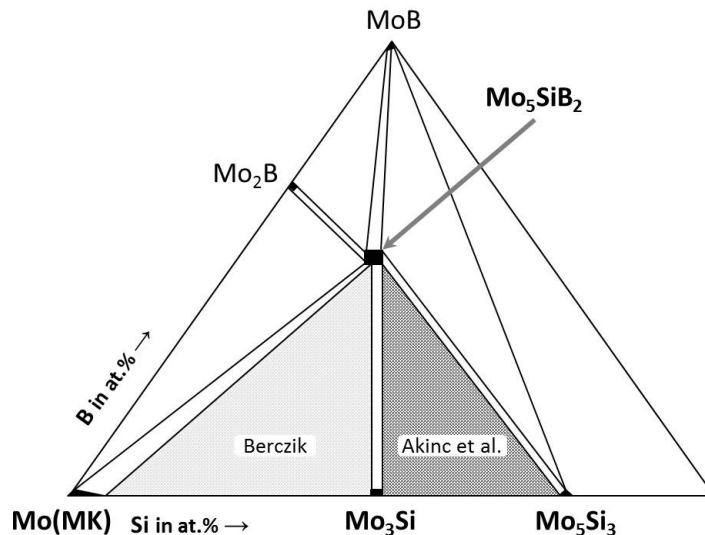


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des isothermer Schnitt bei  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  (modifiziert nach [33, 34])

Die Forschergruppe um M. Akinc konzentrierte ihre Bemühungen hauptsächlich auf Legierungen aus  $\text{Mo}_3\text{Si} + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  [30, 35–42]. Der ausschließlich intermetallische Charakter der Legierungen durch die Phasen  $\text{Mo}_3\text{Si}$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  und  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  bietet ausgezeichnete Hochtemperatureigenschaften, jedoch auch ein sehr sprödes Verformungsverhalten selbst bei Temperaturen bis zu  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  [43]. D. M. Berczik dagegen favorisierte Legierungen im Phasengleichgewicht  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_3\text{Si} + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  [17, 18]. Er postuliert, dass durch den duktileren Mo(Mk) der Eigenschaftsmix aus Hoch- und Tieftemperaturverhalten ausgewogener und anwendungsnäher ist. Dafür wird in Kauf genommen, dass die Eigenschaften dieser Legierungen bei hohen Temperaturen schlechter sind als bei den durch M. Akinc und Kollegen gewählten intermetallischen Legierungen. Eine Vielzahl von Wis-

senschaftlern hat sich davon inspirieren lassen und ihre Forschungsbemühungen ebenfalls auf das Phasengebiet  $\text{Mo(Mk)} + \text{Mo}_3\text{Si} + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  gerichtet [4, 16, 19–21, 43–60].

Die Eigenschaften von Mo-Si-B Legierungen, unabhängig davon in welchem der beiden möglichen Phasengebiete ausgewählt, werden sowohl von der Zusammensetzung, als auch durch ihr Gefüge bestimmt. Damit sind sie indirekt ebenso vom Herstellverfahren abhängig, durch welches die Morphologie des Gefüges beeinflussbar ist. Nachfolgend werden die wichtigsten Einflussgrößen auf die Eigenschaften zusammengefasst, die für die vorliegende Arbeit von Relevanz sind. Da es sich dabei nur um einen kleinen Ausschnitt des Forschungsstands handelt, wird an dieser Stelle auf die sehr ausführliche Zusammenfassung zu Mo-Si-B Legierungen von J. A. Lemberg und R. O. Ritchie [61] verwiesen. Die Hinzugabe von verschiedenen Legierungselementen ermöglicht es neue Legierungskonzepte zu realisieren, um die Hochtemperatureigenschaften weiter zu verbessern. Dazu gehört auch die Bildung des Phasengleichgewichts aus  $\text{Mo(Mk)} + \text{Mo}_5\text{SiB}_2 + \text{Mo}_5\text{Si}_3$  durch das Legierungselement Ti, welches einen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bildet. Im Hinblick auf dieses und weitere Legierungskonzepte soll daher nachfolgend ein Überblick über die vorhandene Literatur gegeben werden. Abschließend wird der Kenntnisstand zum Kriechverhalten verschiedener Mo-Si-B Legierungen dargelegt.

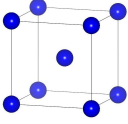
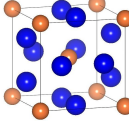
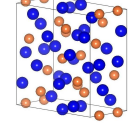
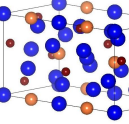
### 2.1 Der Einfluss des Phasengleichgewichtes

Wie bereits beschrieben sind zwei stabile Phasengebiete für die Hochtemperaturenanwendung von Mo-Si-B Legierungen von Interesse. Dabei spielt die Phasenzusammensetzung der Legierung eine wichtige Rolle, da die jeweiligen Phasen unterschiedliche Eigenschaften mitbringen. In Tabelle 2.1 sind die Eigenschaften der einzelnen Phasen  $\text{Mo(Mk)}$ ,  $\text{Mo}_3\text{Si}$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  und  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  zusammengefasst. Einerseits besitzen die intermetallischen Phasen gegenüber dem Mo bzw. dem  $\text{Mo(Mk)}$  einen ungefähr  $450^\circ\text{C}$  bis  $600^\circ\text{C}$  niedrigeren Schmelzpunkt und eine geringere Bruchzähigkeit. Letztere bezeichnet den Widerstand gegen instabile Rissausbreitung und wird an gekerbten Zugproben ermittelt, wobei in der Kerbe durch schwingende Beanspruchung ein Anriss erzeugt wurde. Der so gemessene Kennwert ist der kritische Spannungsintensitätsfaktor  $K_{IC}$ , der Auskunft darüber gibt, ab wann instabiles Risswachstum beginnt. Andererseits haben sie eine niedrigere Dichte, was zu einem Gewichtsersparnis von bis zu 20 % gegenüber dem  $\text{Mo(Mk)}$  führt. Auch die Oxidationsbeständigkeit der intermetallischen Phasen ist der des  $\text{Mo(Mk)}$  überlegen. Dieser zeigt durch die Bildung von  $\text{MoO}_3$  bei Temperaturen zwischen  $500^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$ , das Phänomen des sogenannten *Pestings*, da dieses Oxid sofort verdampft und keine passivierende Oxidschicht bildet. So wird sehr schnell die Integrität des Werkstoffs beziehungsweise des Bauteils zerstört [20].

In Tabelle 2.1 ist dieses Phänomen auch für  $\text{Mo}_3\text{Si}$  und  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  beschrieben, jedoch zeigen

beide Phasen bei höheren Temperaturen durch die Bildung von  $\text{SiO}_2$  als passivierende Oxidschicht gegenüber dem Mo(Mk) eine überlegene Oxidationsbeständigkeit [26, 27].

Tabelle 2.1: Übersicht über die Eigenschaften der relevanten Einzelphasen im System Mo-Si-B (Daten aus [19, 20, 26, 27, 30, 62–75])

	Mo	$\text{Mo}_3\text{Si}$	$\text{Mo}_5\text{Si}_3$	$\text{Mo}_5\text{SiB}_2$
Elementarzelle				
Strukturtyp	W	$\text{Cr}_3\text{Si}$	$\text{W}_5\text{Si}_3$	$\text{Mo}_5\text{SiB}_2$
Raumgruppe	I m -3 m	P m -3 n	I 4/m c m	I 4/m c m
Strukturgruppe	m-3m	m-3m	4/mmm	4/mmm
Pearson Symbol	cI2	cP8	tI32	tI32
Strukturbericht	A2	A15	$\text{D}8_m$	$\text{D}8_1$
Gitterkonstante in nm	0,31461	0,4897	a = 0,965 c = 0,4911	a = 0,6013 c = 1,103
Dichte in $\text{g/cm}^3$	10,2	8,9	8,24	8,8
Schmelzpunkt in $^\circ\text{C}$	2623	2025	2180	2160
E-Modul bei RT in GPa	324	295	323	383
$K_{IC}$ bei RT in $\text{MPa} \sqrt{m}$	24	3	3	1,5–2
Oxidationseigenschaften	Pesting zwischen $500^\circ\text{C}$ und $800^\circ\text{C}$	Pesting zwischen $650^\circ\text{C}$ und $700^\circ\text{C}$	Schwaches Pesting	Gut, kein Pesting
Gleitsysteme	$110\langle 1\bar{1}1 \rangle$ $112\langle 11\bar{1} \rangle$	$\{001\}\langle 100 \rangle$	$\{100\}\langle 110 \rangle$ $\{110\}\langle 110 \rangle$	$\{001\}\langle 100 \rangle$ $\{112\}^{1/2}\langle 111 \rangle$

Bei  $1100^\circ\text{C}$  und 50 MPa angelegter Spannung werden bei Mo Dehnraten von  $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  gemessen [76]. Dagegen zeigt selbst die am wenigsten kriechbeständige intermetallische

Phase  $\text{Mo}_3\text{Si}$  bei  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  und  $100\text{ MPa}$  noch eine Dehnrates von  $1 \cdot 10^{-5}\text{ s}^{-1}$  [69]. Wesentlich kriechbeständiger sind die beiden Phasen  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  und  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ . Bei  $1280\text{ }^\circ\text{C}$  und  $140\text{ MPa}$  besitzt  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  eine Dehnrates von  $3 \cdot 10^{-7}\text{ s}^{-1}$  [30]. Die  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ -Phase zeigt sogar selbst bei  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  und  $300\text{ MPa}$  nur eine Dehnrates von  $1 \cdot 10^{-9}\text{ s}^{-1}$  [68]. Es liegt damit auf der Hand, dass Legierungen im Phasengebiet  $\text{Mo}_3\text{Si} + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  deutlich spröder sind. In Bezug auf Oxidations- und Kriechbeständigkeit jedoch übertreffen sie solche Legierungen, die Mo(Mk) enthalten. Die Phase  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  dient in beiden Legierungskonzepten vorrangig als Quelle von B für die Bildung einer passivierenden  $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  Oxidschicht [77]. Die anderen beiden intermetallischen Phasen  $\text{Mo}_3\text{Si}$  und  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  dagegen liefern das für die Oxidschicht notwendige Si. Dabei stellt  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  durch den höheren Si-Gehalt ein deutlich größeres Reservoir an Si zur Verfügung.

Legierungen im Phasengebiet  $\text{Mo(Mk)} + \text{Mo}_3\text{Si} + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  zeigen zwar gegenüber ihren rein intermetallischen Vertretern schlechtere Hochtemperatureigenschaften, jedoch durch die duktilere Komponente Mo(Mk) auch eine höhere Bruchzähigkeit und eine verbesserte Schadentoleranz gegenüber dynamischer Belastung [49, 50]. Es sollte an dieser Stelle aber festgehalten werden, dass auch der Mo(Mk) durch das in ihm gelöste Si in den meisten Fällen keine Duktilität bei niedrigen Temperaturen aufweist [78–81]. Das in Mo(Mk) gelöste Si darf daher nicht mehr als  $0,3\text{ At.}\%$  betragen, wenn dieser bei Raumtemperatur noch verformbar sein soll [82]. Für die meisten untersuchten Legierungszusammensetzungen trifft dies aber nicht zu, da im Mo(Mk) bis zu  $2,2\text{ at.}\%$  Si gelöst werden können [83]. Die maximale Löslichkeit nimmt zwar mit sinkender Temperatur ab, beträgt aber bei  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  immer noch ca.  $2\text{ at.}\%$  [79]. Bei niedrigeren Temperaturen führt die sehr träge Diffusion von Si in Mo dazu ( $D < 10^{-16}\text{ m}^2/\text{s}$  bei  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  [4]), dass das bei höheren Temperaturen gelöste Si nicht mehr aus dem Mo(Mk) zu entfernen ist. Des Weiteren ist Si eines der einflussreichsten Legierungselemente im Mischkristall, da es nicht nur die Duktilität beeinflusst. Es ist nämlich das Element mit der höchsten Mischkristallverfestigung, wie aus Abbildung 2.2 ersichtlich wird.

Ein weiteres Problem für die Duktilität von Mo-Si-B Legierungen sind gelöste (gasförmige) Verunreinigungen, wie beispielsweise Sauerstoff. Hier reichen schon kleinste Mengen von ca.  $50\text{ gew. ppm}$ , um das Bruchverhalten von trans- zu interkristallin zu wechseln [81, 84]. Dies hat besonders mit der geringen Löslichkeit von Sauerstoff in Mo zu tun, sodass sich dieser vor allem an den Korngrenzen anlagert und deren Kohäsionskräfte stark verringert [84]. Des Weiteren bildet sich  $\text{SiO}_2$  an den Korngrenzen, was diese ebenfalls schwächt [85]. Aus diesem Grund zeigen Mo-Si-B Legierungen keine Duktilität bei Raumtemperatur, auch wenn der intermetallische Phasenanteil sehr gering ist. Typische Spröd-Duktil-Übergangstemperaturen liegen zwischen  $950\text{ }^\circ\text{C}$  und  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [21, 51, 53]. Eine durch He-Rascherstarrung hergestellte Legierung der Zusammensetzung  $\text{Mo-6Si-8B}^1$  zeigt

---

<sup>1</sup>Alle Konzentrationsangaben in dieser Arbeit sind wenn nicht anders angegeben in  $\text{at.}\%$ .

sogar ab ungefähr 500 °C bereits Duktilität [17, 18]. In Abschnitt 2.2 wird diese Legierung und ihre Herstellung ausführlicher behandelt. Für rein intermetallische Mo-Si-B Legierungen liegt die Übergangstemperatur mit 1300 °C wesentlich höher [44]. Durch geeignete Legierungselemente wie beispielsweise Zr lässt sich dieser Übergang auf 850 °C bis 900 °C senken [51, 52], da der Sauerstoff in Form von ZrO<sub>2</sub> gebunden wird. Von Vorteil ist es dabei, wenn der Mo(Mk) als kontinuierliche Matrix vorliegt [21].

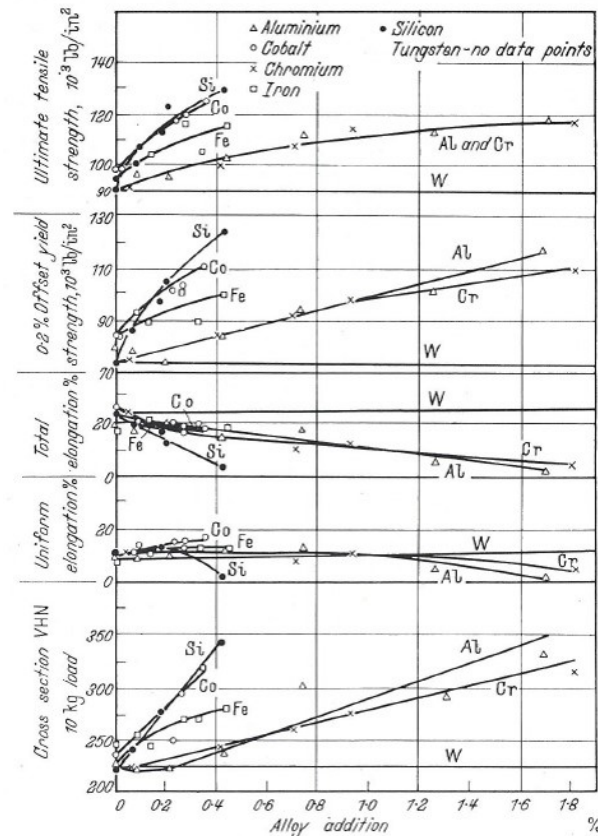


Abbildung 2.2: Einfluss von verschiedenen Elementen auf die mechanischen Eigenschaften des Mo(Mk) [81]

Der Einfluss der Phasenanteile und der Morphologie des Gefüges ist schematisch in Abbildung 2.3 gezeigt. Wie bereits beschrieben, ist ein hoher Volumenanteil an Mo(Mk) günstig für die Bruchzähigkeit, wirkt sich aber negativ auf die Oxidations- und Kriechbeständigkeit aus. Ein weiterer Einflussfaktor ist die Morphologie des Gefüges, also in welcher Form die verschiedenen Phasen vorliegen. Darauf soll im folgenden Kapitel näher eingegangen werden, da die Morphologie stark abhängig vom Herstellverfahren ist.

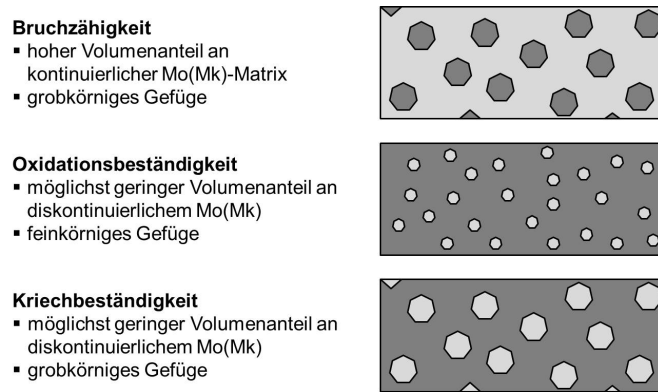


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Gefüges für die Optimierung an verschiedene Anforderungen (dargestellt ist der Mo(Mk) hell und die intermetallischen Phasen dunkel, modifiziert nach [43])

### 2.2 Der Einfluss des Herstellverfahrens

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, hängen wichtige Eigenschaften von Mo-Si-B Legierungen vom Volumen- oder Mengenanteil der unterschiedlichen Phasen ab. Hinzu kommt, dass die Morphologie des Gefüges hinsichtlich dieser Eigenschaften eine wichtige Rolle spielt. So ist es für die Bruchzähigkeit von Vorteil, ein kontinuierliches Netzwerk aus Mo(Mk) einzustellen, in dem die intermetallischen Gefügebestandteile eingebettet sind [17, 18, 53]. Entgegengesetzt verhält es sich mit der Kriech- und Oxidationsbeständigkeit. Hier ist eine kontinuierliche Matrix der intermetallischen Phasen positiv zu bewerten [43, 86]. Ein feinkörniges Gefüge hat eine hohe Oxidationsbeständigkeit zur Folge, während die Kriechbeständigkeit mit grobkörnigerem Gefüge besser wird [87, 88]. Entsprechende Gefüge lassen sich auf verschiedenen Wegen herstellen, die sich in zwei Gruppen nach schmelzmetallurgischer oder pulvermetallurgischer Route einteilen lassen. In jedem Fall wird durch diese Aufzählung deutlich, dass das einzustellende Eigenschaftsprofil hinsichtlich der Gefügemorphologie immer einen Kompromiss darstellen wird.

Schmelzmetallurgisch wurden Mo-Si-B Legierungen bereits mit Hilfe eines Lichtbogens erschmolzen [16, 19, 20, 43, 44, 48, 87, 89–101]. Es handelt sich hierbei um die gebräuchlichste Variante der Legierungsherstellung. Von einigen Autoren wurde das Plasma-Lichtbogenschmelzen sogar als zusätzlicher Prozessschritt für die Herstellung von Pulvern verwendet [41, 45, 102]. Des Weiteren zählt das Zonenschmelzen inzwischen zu einer gebräuchlichen Methode, gerichtet erstarrte Gefüge einzustellen [54, 55, 103–105]. Durch die Herstellung aus der Schmelze entsteht wegen der in Abschnitt 2.1 angesprochenen Schmelzpunktunterschiede in den meisten Fällen ein Gefüge, welches aus primär erstarrtem Mo(Mk) innerhalb einer kontinuierlichen intermetallischen Matrix besteht. Der Mo(Mk) liegt im gegossenen Zustand häufig dendritisch vor. Eine Legierung mit einem solchen

Gefüge zeigt wegen der sehr geringen Verformbarkeit der intermetallischen Phasen selbst bei hohen Temperaturen kaum Duktilität [101]. Durch die geringe Bruchzähigkeit kann es außerdem leicht zu instabilem Risswachstum kommen, was bei Belastung zu einem verfrühten Bauteilausfall führen kann [48, 49]. Ferner wurde von R. Sakidja und Co-Autoren [106] die sekundäre Ausscheidung von Mo(Mk) aus der Phase  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  bei zunehmender Abkühlung beobachtet. Die Autoren postulieren, dass sich aufgrund der Duktilität dieser Ausscheidungen die Schadenstoleranz zweiphasiger Mo(Mk) +  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  Legierungen erhöht. Weiterführende Untersuchungen zur Bestätigung dieser These wurden jedoch nicht durchgeführt.

Aber auch auf schmelzmetallurgischem Weg lassen sich Mo-Si-B Legierungen mit kontinuierlicher Mo(Mk)-Matrix herstellen. Durch den Rascherstarrungsprozess, bei dem D. M. Berczik Helium als Abkühlmedium für eine Legierung der Zusammensetzung Mo-6Si-8B verwendet hat, lässt sich ein übersättigter Mo(Mk) herstellen [17, 18]. Aus diesem scheidet sich während einer anschließenden Wärmebehandlung bei  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  die intermetallische Phase  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  aus. Aus kostentechnischen Gründen versuchten P. Jéhanno und Co-Autoren das Prozessgas He durch Ar zu ersetzen. Die benötigten hohen Abkühlraten konnten für die dreiphasige Mo-8,9Si-7,7B Legierung jedoch nicht erreicht werden [22].

Die Rascherstarrung mit Hilfe von He als Abkühlmedium zur Herstellung von Mo-Si-B Legierungen hat den Vorteil die in Abschnitt 2.1 bereits erwähnte niedrige Spröd-Duktil-Übergangstemperatur von ca.  $500\text{ }^\circ\text{C}$  zu gewährleisten. Schmelzmetallurgisch ist dies nicht möglich. Der Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass sie sehr kostenintensiv ist. Aus diesem Grund stellt die pulvermetallurgische Herstellung dieser Werkstoffgruppe eine kostengünstige Alternative dar. Hierbei können außerdem große Stückzahlen relativ endkonturnah hergestellt werden, was im Falle einer Markteinführung ein nicht zu unterschätzender Vorteil wäre. Um Mo-Si-B Legierungen aus Pulvern herzustellen, gibt es eine ganze Reihe von Möglichkeiten. Schon die Pulver selbst können in verschiedenen Ausgangsformen vorliegen, wie zum Beispiel aus gemischten [107], verdüsten Vorlegierungen [56, 57, 80, 108–110] oder mechanisch legierten Pulvern [21, 51, 53, 111, 112] und durch Sintern, Heißpressen oder reaktives Heißpressen weiterverarbeitet werden. Es lassen sich auch mit Hilfe der Pulvermetallurgie beide Varianten des Gefüges, also eine kontinuierliche Matrix aus Mo(Mk) oder aus intermetallischen Phasen, einstellen. T. G. Nieh und Co-Autoren [107] stellen eine intermetallische Matrix durch Heißpressen von elementarem Mo, Si und B für die Zusammensetzung Mo-9,4Si-13,8B ein. Um eine intermetallische Matrix zu vermeiden, bietet sich das mechanische Legieren an [21, 53]. Dieses wird der Konsolidierung des Pulvers als zusätzlicher Prozessschritt vorangestellt. Dabei wird durch den hohen Energieeintrag während des Mahlprozesses ein übersättigter Mo(Mk), ähnlich wie bei der Rascherstarrung durch D. M. Berczik [17, 18], erzeugt. Aus diesem scheiden sich dann während des nachfolgenden Sinterns inselartig die intermetallischen Phasen in der Legierung aus. In Abbildung

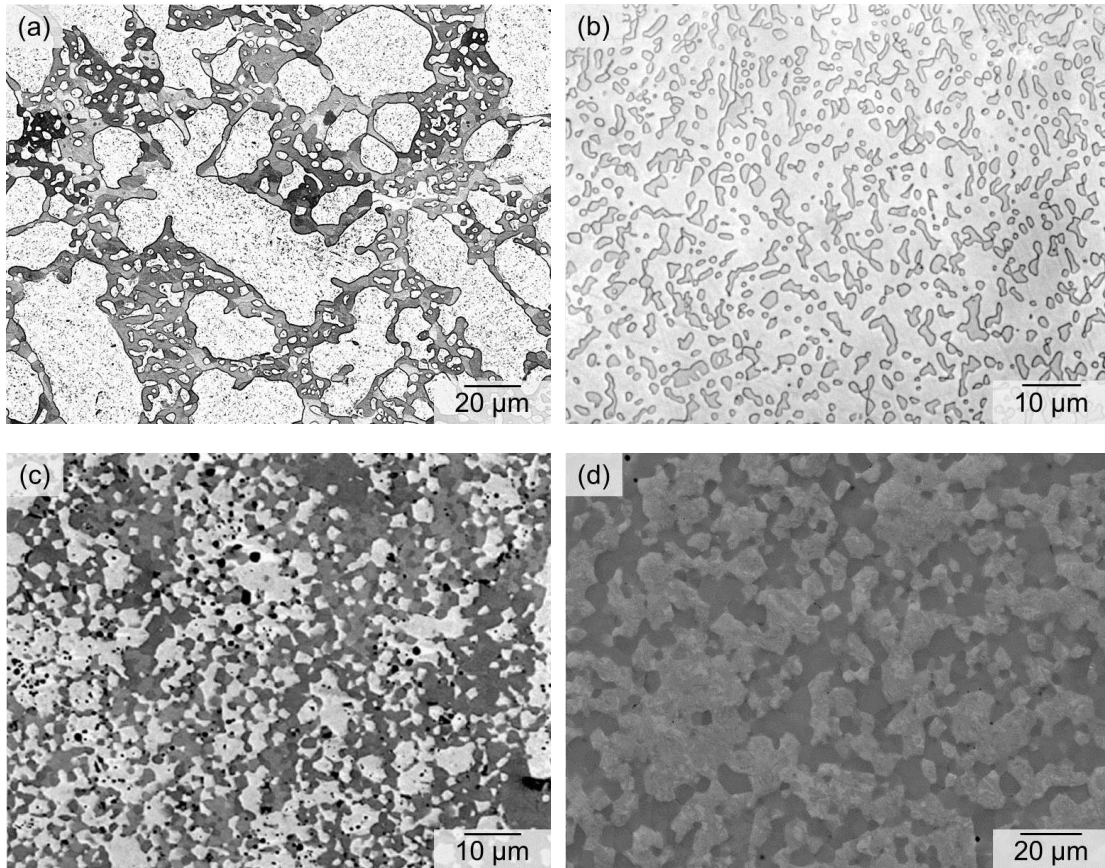


Abbildung 2.4: Vergleich des Gefüges unterschiedlich hergestellter Mo-Si-B Legierungen: (a) schmelzmetallurgisch hergestelltes Mo-9Si-8B nach einer Homogenisierung bei 1600 °C mit kontinuierlicher intermetallischer Matrix, (b) Mo-6Si-8B nach He-Rascherstarrung und anschließender Wärmebehandlung bei 1300 °C mit kontinuierlicher Mo(Mk)-Matrix [17, 18], (c) pulvermetallurgisch mit uniaxialem Heißpressen aus reinen Elementen hergestelltes Mo-9,4Si-13,8B [107] und (d) pulvermetallurgisch unter Verwendung mechanischen Legierens erzeugtes Mo-9Si-8B [53]

2.4 werden vergleichend schmelz- und pulvermetallurgisch hergestellte Gefüge in beiden Varianten gezeigt.

Ein wichtiger Einflussfaktor auf die Eigenschaften ist neben der Morphologie des Gefüges auch die Korngröße. Ist sie gering, erleichtert dies durch kurze Diffusionswege die Bildung einer passivierenden  $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  Oxidschicht [87]. Eine zu geringe Korngröße kann aber die Kriechbeständigkeit senken [113], weswegen beide Tendenzen gegeneinander abgewogen werden müssen. Die Korngröße kann besonders bei Verwendung der Pulvermetallurgie bereits im Herstellprozess beeinflusst werden. Entscheidend sind einerseits die Ausgangskorngrößen der Pulver und andererseits die zusätzlichen Prozessschritte. Durch mechanisches Legieren und anschließendes Sintern sind beispielsweise (bereits relativ geringe) Korngrößen zwischen



### 2.3 Legierungskonzepte zur Änderung der Phasengleichgewichte

1–2 µm möglich [114]. Wird statt des konventionellen Sinterprozesses mit FAST (Abkürzung für Field Assisted Sintering Technique) konsolidiert, können Legierungen mit noch kleineren Korngrößen von 450 nm hergestellt werden [115]. Aufgrund der bereits in Abschnitt 2.1 beschriebenen langsamen Diffusion selbst bei 1600 °C sind Mo-Si-B Legierungen daher ideal für die Anwendung bei hohen Temperaturen, da das Gefüge sehr stabil bleibt. Das hat allerdings den Nachteil, dass sich die Korngröße nach der Herstellung nicht mehr so einfach anpassen lässt. Durch eine Wärmebehandlung bei 1700 °C für 10 h kann die Korngröße beispielsweise von ca. 0,7 µm lediglich um eine Größenordnung auf ca. 6 µm erhöht werden [111]. Ferner macht die Verwendung unterschiedlicher Ausgangspulver es möglich die Korngröße des Mo(Mk) ohne zusätzliche Wärmebehandlung zu beeinflussen [47]. Die für die Anwendung notwendige Größenordnung des Gefüges muss daher bereits beim Herstellprozess berücksichtigt werden.

### 2.3 Legierungskonzepte zur Änderung der Phasengleichgewichte

Die Beeinflussung der mechanischen und oxidativen Eigenschaften von Mo-Si-B Legierungen ist nicht nur mit einer Anpassung der Zusammensetzung und der Morphologie des Gefüges möglich. Seit einiger Zeit verfolgen verschiedene Wissenschaftler die Idee, durch entsprechende Legierungselemente das Phasengleichgewicht zu beeinflussen und nach Möglichkeit die Phase  $\text{Mo}_3\text{Si}$  durch  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  zu substituieren. Die bisher gewonnenen Erkenntnisse zum Einfluss unterschiedlicher Elemente auf das Phasengleichgewicht im System Mo-Si-B sind in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt.

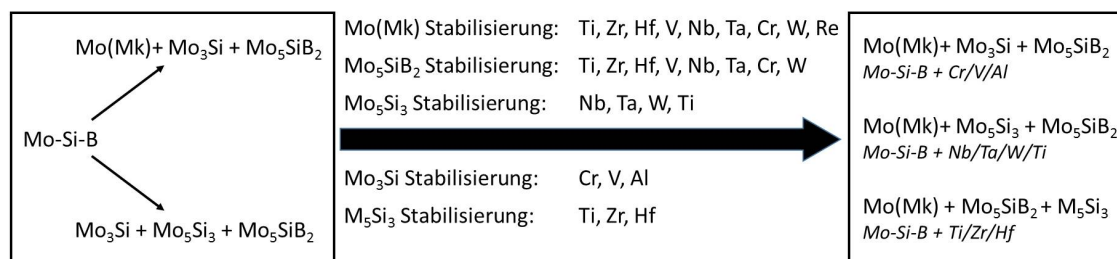


Abbildung 2.5: Schematische Übersicht über mögliche Legierungskonzepte für Mo-Si-B Legierungen (modifiziert nach [116] und mit Daten aus [25])

Ein großer Teil dieses Legierungskonzeptes beruht auf den Daten von R. Sakidja und Co-Autoren, die sowohl die Größe der einzelnen Atomspezies, als auch die Valenzelektronen je Atom (e/a-Verhältnis) und die Zustandsdichtefunktion (im engl. *density of states*) berücksichtigen [116]. Sie kamen zu dem Schluss, dass sich besonders W, Nb und Ta für die Stabilisierung des Phasengebiets  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  eignen. Durch Nb lässt sich dieses Phasengleichgewicht sogar als ternäres Eutektikum herstellen. Die dazu notwendige Zusammensetzung lautet Mo-32,2Nb-19,5Si-4,7B. Diese Ergebnisse werden hinsichtlich der

Phasenstabilisierung auch von anderen Autoren für Nb [41] beziehungsweise für Nb und W [117] bestätigt.

Eine weitere sehr umfassende Untersuchung existiert zum Einfluss von Ti auf die Phasenstabilität in Mo-Si-B Legierungen durch [25, 118–121]. Die Studie zeigt, dass auch Ti zur Stabilisierung der  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ -Phase beiträgt, auch wenn das resultierende Phasengebiet in Bezug auf den möglichen Ti-Konzentrationsbereich sehr schmal ist. Dabei stützen sich die Autoren neben der thermodynamischen Beschreibung des Systems Mo-Si-B-Ti, welches in Abschnitt 3.1.2 noch ausführlicher beschrieben wird, auch auf experimentelle Daten. Für die dabei untersuchten Legierungen Mo-18Si-9B beträgt der mögliche Ti-Gehalt 28,5 bis 32 at.%, für Mo-10Si-10B lässt sich das Phasengebiet nur bei 27,5 at.% einstellen und für die Legierung Mo-12,5Si-8,5B beträgt der Konzentrationsbereich ca. 27,5 bis 32 at.%. Gleichzeitig kann zusätzlich wie im Fall der Zusammensetzung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti die hexagonale Phase  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  auftreten, auch wenn sie nicht durch die thermodynamischen Berechnungen hervorgesagt wird [25].  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  besitzt den  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ -Strukturtyp. Sie wird von den Autoren zwar als metastabile Phase deklariert, jedoch konnte bisher nicht nachgewiesen werden, dass sie durch eine entsprechende Wärmebehandlung verschwindet.

In einer eigenen Untersuchung hat der Autor dieser Arbeit mit Kollegen den Einfluss von Ti auf die Phasenbildung in Mo-Si-B Legierungen charakterisiert [32]. Schwerpunkt waren die beiden Zusammensetzungen Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti und Mo-9Si-8B-29Ti. Trotz der selben Herstellungsbedingungen lässt sich in keiner der untersuchten Legierungen die Phase  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  nachweisen, was zumindest für die erste Legierung im Widerspruch zu den Ergebnissen von Y. Yang und Co-Autoren steht [25]. Daraus kann geschlossen werden, dass die Reproduzierbarkeit durch den engen Ti-Konzentrationsbereich, der zur Bildung des Phasengleichgewichts  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  führt, schwierig ist. Die Abbildung 2.6 veranschaulicht diesen Sachverhalt mit Hilfe der berechneten Phasenanteile bei 1600 °C für die Zusammensetzung Mo-12,5Si-8,5B mit steigendem Ti-Gehalt.<sup>2</sup> Diese Limitierung des Ti-Gehalts könnte auch der Grund sein, warum R. Sakidja und Co-Autoren in ihren experimentellen Untersuchungen keinen Hinweis auf dieses Phasengebiet fanden [122]. Vielmehr mussten sie durch die gewählten Legierungen Mo-20Si-10B-35Ti und Mo-20Si-10B-50Ti zu der Überzeugung gelangen, dass Ti ausschließlich die  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  Phase stabilisiert. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen von Y. Yang und Kollegen bezüglich höherer Ti-Gehalte überein [123].

An diesem Punkt stellt sich die Frage, welches Element für die Stabilisierung des Phasengleichgewichtes  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  am besten geeignet ist. Wird die Forderung nach möglichst leichten Werkstoffen zur Reduktion von Gewicht und Massenträgheit berücksichtigt, sind die Elemente Ta und W wegen ihrer höheren Dichten ( $\rho_W = 16,65 \text{ g/cm}^3$  bzw.  $\rho_{\text{Ta}} = 19,3 \text{ g/cm}^3$  [125]) von Nachteil, da sie in diesen Legierungen Mo substituieren

---

<sup>2</sup>Ti substituiert in dieser Art von Berechnung ausschließlich Mo.

### 2.3 Legierungskonzepte zur Änderung der Phasengleichgewichte

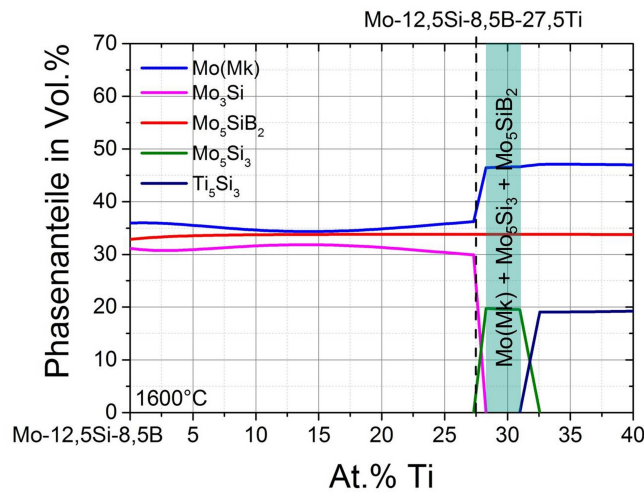


Abbildung 2.6: Mit Pandat [124] berechnete Phasenanteile der Legierung Mo-12,5Si-8,5B bei 1600 °C mit zunehmendem Ti-Gehalt (modifiziert nach [25])

müssen. Außerdem erhöht Wolfram die Kriechbeständigkeit von Mo-Si-B Legierungen nicht so effektiv wie beispielsweise Nb [47], was vor allem auf die Atomgrößenunterschiede und die damit einhergehende Mischkristallverfestigung zurückzuführen ist. Nb dagegen würde das Dichtekriterium erfüllen, da seine Dichte geringer ( $\rho_{Nb} = 8,57 \text{ g/cm}^3$  [125]) als die von Mo ist und dieses in einer möglichen Legierung substituieren würde. Eine solche Legierung wäre daher leichter und kriechbeständiger. Doch leider verschlechtert Nb die Oxidationsbeständigkeit durch die Bildung einer porösen und sauerstoffdurchlässigen Oxidschicht erheblich [41, 126], wie bereits in Kapitel 1 dargestellt wurde. Die Ti-haltige Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Phase dagegen besitzt durch die Bildung einer sehr dünnen Oxidschicht aus SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> mit SiO<sub>2</sub> als Matrixphase einen sehr guten Oxidationswiderstand [28]. Des Weiteren ist die Reduzierung der Dichte ( $\rho_{Ti} = 4,5 \text{ g/cm}^3$  [125]) bei Ti-Gehalten von ca. 27,5 At.% (entspricht ca. 19 Gew.% in Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti), die zur Bildung des Phasengleichgewichtes aus Mo(Mk) + Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> notwendig sind, nicht zu vernachlässigen. Die Dichte liegt für solche Legierungen bei ca. 7,8 g/cm<sup>3</sup> [32]. Um die bereits diskutierte Reproduzierbarkeit dieses Phasengebietes zu erhöhen, ist es notwendig zusätzliche Elemente zu identifizieren, die durch geringe Legierungsanteile Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> stabilisieren. Erst dadurch wird Ti zum vielversprechendsten Legierungselement, um das Phasengebiet Mo(Mk) + Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> einzustellen. Die Identifizierung weiterer Elemente, die Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> stabilisieren, ist daher ein Schwerpunkt dieser Arbeit und wird im Abschnitt 4.1 ausführlich untersucht.

## 2.4 Kriechverhalten von Mo-Si-B Legierungen

### 2.4.1 Grundlagen des Kriechens

Unter dem Begriff Kriechen wird im Allgemeinen die zeitabhängige Verformung eines Werkstoffs bei konstanter Temperatur und mechanischer Belastung verstanden [113]. Die Temperatur beträgt für Metalle dabei mehr als  $0,4$  bis  $0,5 T_m$ , wobei  $T_m$  die absolute Schmelztemperatur des Werkstoffs beschreibt. Für die anliegende mechanische Belastung reichen Spannungen unterhalb der bei quasistatischen Versuchen (Dehnrates  $10^{-3}$  oder  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) bestimmten Streckgrenze, um plastische Verformung zu verursachen.

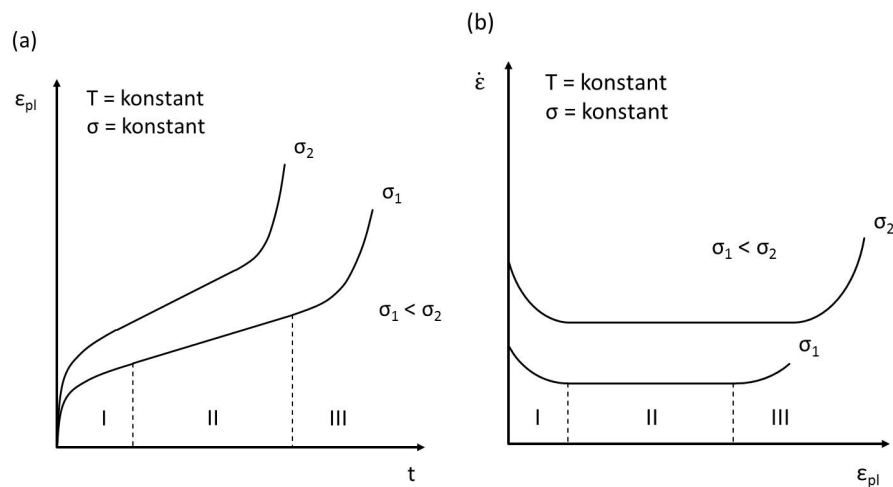


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung zweier Kriechkurven bei unterschiedlicher Spannung als (a) plastische Dehnung über Zeit und (b) Dehnrates über plastische Dehnung

In Abbildung 2.7 ist die plastische Dehnung bei konstanter Temperatur ( $> 0,5 T_m$ ) und Spannung jeweils in Abhängigkeit der Zeit und Dehnrates schematisch dargestellt. Die sich ergebenden Kurven können dabei klassisch in drei Bereiche unterteilt werden. Im Bereich I wird die Zunahme der plastischen Dehnung mit der Zeit geringer beziehungsweise die Dehnrates kleiner. Ursache ist die Verfestigung des Werkstoffes durch die anfangs stärker stattfindende Bildung neuer Versetzungen gegenüber der Auslöschung von Versetzungen. Dieser Vorgang wird auch *primäres Kriechen* genannt. Im Anschluss daran findet das *sekundäre Kriechen* im Bereich II statt, in dem es zu einem Gleichgewicht zwischen Versetzungsbildung und Auslöschung kommt. Daraus resultiert eine annähernd konstante Dehnrates. Nachdem erste Kriechschädigung auftritt, nimmt die nominelle Dehnrates im letzten Abschnitt durch die Verringerung des tragenden Querschnitts wieder zu und führt schließlich zum Bruch. Dieses Verhalten wird als *tertiäres Kriechen* bezeichnet.

Als Kenngröße für die Kriecheigenschaft wird die stationäre Kriechrate im Bereich des sekundären Kriechens heran gezogen. Eine höhere Spannung erzeugt im Werkstoff zwangsläufig eine größere Anzahl an Versetzungen. das führt in Folge zu der in Abbildung 2.7 dargestellten Erhöhung der Kriechraten. Es ist zu beachten, dass in Abbildung 2.7 Zugkriechkurven dargestellt sind, in dieser Arbeit jedoch das Kriechverhalten an Druckproben ermittelt wird. Beim Druckkriechen tritt anders als beim Zugkriechen das tertiäre Kriechen nicht auf. Der Bereich des stationären Kriechens, der für diese Arbeit wichtig ist, unterscheidet sich aber im Druckkriechen nicht von der Belastung in Zugrichtung [113].

Die stationäre Kriechrate hängt dabei über ein Potenzgesetz von der angelegten Spannung und exponentiell von der Temperatur ab:

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp\left(\frac{Q_C}{RT}\right) \quad (1)$$

- A: Materialkonstante
- n: Kriech- oder Spannungsexponent
- R: Allgemeine Gaskonstante
- $Q_C$ : Aktivierungsenergie für Kriechen

Dieser Zusammenhang wird als *power-law creep* (engl. für Potenzgesetz-Kriechen) oder Norton'sches-Kriechgesetz bezeichnet [127]. In vielen Fällen entspricht die Aktivierungsenergie für Kriechen in Metallen der Aktivierungsenergie für Selbstdiffusion  $Q_{SD}$ . Diffusionsprozesse spielen beim Kriechen eine entscheidende große Rolle, was die Abhängigkeit der Dehnrate von der Temperatur erklärt. Des Weiteren kann der Spannungsexponent auf den dominanten Kriechmechanismus hindeuten.

Es gibt in Abhängigkeit der Temperatur und der angelegten Spannung zwei verschiedene Kriechmechanismen die unterhalb der Fließgrenze eines Werkstoffes plastische Verformung bewirken, wie in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt ist. Dabei handelt es sich um das Versetzungs- und das Diffusionskriechen. Beide unterteilen sich jeweils in zwei weitere Bereiche, die den Ort der für die Verformung notwendigen Leerstellendiffusion berücksichtigen. Für das Versetzungskriechen bewegen sich die Leerstellen entweder entlang des Versetzungskerns oder durch das Volumen. Das Diffusionskriechen unterscheidet zwischen dem Coble-Kriechen, bei dem die Diffusion entlang der Korngrenzen erfolgt, und Nabarro-Herring-Kriechen [128–130], das bestimmt ist durch die Diffusion durch das Kornvolumen. Jeder der genannten Mechanismen ist für einen bestimmten Temperatur- und Spannungsbereich dominant und variiert für verschiedene Werkstoffe. Grundsätzlich liegen diese Bereiche aber in derselben Beziehung zueinander. An dieser Stelle soll eine kurze Beschreibung des Versetzungs- und Diffusionskriechens erfolgen.

Beim Versetzungskriechen ist es den Stufenversetzungen möglich, Leerstellen anzulagern oder auszusenden, um so die Gleitebene zu wechseln. Dieser Vorgang wird Klettern

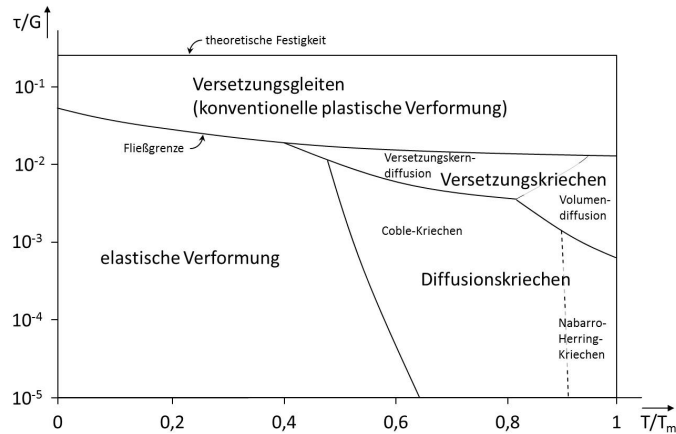


Abbildung 2.8: Darstellung der Verformungsmechanismen in Abhängigkeit von der Temperatur und der angelegten Schubspannung (schematisch nach [131])

genannt. Damit nimmt die Mobilität von Versetzungen zu. Die resultierende Dehnrates ist hierbei abhängig von der Leerstellenstromdichte zwischen kletternden Stufenversetzungen verschiedenen Vorzeichens. Da der Platzwechselfvorgang einer Leerstelle entlang eines Gitterbaufehlers, wie zum Beispiel einer Versetzungslinie, einfacher ist, ist die Versetzungskern-diffusion bei niedrigeren Temperaturen dominant. Mit zunehmender Temperatur wird die Diffusion von Leerstellen durch das ungestörte Volumen aber leichter, sodass dieser Mechanismus in den Vordergrund rückt. Zudem begünstigen höhere Spannungen das Versetzungskriechen, da es zu einer stärkeren Versetzungsbildung und somit zu einem kleineren Abstand zwischen den Versetzungen kommt. Das Versetzungskriechen ist in der Regel unabhängig von der Korngröße. Sie wird jedoch abhängig von dieser, wenn die mittlere Weglänge zwischen den Versetzungen größer wird als der Kornradius. Das führt dazu, dass Versetzungen nicht mehr überwiegend miteinander, sondern mit Korngrenzen interagieren. Beim Versetzungskriechen in reinen Metallen und Legierungen werden für den Spannungsexponenten oft Werte zwischen 3 und 5 beobachtet [132–134].

Beim Diffusionskriechen dagegen ist die Korngröße  $d$  ein wichtiger Einflussfaktor auf die resultierende Dehnrates. Für das Coble-Kriechen mit der Diffusion der Leerstellen entlang der Korngrenzen ergibt sich die Dehnrates in Abhängigkeit der Korngröße und der Diffusionskoeffizienten zu:

$$\dot{\epsilon} = A_C \frac{\sigma \Omega}{kT} \frac{\delta D_{KG}(T)}{d^3} \quad (2)$$

- $A_C$ : Materialkonstante
- $D_{KG}$ : Diffusionskoeffizient für Selbstdiffusion entlang der Korngrenze
- $\Omega$ : Volumen der Leerstelle
- $k$ : Boltzmann-Konstante
- $\delta$ : Korngrenzendicke

Die Gleichung für die Dehnrates des Nabarro-Herring-Kriechens, die im Fall der Diffusion von Leerstellen durch das Volumen gilt, lautet:

$$\dot{\epsilon} = A_{NH} \frac{\sigma \Omega}{kT} \frac{D_V(T)}{d^2} \quad (3)$$

$A_{NH}$ : Materialkonstante

$D_V$ : Diffusionskoeffizient für Selbstdiffusion durch das Volumen

Beim Coble-Kriechen ist die Dehnrates also proportional zu  $d^{-2}$  und beim Nabarro-Herring-Kriechen proportional zu  $d^{-3}$ . Die Verformung erfolgt hier über die Entstehung und Diffusion von Leerstellen an Korngrenzen senkrecht zur angelegten Normalspannung (Leerstellenquelle) zu Korngrenzen, die parallel zu dieser Normalspannung liegen (Leerstellensenke). Je mehr Korngrenzen und je höher die angelegte Spannung ist, desto mehr Leerstellen werden sich bilden. Der größer werdende Leerstellengradient zwischen Leerstellenquelle und Leerstellensenke sorgt für eine zunehmende resultierende Dehnrates. Durch den gleichzeitig stattfindenden Stofftransport in die entgegengesetzte Richtung findet eine stetige Änderung der ursprünglichen Kornform statt. Da sich dies über alle Körner akkumuliert, ist eine plastische Verformung messbar. Auch beim Diffusionskriechen gilt, dass die Leerstellenwanderung entlang der Korngrenzen, also entlang eines gestörten Gitters, schneller und daher bei niedrigeren Temperaturen dominant ist. Die Leerstellendiffusion findet bei höheren Temperaturen in Analogie zum Versetzungskriechen durch das Volumen statt. Des Weiteren beträgt der Spannungsexponent für Diffusionskriechen ideal 1, häufig werden Werte zwischen 1 und 2 beobachtet [135, 136].

Nicht in jedem Fall wird im sekundären Kriechbereich eine stationäre Kriechrate beobachtet, die über einen signifikanten Bereich an plastischer Verformung konstant ist. Dies lässt sich in der Regel an komplexen mehrphasigen Legierungen beobachten, bei denen das Gefüge während der Hochtemperaturbeanspruchung nicht stabil bleibt. Ein Beispiel liefert die Kriechkurve für die Legierung CMSX-4, eine Ni-Basissuperlegierung der zweiten Generation in Abbildung 2.9. Oft ist dies auf die Veränderung des Gefüges während der Verformung zurückzuführen, in diesem Fall durch das sogenannte *Rafting* der  $\gamma'$ -Ausscheidungen. Dabei handelt es sich um ein für Ni-Basissuperlegierungen typisches Phänomen, durch das die quaderförmigen  $\gamma'$ -Ausscheidungen während des Kriechens ihre Form ändern. Verantwortlich dafür ist die Fehlpassung der Gitterkonstanten zwischen  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Phase [137]. Das Auftreten einer minimalen Dehnrates lässt sich auch in einigen Mo-Si-B Legierungen beobachten [115]. Auch die stationäre Dehnrates kann im mathematischen Sinn als Minimum verstanden werden. Daher wird sie in der vorliegenden Arbeit für den Vergleich der Kriecheigenschaften unterschiedlicher Legierungen immer als minimale

Dehnrates bezeichnet, auch wenn es einen ausgeprägten Dehnungsanteil geben sollte.<sup>3</sup>

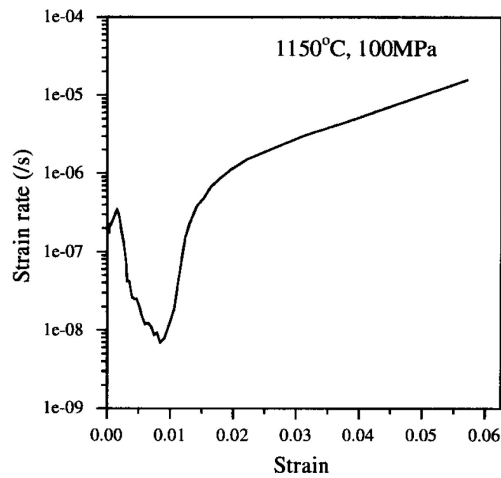


Abbildung 2.9: Abhängigkeit der Dehnrates von der Dehnung für die Legierung CMSX-4 bei 1150 °C und 100MPa [138]

### 2.4.2 Kenntnisstand zum Kriechen von Mo-Si-B Legierungen

Die sehr guten Kriecheigenschaften bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C von Mo-Si-B Legierungen sind einer der Gründe für ihr hohes Potential als zukünftige Triebwerkskomponenten [32, 43, 47, 54–56, 88, 111, 112, 115, 139–141]. Das Hauptaugenmerk bei der Untersuchung des Kriechverhaltens liegt dabei wiederum auf den Legierungen im Phasengebiet  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_3\text{Si} + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$ . Es existieren auch Untersuchungen zum Kriechverhalten der verschiedenen intermetallischen Phasen [30, 142], jedoch gilt der  $\text{Mo}(\text{Mk})$  als die für das Kriechverhalten kritischste Phase. In Abschnitt 2.1 wurde dieser Sachverhalt bereits ausführlicher beleuchtet. Je nach dem für welchen Temperaturbereich die Legierungen ausgelegt werden, kann aber die  $\text{Mo}_3\text{Si}$  Phase ebenfalls eine Rolle beim Kriechen spielen. Diese Phase wird als die schwächste der drei intermetallischen Phasen in der Mo-reichen Ecke des Systems Mo-Si-B identifiziert [30]. Bereits bei 1200 °C wird ihr eine deutliche Verformbarkeit gegenüber den Phasen  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  und  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  zugesprochen. Als Hinweis darauf dient den Autoren die wesentlich höhere Versetzungsaktivität. In wie weit dies Einfluss auf den Kriechwiderstand von Legierungen aus  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_3\text{Si} + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  hat, ist in der Literatur bisher noch nicht untersucht worden. Es wird dennoch von einigen Autoren geschlussfolgert, dass eine Legierung aus  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  einer solchen in puncto Kriechbeständigkeit überlegen sein muss [116].

In Abbildung 2.10 wird die minimale Dehnrates über der Spannung bei 1200 °C beispielhaft für verschiedene Mo-Si-B Legierungen mit der einkristallinen Ni-Basis-Superlegierung CMSX-

<sup>3</sup>Bei der experimentellen Untersuchung des Kriechverhaltens in Kapitel 5 wird darauf eingegangen, ob eine minimale oder stationäre Dehnrates in Ti-reichen Mo-Si-B Legierungen vorliegt.



4 verglichen. Da der Volumengehalt der festigkeitssteigernden  $\gamma'$ -Ausscheidungen bei dieser Temperatur in CMSX-4 schon deutlich abnimmt, ist auch deren Kriechbeständigkeit die geringste aller in Abb. 2.10 dargestellten Legierungen. Gleichzeitig zeigt diese Darstellung, dass pulvermetallurgisch hergestellte Legierungen (offene Symbole) in der Regel eine geringere Kriechbeständigkeit haben, als solche die schmelzmetallurgisch hergestellt wurden. Hauptsächlich liegt das an dem bereits in Abschnitt 2.2 beschriebenen feineren Gefüge durch die pulvermetallurgische Herstellung. Der aus der doppellogarithmischen Auftragung der minimalen Dehnrates über der Spannung (auch *Norton Plot* genannt) bestimmbare Spannungsexponent nimmt üblicherweise Werte zwischen 3 und 7 an.

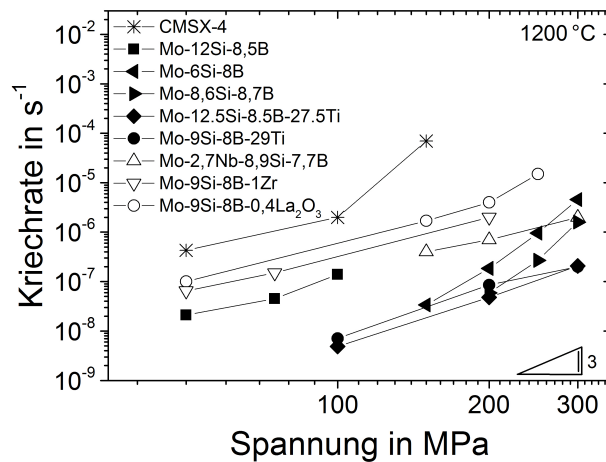


Abbildung 2.10: Abhängigkeit der Kriechrate von der Spannung für Mo-Si-B Legierungen im Vergleich zu einer einkristallinen Ni-Basis-Superlegierung CMSX-4 bei 1200 °C (volle Symbole schmelzmetallurgisch und offene Symbole pulvermetallurgisch hergestellt), Daten aus [32, 53, 56, 111, 112, 139]

Eine äußerst umfangreiche Studie zum Zugkriechverhalten von Mo-Si-B Legierungen wurde von P. Jain und K. S. Kumar durchgeführt [56]. Sie untersuchten sowohl den Mo(Mk) mit der Zusammensetzung Mo-3Si-1.3B, die zweiphasige Legierung Mo-6Si-8B bestehend aus Mo(Mk) und  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ , als auch die dreiphasige Legierung Mo-8,6Si-8,7B mit den Phasen Mo(Mk),  $\text{Mo}_3\text{Si}$  und  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ . Sie stellten fest, dass unterhalb von 1200 °C alle Proben nach geringer plastischer Verformung spröde brechen und der im Mo(Mk) gelöste Anteil an Si für die zwei- und dreiphasige Legierung höher als erwartet ausfällt. Damit steigt laut Auffassung der Autoren jedoch der Kriechwiderstand, der deutlich oberhalb von dem für die beiden Ni-Basis-Superlegierungen René80 (polykristalline Superlegierung) und 2GSX (Einkristalline Superlegierung der zweiten Generation) liegt. Der gefundene Spannungsexponent von  $n=7$  und die gute Beschreibbarkeit durch das Norton'sche-Kriechgesetz deuten auf einen auf Versetzungsklettern basierenden Kriechmechanismus hin. Dafür spricht auch

die ermittelte Aktivierungsenergie von  $Q = 360 \text{ kJ/mol}$ , was in guter Übereinstimmung zur Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion von rekristallisiertem Mo mit  $320\text{--}370 \text{ kJ/mol}$  [143] beziehungsweise  $405 \text{ kJ/mol}$  [131] liegt.

Die Aktivierungsenergie des Kriechens wurde auch von anderen Autoren bestimmt und liegt in den meisten Fällen zwischen  $360$  und  $450 \text{ kJ/mol}$  [47, 54, 57, 111, 144, 145]. Davon abweichend wurde eine Aktivierungsenergie von  $320 \text{ kJ/mol}$  für eine nah-eutektische und gerichtet erstarrte Mo-17,5Si-10B Legierung ermittelt [55]. Niedriger ist noch die Aktivierungsenergie von  $295 \text{ kJ/mol}$  die für die Legierung Mo-12Si-8,5B angegeben wird [47]. Andere Autoren fanden jedoch auch höhere Werte für die Aktivierungsenergie. So wurde beispielsweise  $740 \text{ kJ/mol}$  für die Zusammensetzung Mo-9,4Si-13,8B bestimmt [107]. Ebenfalls höhere Werte ließen sich bei der Untersuchung von Mo-9Si-8B mit  $560 \text{ kJ/mol}$  messen [115]. In Tabelle 2.2 ist eine detaillierte Übersicht der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Herstellparametern aufgeführt. Eine konsistente Erklärung für die Abweichung von den Werten für Mo-Selbstdiffusion wird allerdings in keiner dieser Arbeiten genannt. Zu beachten gilt aber, dass die Korrelation aus Aktivierungsenergie für Kriechen und Selbstdiffusion vor allem für einphasige Metalle beobachtet wird [113]. Mo-Si-B Legierungen sind hingegen mindestens zwei-, häufig dreiphasig. Einen eindeutigen Trend für eine Änderung der Aktivierungsenergie für Kriechen zwischen zwei- und dreiphasigen Legierungen scheint es jedoch nicht zu geben, wie Tabelle 2.2 zeigt. Es fällt aber auch auf, dass besonders pulvermetallurgisch hergestellte Legierungen höhere Aktivierungsenergien aufweisen. Ob die Herstellungsrouten einen direkten Einfluss auf diese hat ist bisher noch nicht Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung gewesen. Es lässt sich aber zeigen, dass die Aktivierungsenergie von  $477$  auf  $444 \text{ kJ/mol}$  für eine erst mechanisch legierte und mittels HIP (Abkürzung für Heißisostatisches Pressen) konsolidierte Legierung sinkt, wenn anschließend eine Wärmebehandlung bei  $1700 \text{ °C}$  für  $10 \text{ h}$  durchgeführt wird [111]. Auch im Fall der beschriebenen Legierung Mo-9Si-8B wurde das Ausgangspulver über mechanisches Legieren hergestellt, nach der Konsolidierung aber nicht wärmebehandelt [115]. Dies deutet darauf hin, dass sich der Mo(Mk), in dem die Verformung hauptsächlich stattfindet, durch die Wärmebehandlung weiter dem thermodynamischen Gleichgewicht nähert. Eine Auswirkung der Wärmebehandlung kann hier die Abnahme des zwangsgelösten Si sein [114], was eine Verringerung der Aktivierungsenergie zur Folge haben könnte. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass mit den zur Verfügung stehenden Literaturdaten keine eindeutige Korrelation zwischen  $Q_C$  und dem Phasengleichgewicht, der Prozessroute und den entsprechenden Phasenanteilen hergestellt werden kann.

Eine weitere Schlussfolgerung, die P. Jain und K. S. Kumar ziehen, ist die Unabhängigkeit der Kriecheigenschaften von der Belastungsrichtung [56]. Sie vergleichen ihre Resultate bei  $1200 \text{ °C}$  und  $1400 \text{ °C}$  in Zug- mit denen in Druckrichtung von A. P. Alur und Kollegen und finden eine gute Übereinstimmung für die zwei- und dreiphasige Legierung in Hinblick auf

Tabelle 2.2: Übersicht über die Aktivierungsenergie für Kriechen verschiedener Mo-Si-B Legierungen

Legierung	Phasen	Herstellung	$Q_C$ in kJ/mol	Quelle
Mo-3Si-1B	Mo(Mk)	SM	360	[56]
Mo-12Si-8,5B	Mo(Mk), Mo <sub>3</sub> Si, Mo <sub>5</sub> SiB <sub>2</sub>	SM	295	[47]
Mo-13,5Si-10,8B	Mo(Mk), Mo <sub>3</sub> Si, Mo <sub>5</sub> SiB <sub>2</sub>	SM	328	[47]
Mo-6-8B	Mo(Mk), Mo <sub>5</sub> SiB <sub>2</sub>	PM	415–445	[57]
Mo-16,8Si-8,4B	Mo(Mk), Mo <sub>3</sub> Si, Mo <sub>5</sub> SiB <sub>2</sub>	PM	327–376	[47]
Mo-9,4Si-13,8B	Mo(Mk), Mo <sub>3</sub> Si, Mo <sub>5</sub> SiB <sub>2</sub>	PM	740	[107]
Mo-2,7Nb-8,9Si-7,7B	Mo(Mk), Mo <sub>3</sub> Si, Mo <sub>5</sub> SiB <sub>2</sub>	PM	444–477	[111]
Mo-9Si-8B	Mo(Mk), Mo <sub>3</sub> Si, Mo <sub>5</sub> SiB <sub>2</sub>	PM	560	[115]
Mo-17Si-8B	Mo(Mk), Mo <sub>3</sub> Si, Mo <sub>5</sub> SiB <sub>2</sub>	DS	391	[54]
Mo-17,5Si-10B	Mo(Mk), Mo <sub>3</sub> Si, Mo <sub>5</sub> SiB <sub>2</sub>	DS	320	[55]

SM - Schmelzmetallurgie, PM - Pulvermetallurgie, DS - Gerichtete Erstarrung

den Spannungsexponent und die Dehnrates [57].

Der Phasenanteil von Mo(Mk) und die Morphologie, in welcher dieser vorliegt, hat einen bedeutenden Einfluss auf den Kriechwiderstand [47]. Für sinkende Mo(Mk)-Anteile von 42, 30 und 21 Vol.% nimmt der Widerstand gegen Kriechen zu. Und wie bereits in Abschnitt 2.2 diskutiert, fällt die Kriechbeständigkeit einer Legierung mit kontinuierlicher Mo(Mk)-Matrix gegenüber einer mit kontinuierlicher intermetallischer Matrix geringer aus. Des Weiteren wird beobachtet, dass der Spannungsexponent mit größeren Mo(Mk)-Körnern von 2,1 auf 2,8 ansteigt, während die Aktivierungsenergie von 376 auf 327 kJ/mol sinkt. In der gleichen Arbeit wird die Möglichkeit untersucht, den Kriechwiderstand mit der Zugabe von Nb und W zu erhöhen. Damit soll vor allem der Mo(Mk), welcher den geringsten Kriechwiderstand in Mo-Si-B Legierungen hat, durch Mischkristallhärtung kriechbeständiger werden [47]. Beide Elemente sind im festen Zustand komplett mit Mo mischbar.

Eine weitere Arbeit zur Bestimmung des Einflusses von Legierungselementen auf die Kriecheigenschaften stammt von C. Hochmuth und Kollegen zum Effekt von Zr in einer Mo-9Si-8B Legierung [115]. Sie untersuchten Zr-Gehalte bis zu 4 at.% und ermittelten die maximale Kriechbeständigkeit bei 2 at.% Zr. Die Ursache ist die anfängliche Unterdrückung der SiO<sub>2</sub>-Bildung durch die Bildung von ZrO<sub>2</sub>-Partikeln. Mit Zr-Gehalten oberhalb von 2 at.% bilden sich jedoch größere Mo- und Zr-reiche Partikel, die nicht mehr im gleichen Maße festigkeitssteigernd wirken und die Kriechbeständigkeit wieder verringern. Die Spannungsexponenten liegen für die getesteten Legierungen zwischen 2 und 4. Für die sehr

feinkörnigen Gefüge mit Korngrößen zwischen 0,45 und 0,8  $\mu\text{m}$  schließen die Autoren wegen der Gefügeänderungen durch die Verformung des Mo(Mk) nach dem Kriechen und der Versetzungsaktivität in diesem auf einen durch Versetzungsklettern basierten Kriechmechanismus. Gleichzeitig vermuten sie einen möglichen Anteil von Korngrenzgleiten für die plastisch wenig verformten intermetallischen Phasen.

Erste Untersuchungen zum Kriechverhalten von Ti-reichen Mo-Si-B Legierungen hat der Autor mit Kollegen an den bereits in Abschnitt 2.3 erwähnten Zusammensetzungen durchgeführt [32]. Diese Legierungen bestehen zwar nicht aus den Phasen Mo(Mk),  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  und  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ , zeigen aber einen sehr hohen Kriechwiderstand. Wie aus Abbildung 2.10 ersichtlich wird, ist die minimale Dehnrates für die Ti-haltige Zusammensetzung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti über eine Größenordnung niedriger als für eine vergleichbare Legierung ohne Ti. Dafür verantwortlich sind Ausscheidungsteilchen mit Durchmessern unter 200nm im Mo(Mk) und die daraus resultierende Verfestigung [140]. Der Beitrag durch die Mischkristallhärtung des im Mo(Mk) gelösten Ti kann dagegen vernachlässigt werden. Ferner zeigen der Autor und seine Kollegen, dass der Kriechwiderstand bei Temperaturen ab 1200 °C unabhängig vom Anteil des Mo(Mk) sein kann. Die beiden Zusammensetzungen Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti und Mo-9Si-8B-29Ti haben jeweils 38 Vol.% beziehungsweise 61 Vol.% Mo(Mk), besitzen bei 1200 °C jedoch die gleiche minimale Dehnrates für alle gemessenen Spannungen. Dies steht aber im Widerspruch zu den Ergebnissen von J. H. Schneibel, der einen Einfluss des Mo(Mk) Anteils feststellte [47]. Ursächlich dafür ist die beginnende Verformbarkeit der Phase  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , wie M. Meyer und Co-Autoren sie bei Druckkriechversuchen an intermetallischen Legierungen in diesem Temperaturbereich beobachteten [30]. Wird diese Phase für die plastische Verformung berücksichtigt, so sind die Anteile der an der Kriechverformung teilnehmenden Phasen für beide Ti-haltigen Mo-Si-B Legierungen nahezu gleich. Das erklärt auch dieselben minimalen Dehnrates der beiden Legierungen Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti und Mo-9Si-8B-29Ti [140]. An dieser Stelle kann zusammenfassend festgehalten werden, dass die bisher in der Literatur untersuchten Mo-Si-B Legierungen eine hohe Kriechbeständigkeit aufweisen. Ihr Vorteil gegenüber Ni-Basissuperlegierungen bei Temperaturen oberhalb von 1150 °C ist dabei vor allem auf die thermische Stabilität des Gefüges und der Phasenverteilung zurückzuführen. Hinzu kommen die intrinsisch höheren Kriechbeständigkeiten der einzelnen Phasen aufgrund der deutlich höheren Schmelzpunkte. Die Verformung beim Kriechen basiert überwiegend auf Versetzungsklettern, worauf die bisher ermittelten Spannungsexponenten und Aktivierungsenergien hindeuten. Um die Kriechbeständigkeit von Mo-Si-B Legierungen weiter zu erhöhen, ist die Festigkeitssteigerung des Mo(Mk) ein wichtiger Aspekt. Wie aber auch diskutiert wurde, könnte in Mo-Si-B-Ti Legierungen eine Modifikation des Phasengleichgewichts durch die Stabilisierung der  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  Phase im Austausch mit  $\text{Mo}_3\text{Si}$  zu einer höheren Kriechbeständigkeit führen. Eines der Ziele dieser Arbeit ist daher die Untersuchung des Kriechverhaltens von Legierungen im Phasengleichgewicht  $\text{Mo(Mk)} + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$ .

## 3 Angewandte Methoden

### 3.1 Simulation der Phasenbildung

#### 3.1.1 Grundlagen der CALPHAD-Methode

Bei der CALPHAD Methode (CALculated PHase Diagram) handelt es sich um eine computergestützte Berechnung von Phasengleichgewichten, die mit Hilfe von verfügbaren experimentellen und theoretischen Daten durchgeführt werden kann. Sie wurde 1970 von L. Kaufman das erste Mal in der Literatur beschrieben [146]. Dabei wird bei konstanter Temperatur, konstantem Druck und Anzahl der Komponenten beziehungsweise der Molaren Anteile das Minimum der freien Gibbs-Energie  $G$  bestimmt. Für die Modellbildung sind vier Schritte notwendig. Zuerst werden alle verfügbaren experimentellen Daten aus der Literatur gesammelt und kritisch ausgewertet. Der zweite Schritt besteht in der Festlegung der passenden thermodynamischen Modelle für die verschiedenen Phasen hinsichtlich ihrer Homogenitätsbereiche und Kristallstruktur. Diese Modelle werden drittens hinsichtlich der gesammelten Daten aus der Literatur optimiert und angepasst. Der letzte Schritt besteht aus dem Vergleich der damit berechneten Phasengleichgewichte mit den experimentellen Daten, um die Modelle zu validieren. Gibt es hier noch kritische Abweichungen, müssen die Modelle nochmals überdacht und gegebenenfalls durch zusätzliche Experimente verfeinert werden.

Die Beschreibung der Funktion der Gibbs-Energie wird ausgehend von den reinen Elementen auf die binären, ternären und höherkomponentigen Systeme übertragen. Da in vielen Systemen bei zusätzlichen Komponenten nur wenige bis keine neuen Phasen auftreten, sondern sich in bereits vorhandenen Phasen lösen, können diese Komponenten relativ einfach in die vorhandenen Modelle integriert werden [120].

Die heutzutage verwendeten Phasenmodelle basieren hauptsächlich auf Modelle für ungeordnete Mischkristallphasen, Modelle für stöchiometrische Phasen und Untergittermodelle für geordnete Phasen mit einer gewissen Ausdehnung des Homogenitätsbereichs oder einem Übergang zwischen geordnetem und ungeordnetem Zustand. Zur Berechnung dieser Modelle stehen verschiedene Softwarepakete, wie Pandat [124], Thermo-Calc [147], Winphad [148], Chemsage [149], Lukas programs [150] oder FactSage [151], zur Verfügung. In dieser Arbeit wird für die thermodynamischen Berechnungen der Phasengleichgewichte das Programm Pandat verwendet. Die dazugehörige Datenbank soll im nächsten Abschnitt beschrieben werden.<sup>4</sup>

---

<sup>4</sup>Das prinzipielle Vorgehen bei der Berechnung kann im Anhang nachgelesen werden. Dabei werden auch an Hand von Beispielen die Modelle der Pandat Software zur Bestimmung der Gibbs-Energie von Lösungen und mehr-komponentigen Verbindungen beschrieben.

### 3.1.2 Die thermodynamische Beschreibung des Mo-Si-B-Ti-(X) Systems

Die Grundlage der Datenbank, auf der die Kalkulation der Phasengleichgewichte beruht, wurde von Y. Yang und Co-Autoren entwickelt [25, 118–121, 123]. Dabei haben sie sich intensiv mit der thermodynamischen Beschreibung, als auch der experimentellen Validierung des Systems Mo-Si-B-Ti auseinandergesetzt. Die Funktionen der reinen Elemente wurden hierfür aus der SGTE Datenbank (Abkürzung für Scientific Group Thermodata Europe) für reine Elemente [152] übernommen und bilden die Grundlage der Modellbildung.

Darüber hinaus flossen die thermochemischen und -dynamischen Beschreibungen der binären Systeme Mo-Si, Mo-Ti, Si-Ti, B-Si, sowie Ti-B aus der Literatur mit ein [153–157]. Beim System Mo-B [158] wurden dagegen noch Veränderungen vorgenommen. Hier wurden die Phasen MoB<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub> und MoB<sub>4</sub> nach den experimentellen Daten von E. Rudy und Kollegen [159] als stöchiometrische Phasen Mo<sub>0,377</sub>B<sub>0,623</sub>, Mo<sub>0,317</sub>B<sub>0,683</sub> und Mo<sub>0,208</sub>B<sub>0,792</sub> modelliert. Die Übertragung auf ein höher geordnetes System ist bei solchen stöchiometrisch festgesetzten Phasen jedoch nicht möglich, wenn es in diesem System noch andere Phasen der gleichen Kristallstruktur gibt. An dieser Stelle ist beispielsweise die TiB<sub>2</sub> Phase zu nennen, die dieselbe Struktur wie MoB<sub>2</sub> aufweist und mit ihr im System Mo-B-Ti die gleiche Phase darstellt. Es muss also berücksichtigt werden, dass die Löslichkeit von Ti in MoB<sub>2</sub> mit abgebildet wird. Dafür haben Y. Yang und Y. A. Chang [123] ein Modell mit zwei Untergittern in der Form von (Mo, Ti)(B, Va)<sub>2</sub> verwendet.<sup>5</sup> Va repräsentiert hierbei Leerstellen, um ebenfalls den variablen Homogenitätsbereich abzubilden.

Neben der Anpassung des Mo-B Systems haben Y. Yang und Co-Autoren die ternären Systeme Mo-Si-B, Mo-Si-Ti, Mo-B-Ti und B-Si-Ti [118–120, 123] thermodynamisch beschrieben, um die Modellierung des Systems Mo-Si-B-Ti möglichst realitätsnah zu gestalten. Im System Mo-Si-B wurden bis auf die Schmelze und die Phasen Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> und Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> alle anderen thermodynamischen Beschreibungen aus den binären Systemen übernommen. Für die Schmelze wurde dafür ein Mischkristallmodell der Form (Mo, Si, B) gewählt. Eine Übersicht über die für diese Arbeit aus der Datenbank verwendeten Phasen ist in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Zur Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichte wurde die Software Pandat von CompuTherm LCC in der Version 8.2 aus 2014 verwendet. Die hierbei genutzte Datenbank ist eine kommerzialisierte Form der von Y. Yang und Co-Autoren [25, 118–121, 123] entwickelten Grundlagen, in der zudem weitere Legierungselemente implementiert wurden. Dies erfolgte durch Extrapolation der verwendeten Modelle. Deswegen besitzen die Legierungselemente einen empfohlenen Gültigkeitsbereich, da nicht alle ihre Einflüsse experimentell validiert sind. Tabelle 3.2 enthält die dazugehörige Übersicht über die

---

<sup>5</sup>Die Elemente innerhalb einer Klammer besetzen Plätze des gleichen Untergitters, sind also Substitutionsatome.

Gültigkeitsbereiche. Mit der verwendeten Pandat Software lassen sich binäre, ternäre und isoplethe Phasendiagramme, Liquidusprojektionen und Erstarrungssimulationen erstellen. Letztere lassen sich entweder nach dem Hebelgesetz für Gleichgewichtszustände oder nach der Scheil-Gleichung, bei der die durch die Erstarrung auftretenden Konzentrationsänderungen der Phasen berücksichtigt werden, berechnen. Dabei wird vorausgesetzt, dass (i) die Legierungselemente in der Schmelze homogen verteilt sind, (ii) ein lokales Gleichgewicht zwischen Festkörper und Schmelze an der Erstarrungsfront vorliegt und (iii) keine Diffusion im erstarrtem Festkörper mehr auftritt. Ferner können aus den Phasendiagrammen die Phasenzusammensetzungen und -anteile bei jeder beliebigen Temperatur ausgegeben werden.

Tabelle 3.1: Übersicht über die relevanten Phasen und die verwendeten thermodynamischen Beschreibungen im System Mo-Si-B-Ti nach [118] und wie sie in Pandat für das System Mo-Si-B-Ti-X (X = Al, Cr, Fe, Hf, Mn, O, Re, Zr) verwendet werden

Phase	Thermodynamisches Modell nach [118]	Thermodynamisches Modell in Pandat	Pearson Symbol	Phasenbeschreibung
Schmelze	(B, Mo, Si, Ti)	(B, Mo, Si, Ti), X	-	Flüssige Lösung
Mo(Mk)	(Mo, Ti, Si)(B, Va) <sub>3</sub>	(Mo, Ti, Si, X)(B, Va) <sub>3</sub>	cI2	Mischkristall basierend auf Mo und $\beta$ -Ti
Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	(Mo, Ti, Si) <sub>5</sub> (Mo, Si) <sub>3</sub>	(Mo, Ti, Si, X) <sub>5</sub> (B, Mo, Si, X) <sub>3</sub>	tI32	Mischkristall erweitert aus Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
Mo <sub>5</sub> SiB <sub>2</sub>	(Mo, Ti) <sub>5</sub> SiB <sub>2</sub>	(Mo, Ti) <sub>5</sub> (B, Si)B <sub>2</sub>	tI32	Quaternäre Verbindung
Mo <sub>3</sub> Si	(Mo, Ti) <sub>3</sub> Si	(Mo, Ti, X) <sub>3</sub> (Si, X)	cP6	Mischkristall erweitert aus Mo <sub>3</sub> Si
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	(Mo, Ti) <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	(Mo, Ti, X) <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	hP16	Mischkristall erweitert aus Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
TiB/TiSi	TiB/TiSi	(Mo, Ti, X)(B, Si)	oP8	Binäre Verbindung
Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	hP9	Ternäre Verbindung
FeTi	-	(X, Mo, Si, Ti)(Ti, Mo, Si, X, Va)	cP2	Binäre Verbindung

Tabelle 3.2: Empfohlener Bereich der Legierungsanteile der verschiedenen Elemente aus der PanMolybdenum Datenbank

Element	Bereich der Legierungsanteile in At.%
Mo	50–100
Si, Ti	0–30
B, Cr	0–20
Al, Hf, Mn, Re	0–10
Fe, O, Zr	0–5

## 3.2 Experimentelle Grundlagen

### 3.2.1 Legierungsherstellung

Die Herstellung unterschiedlicher Legierungen erfolgte für diese Arbeit mit Hilfe eines Lichtbogenofens des Typs AM/0.5 (Firma Edmund Bühler GmbH) auf schmelzmetallurgischem Weg. Als Ausgangsmaterialien dienten die Elemente mit der in Klammern angegebenen Reinheit in At.% Mo (99,9+), Si (99,9999), B (99), Ti (99,8) und Fe (99,9). Der Aufschmelzprozess in einem wassergekühlten Cu-Tiegel wurde mit einer Wolframelektrode unter Ar bei einem Druck von 600 hPa nach dem vorangegangenen Aufschmelzen eines Zr-Getters durchgeführt. Um die Homogenität der Schmelze zu gewährleisten, wurden die so hergestellten Proben nach der Erstarrung gewendet und erneut aufgeschmolzen. Dieser Vorgang wurde mindestens fünfmal wiederholt. Die so erzeugten Legierungen lagen nach der Herstellung durch die rasche Abkühlung im wassergekühlten Kupfertiegel im thermodynamischen Nichtgleichgewicht vor. In der Regel betrug das Gewicht der so erzeugten Proben 40 bis 60 g mit Abweichung von unter 1 % von der nominellen Zusammensetzung und hatte aufgrund der Tiegelform eine ellipsoide Gestalt.

### 3.2.2 Probenherstellung

Aus den so gewonnenen Legierungen wurden anschließend Proben für die Wärmebehandlung, für die Gefügeuntersuchung, für die chemische Analyse und zur Untersuchung des Kriechverhaltens hergestellt. Die Proben für die Gefügeuntersuchung, für die chemische Analyse als auch für die Wärmebehandlung wurden mit Hilfe einer Diamantdrahtsäge vom Typ 6234 (Firma Well) aus den Ausgangsproben herausgetrennt. Bei den Kriechproben erfolgte die Herstellung über Funkenerosion. Die Geometrie der Druckproben betrug  $5 \cdot 3 \cdot 3 \text{ mm}^3$ .



### 3.2.3 Chemische Analyse

Um das Verdampfen der leichteren und niedrigschmelzenderen Elemente, wie Si, B oder Ti bei der schmelzmetallurgischen Herstellung zu bewerten, wurden ausgewählte Legierungen mit Hilfe der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) untersucht. Es erfolgte jeweils eine Dreifachbestimmung der Elemente Mo, Si, B, Ti und Fe an einem OPTIMA 4300DV (Firma Perkin-Elmer). Da Verunreinigungen durch N, O und C Einfluss auf die Eigenschaften oder die Phasenbildung (zum Beispiel durch die Bildung von TiC) haben können, wurden diese Elemente ebenfalls quantitativ analysiert. Für N und O erfolgte die Bestimmung dabei durch die Trägergasheißextraktion an einem TC600 (Firma Leco), C wurde durch die Verbrennungsanalyse an einem CS600 (Firma Leco) ermittelt.<sup>6</sup>

### 3.2.4 Wärmebehandlung

Durch die schnelle Abkühlung der Proben in dem wassergekühlten Kupfertiegel sind Seigerungen und die Bildung von metastabilen Phasen, wie  $Ti_5Si_3$  bei der Erstarrung aus der Schmelze zu erwarten. Aus diesem Grund wurden Wärmebehandlungen bei Temperaturen zwischen 1300 °C und 1700 °C für bis zu 150 h durchgeführt, um das Gefüge zu homogenisieren. Diese fanden größtenteils in einer strömenden Argon-Atmosphäre (Reinheit 99,998 At.%) in einem HTRH 70-600/18 Rohrofen der Firma Gero<sup>7</sup> statt. Die durch den im Argon vorhandenen Restsauerstoff, sowie dem aus den verwendeten  $Al_2O_3$ -Tiegeln ausgasenden Sauerstoff teilweise oxidierten Randschichten wurden vor den anschließenden Untersuchungen entfernt. Hier trat durch die hauptsächliche Bildung von  $TiO_2$  eine Verarmung der oberflächennahen Bereiche an Ti auf.

### 3.2.5 Röntgendiffraktometrie

In kristallinen Festkörpern kann die Streuung von Röntgenstrahlung zu konstruktiver Interferenz nach der Bragg-Gleichung führen:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\Theta \quad (4)$$

- $n_B$ : Beugungsordnung
- $\lambda$ : Eingestrahlte Wellenlänge
- $d_{hkl}$ : Abstand der Netzebenenschar mit Millerschen Indizes
- $\Theta$ : Glanzwinkel zwischen Röntgenstrahl und Netzebene

<sup>6</sup>Die chemische Analyse erfolgte am Institut für Angewandte Materialien im Teilinstitut Angewandte Werkstoffphysik in der Gruppe Chemische Analytik des Karlsruher Instituts für Technologie.

<sup>7</sup>Inzwischen Carbolite Gero.

Durch den für jeden Netzebenenabstand einer Phase charakteristischen Glanzwinkel kann eine Zuordnung der jeweiligen Phase stattfinden. Es ist auf diesem Wege möglich, die Phasen in einer entsprechenden Probe zu identifizieren. Die Messung der Röntgendiffraktogramme erfolgte an einem D2 Phaser (Firma Bruker).

#### 3.2.6 Gefügeuntersuchung

##### Probenpräparation

Für die Präparation von metallografischen Schliffen wurden die Proben an einer SimpliMet 1000 Warmeinbettpresse (Firma Buehler) in Duroplast schwarz eingebettet. Anschließend fand die mechanische Präparation durch Schleifen und Polieren ausgehend von der größten Körnung (P 320) an einer AutoMet 300 (Firma Buehler) statt. Der finale Polierschritt wird dabei mit einer Oxid Poliersuspension (OPS) durchgeführt, wobei die Suspension durch den basischen Charakter (pH-Wert von 9,8) einen zusätzlichen chemischen Abtragungseffekt hat. Dadurch können Verformungsschichten, die durch das mechanische Schleifen und Polieren eingebracht wurden, wieder entfernt werden. Die Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden in Form von Folien erst mechanisch auf 100 bis 150  $\mu\text{m}$  geschliffen, sowie poliert und anschließend elektrolytisch gedünnt. Der Rand des durch die elektrolytische Dünnung entstandenen Lochs war dünn genug, um TEM an den Proben durchzuführen. Eine genaue Übersicht über die einzelnen Präparationsschritte in Verbindung mit den nachfolgenden Untersuchungsmethoden ist in Tabelle 3.3 aufgeführt.

##### Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie erlaubt durch die Verwendung von Elektronen, die eine deutlich kleinere Wellenlänge als das sichtbare Licht besitzen, eine höhere Ortsauflösung als die Lichtmikroskopie. Prinzipiell lassen sich zwei operative Untersuchungsmethoden unterscheiden. Die Oberfläche der Probe kann mit dem Elektronenstrahl gerastert und die Reaktion nach dem Auftreffen der Elektronen oberhalb der Probe durch einen entsprechenden Detektor verarbeitet werden. Dies nennt sich Rasterelektronenmikroskopie (REM) und ermöglicht je nach Art der ausgelösten Elektronen und dem verwendeten Detektor die Gewinnung unterschiedlicher Informationen aus der Probenoberfläche. Durch die ausgelösten Sekundärelektronen (SE) kann ein topographischer Kontrast an der Oberfläche detektiert werden. Werden die Rückstreuelektronen (BSE) detektiert, ist es möglich, über einen Ordnungszahlenkontrast unterschiedliche chemische Zusammensetzungen darzustellen. Ferner können Informationen durch die Verwendung eines Detektors für die Rückstreuelektronenbeugung (EBSD) gewonnen werden. Dies erlaubt unter anderem die Identifikation der Kristallstruktur und der lokalen Orientierung an der Probenoberfläche. Eine ausführliche Beschreibung der möglichen Untersuchungsmethoden kann der Literatur entnommen werden [160, 161]. In dieser Arbeit wurde die REM an einem Leo EVO 50 mit

Wolframkathode und die EBSD Messungen an einer Auriga 60<sup>8</sup> mit Feldemissionskathode (jeweils Firma Zeiss) durchgeführt.

Tabelle 3.3: Übersicht über die Präparationsschritte in Zusammenhang mit den Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung des Gefüges

Präparationsschritt	Parameter	Untersuchungsmethode
Einbetten	Warmeinbetten in Duroplast schwarz, 290 bar bei 180 °C	-
Schleifen	Körnung 320/600/1200/2500, 180 rpm mit 60 rpm gegenläufigem Probenhalter, 15 N Anpresskraft, 5 min	-
Polieren	Mol B (3 µm) und NAP B (1 µm) Diamantpoliersuspension, 180 rpm mit 60 rpm gegenläufigem Probenhalter, 15 N Anpresskraft, 5 min	-
Chemisch-mechanisches Polieren	OP-S, 180 rpm mit 60 rpm gegenläufigem Probenhalter, 15 N Anpresskraft, 15 min	Elektronenmikroskopie, Elektronenstrahlmikroanalyse
Elektrolytisches Dünnen	Lösung aus 87 % Methanol und 13 % Schwefelsäure, -35 °C, 30 V	Transmissionselektronenmikroskopie

Eine andere Möglichkeit der Informationsgewinnung ist die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Dabei durchstrahlt der Elektronenstrahl die Probe, die durch die kurze Weglänge von Elektronen im Festkörper ( $< 100$  nm) sehr dünn sein muss. Die Elektronen werden schon durch geringe Änderungen der Kristallstruktur unterschiedlich gebeugt. Ist die Blende zentral positioniert und lässt nur die Beugungsanteile mit kleinen Streuwinkeln passieren, wird von einer Hellfeldabbildung gesprochen. Ist die Blende dagegen auf einen bestimmten Beugungsanteil eingestellt, werden nur die diesen Beugungsanteil verursachenden Objekte hell dargestellt. Dann handelt es sich um eine Dunkelfeldabbildung. Eine nähere Beschreibung der TEM findet sich in der Literatur [162]. In dieser Arbeit wurden die Untersuchungen durch Scanning TEM und mit Hell- beziehungsweise Dunkelfeldkontrast durchgeführt. Hierbei wurde auf ein TEM des Typs Libra200FE<sup>9</sup> (Firma Zeiss) und eines

<sup>8</sup>Das Gerät wird durch die Karlsruhe Nano Micro Facility des Karlsruher Instituts für Technologie zur Verfügung gestellt. Die Messungen wurden von Dr.-Ing. Alexander Kauffmann durchgeführt.

<sup>9</sup>Das Gerät wurde durch den Lehrstuhl Metallische Werkstoffe der Universität Bayreuth zur Verfügung gestellt. Die Messungen wurden von Dr.-Ing. Christian Hochmuth durchgeführt.

Talos F200X<sup>10</sup> (Firma FEI) zurückgegriffen.

Um die Verteilung der einzelnen Elemente innerhalb der verschiedenen Phasen zu analysieren, fand an ausgewählten Legierungen eine Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) statt. Dies geschah an einer JXA 8530-F Mikrosonde mit Feldemissionskathode<sup>11</sup> (Firma JEOL), wobei das Prinzip der wellenlängendispersiven Analyse (WDS) zum Tragen kam. Auf diese Weise lassen sich auch leichte Elemente wie Bor mit hoher Genauigkeit quantifizieren, indem die Detektoren durch entsprechende Standards vorher kalibriert werden. Trotz der Überlagerung des Mo  $M_{\gamma}$ -Peak mit dem  $K_{\alpha}$ -Peak von Bor, ließen sich beide Peaks mit Hilfe einer in der Auswertesoftware implementierten Fit-Funktion trennen. Für die Phasen Mo(Mk), Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> und Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> wurde der B-Gehalt dennoch als null angenommen.

#### Quantitative Gefügeanalyse

Das Gefüge der untersuchten Legierungen wurde einerseits hinsichtlich der Phasenverteilung und andererseits in Bezug auf die Phasengrenzflächendichte ausgewertet. Hierzu dienten in beiden Fällen REM-Aufnahmen im BSE-Modus.

Für die Phasenverteilung wurden die Bilder mit Hilfe der Software ImageJ [163] ausgewertet. Dazu wurde die Grauwertverteilung der unterschiedlichen Phasen genutzt, um den Flächenanteil zu messen. Die Stereologie erlaubt es, dass diese den Volumenanteilen der einzelnen Phasen entsprechen. Dies gilt für isometrische Gefüge [164, 165]. Die Lage des Schliffes in der Probe spielt bei der Anwendung der Auswertemethode keine Rolle. Für die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen ist die Bedingung erfüllt. Bei der Auswertung der Phasenanteile ist es darüber hinaus von Bedeutung, dass die verschiedenen Phasen im Histogramm voneinander getrennt werden können. In Abbildung 3.1 ist beispielhaft eine für die Auswertung geeignete BSE-Aufnahme mit dem dazugehörigen Histogramm dargestellt.

Für die untersuchten Legierungen in dieser Arbeit kann die Korngröße nicht als weiterer das Gefüge beschreibender Parameter verwendet werden, da die verschiedenen Phasen als Kolonien vorliegen und somit die Phasengrenzen nicht berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wurde für die Charakterisierung der Größenordnung die Phasengrenzflächendichte als spezifische Grenzfläche verwendet. Sie lässt sich ähnlich der Korngröße durch das Linienschnittverfahren nach DIN EN ISO 643 bestimmen [166]. Aus einer willkürlich über die Gefügebilder gelegten Gerade lässt sich die Anzahl  $\bar{N}$  der Schnittpunkte mit den Phasengrenzen und die Länge L der Geradensegmente ermitteln. Die Phasengrenzflächendichte P kann dann wie folgt berechnet werden:

---

<sup>10</sup>Das Gerät wurde durch den Lehrstuhl Materialkunde und Werkstoffprüfung der Universität Siegen zur Verfügung gestellt. Die Messungen wurden von Anton Kolyshkin durchgeführt.

<sup>11</sup>Das Gerät wurde durch das Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) des Karlsruher Instituts für Technologie zur Verfügung gestellt. Die Messungen wurden von Uta Gerhards durchgeführt.

$$P = 2 \frac{\bar{N}}{L} \quad (5)$$

Der Faktor 2 ergibt sich aus der geometrischen Beziehung zwischen dem Grundparameter und der analysierten Dimension [165]. Die Einheit von P ist  $\mu\text{m}^{-1}$  und kennzeichnet das Verhältnis von Fläche zu Volumen.

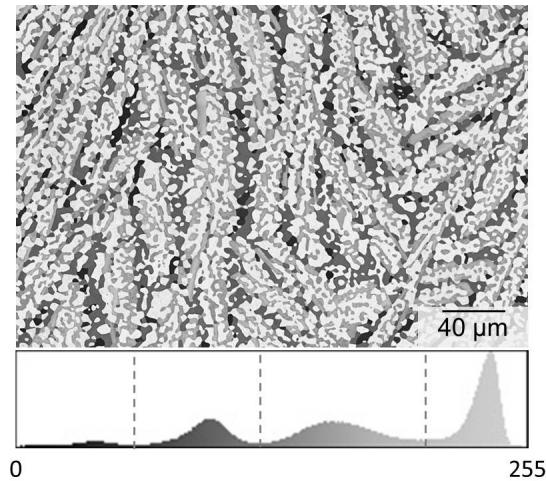


Abbildung 3.1: Beispiel für eine BSE-Aufnahme mit entsprechendem Histogramm zur Grauwertanalyse der Phasenanteile, der Wert null bezieht sich auf schwarz und 255 auf weiß der jeweiligen Gefügebilder, die Fläche der jeweiligen Peaks in Bezug auf die Gesamtfläche aller Peaks wird dem Volumenanteil der entsprechenden Phase zugeordnet

### 3.2.7 Dichtemessung

Die Dichte der Legierungen wurde mit Hilfe des Archimedischen Prinzips bestimmt. Dazu wurden die Proben fünfmal an Luft beziehungsweise in Wasser eingetaucht gewogen und die Dichte wie folgt berechnet:

$$\rho_{Probe} = \frac{\rho_W \cdot m_L}{m_L - m_W} \quad (6)$$

- $\rho_W$ : Dichte von Wasser
- $m_L$ : Masse der Probe an Luft
- $m_W$ : Masse der Probe im Wasser

### 3.2.8 Druckkriechversuche

Zur Ermittlung des Kriechverhaltens wurden Druckkriechversuche an einem elektromechanischen Prüfrahmen der Firma Zwick mit einem im Laststrang eingebauten Vakuumstrahlungssofen von Maytec durchgeführt. Das Aufheizen der Probe erfolgte indirekt mit

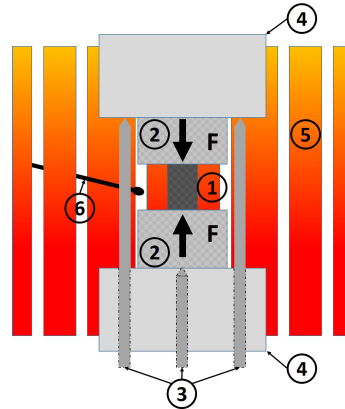


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des Prüfstandes für Druckkriechen mit 1) der Probe zwischen 2) den SiC-Druckstempeln, 3) den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Taststäben des Dehnungsaufnehmers, 4) den Belastungsplatten, 5) den Heizelementen und 6) dem Thermoelement zur Messung der Temperatur an der Probe

Hilfe von Mo-Heizelementen, wobei die Temperatur von drei vertikal angeordneten Thermoelementen vom Typ S gemessen wurde. Um die Reibung zwischen den Probenstirnseiten und den Druckstempeln aus SiC zu minimieren, wurde eine dünne Schicht BN auf die Probenstirnflächen aufgebracht. Wie in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt ist, ergibt sich die gemessene Dehnung aus der Wege-Differenz zwischen der oberen Belastungsplatte und dem unteren Druckstempel. Diese wird induktiv außerhalb der heißen Zone als Differenz des mittleren Taststabs gegenüber den beiden äußeren und auf einer Wippe gelagerten Taststäben gemessen.

Es wurden Versuche bei Temperaturen von 1100 °C bis 1300 °C für Spannungen zwischen 50 und 300 MPa durchgeführt. Dabei erfolgten alle Versuche unter Aufbringung der konstanten wahren Spannung  $\sigma_w$ :

$$\sigma_w = \sigma_t(1 + \epsilon_t) \quad (7)$$

$\sigma_t$ : Technische Spannung

$\epsilon_t$ : Technische Dehnung

Dabei werden die technische Spannung und Dehnung wie folgt bestimmt:

$$\sigma_t = \frac{F}{A_0} \quad (8)$$

$$\epsilon_t = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (9)$$

F: Kraft

$A_0$ : Ausgangsquerschnitt der Probe

l: Probenlänge der verformten Probe

$l_0$ : Ausgangslänge der Probe

Das Aufbringen der wahren Spannung erfolgte durch die iterative Überwachung der technischen Werte und der kontinuierlichen Anpassung der Prüfkraft. Des Weiteren wurde die wahre Dehnung  $\epsilon_w$  bestimmt zu:

$$\epsilon_w = \ln(1 + \epsilon_t) \quad (10)$$

## 4 Phasenbildung und Gefüge

Ein wichtiger Aspekt des Systems Mo-Si-B-Ti ist die Stabilisierung des Phasengleichgewichts  $\text{Mo(Mk)} + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$ . Durch die Substitution von  $\text{Mo}_3\text{Si}$  durch  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  ist zu erwarten, dass sich die Oxidationsbeständigkeit verbessert, da  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  durch die Hinzugabe von Ti ein deutlich besseres Oxidationsverhalten zeigt, als  $\text{Mo}_3\text{Si}$  [28, 86]. In Kapitel 2.3 wurde auf die Reproduzierbarkeit dieses Phasengebiets bereits eingegangen. Den Berechnungen und der experimentellen Validierung in der Literatur folgend ist dieses Phasengleichgewicht limitiert durch einen sehr engen Ti-Konzentrationsbereich [25, 32]. In Abbildung 4.1 ist ein isothermer Schnitt der Mo- und Ti-reichen Ecke des Mo-Ti-B Phasendiagramms mit einem konstanten Si-Gehalt von 12,5 at.% für 1600 °C grafisch dargestellt.

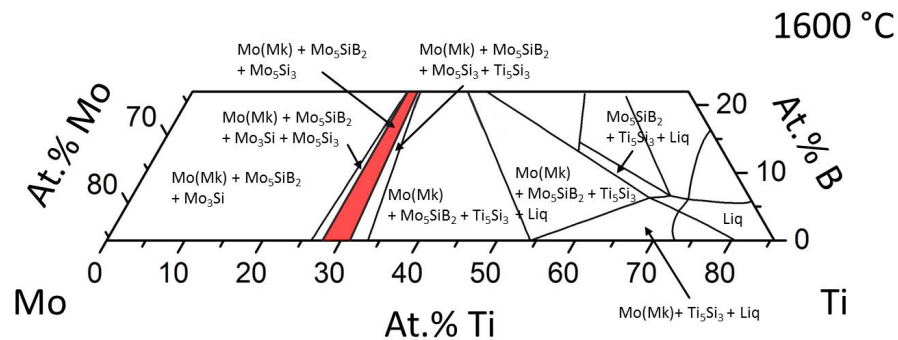


Abbildung 4.1: Berechnetes Phasendiagramm für Mo-12.5Si-B-Ti bei 1600 °C, dargestellt sind die Mo- und Ti-reichen Ecken

Darüber hinaus zeigt sich in den thermodynamischen Berechnungen, dass die Ti-Konzentration zur Stabilisierung dieses Phasengebiets stark von der Temperatur abhängt. Der Ti-Konzentrationsbereich wird mit zunehmender Temperatur kleiner. Bei der schmelzmetallurgischen Herstellung wird so die Bildung von Seigerungen und Fremdphasen, wie zum Beispiel  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  wahrscheinlicher [25]. Wie der Autor mit Kollegen bereits in einer vorangegangenen Untersuchung zeigen konnte, ist  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  sehr stabil und lässt sich auch nach einer Wärmebehandlung bei 1600 °C für 150 h nicht auflösen [32]. Es gibt zwei Möglichkeiten, um dem zu begegnen. Einerseits kann als Prozessroute die Pulvermetallurgie verwendet werden, um so die hohen Temperaturbereiche zu vermeiden, bei denen sich das Phasengebiet stark einschnürt. Dagegen sprechen jedoch die hohe Affinität von Ti zu Sauerstoff und Si, was zum einen zu einer starken Verunreinigung der Legierung und zum anderen zur primären



#### 4.1 Stabilisierung des Phasengebiets $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$ durch zusätzliche Legierungselemente

Bildung von  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  führen kann.<sup>12</sup> Andererseits können zusätzliche Legierungselemente das Phasengebiet bezüglich des Ti-Gehalts ausdehnen. Mit Hilfe der thermodynamischen Berechnungen kann eine erste Beurteilung über das Potential einzelner Elemente getroffen werden, bevor eine experimentelle Validierung erfolgt. Als Modelllegierung soll hierfür die Zusammensetzung  $\text{Mo-12,5Si-8,5B}$  dienen, zu der es in der Literatur nicht nur hinreichend Vergleichsdaten in Bezug auf den Einfluss von Ti auf die Phasenbildung gibt [25, 32], sondern für die auch Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften bei niedrigen und hohen Temperaturen ohne Ti durchgeführt wurden [19, 47, 48, 101].

### 4.1 Stabilisierung des Phasengebiets $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$ durch zusätzliche Legierungselemente

#### 4.1.1 Die Auswahl eines geeigneten Legierungselements

Die zur Verfügung stehende Datenbank erlaubt die Beurteilung des Einflusses der Elemente Al, Cr, Fe, Hf, Mn, Re und Zr auf die Stabilität des Phasengebiets  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$ . Al und Cr könnten durch die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beziehungsweise  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  den Oxidationswiderstand von Mo-Si-B Legierungen verbessern [27, 167–169]. Die bisherigen Untersuchungen zum Einfluss von Al auf das Oxidationsverhalten von Mo-Si-B Legierungen zeigen, dass die sich bildende Duplexschicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  nicht unbedingt zur Passivierung des Substrats beiträgt. Beide Oxide wachsen in Konkurrenz zueinander auf dem Substrat auf und führen so mitunter besonders in der Anfangsphase der Oxidation zu einer porösen nicht-schützenden Schicht [168]. Im Falle von Cr sind für die Bildung einer passivierenden Oxidschicht Cr-Gehalte von mindestens 25 at.% notwendig. Zusätzlich kann Cr verfestigend auf den  $\text{Mo}(\text{Mk})$  wirken, wobei die Festigkeitssteigerung jedoch wesentlich geringer als für Fe oder gar Si ausfällt [81]. Bei Fe handelt es sich zwar nicht um einen passivierenden Oxidbildner wie bei Al oder Cr, dennoch kann die Oxidationsbeständigkeit durch eine Verringerung der Viskosität der  $\text{SiO}_2$ -Oxidschicht gesteigert werden. Die niedrigere Viskosität bewirkt eine schnellere Benetzung des Substrats mit der passivierenden Schicht auch bei niedrigeren Temperaturen [170, 171]. Auch durch die Zugabe von Hf soll sich der Oxidationswiderstand von Mo-Si-B Legierungen verbessern [17, 18]. Der Autor gibt keinen Grund für die Verbesserung an, doch zeigt eine weitere Studie, dass Hf den anfänglichen Massenverlust durch Abdampfung von  $\text{MoO}_3$  verringert [172]. Zum Einfluss von Mn und Re auf die Eigenschaften von Mo-Si-B Legierungen ist in der Literatur bisher nichts veröffentlicht. Für Zr dagegen werden positive Einflüsse auf die Spröd-Duktil Übergangstemperatur (siehe Abschnitt 2.1) und die Kriecheigenschaften (siehe Abschnitt

---

<sup>12</sup>Diese Beobachtung wurde im Rahmen zusätzlicher Untersuchungen zur pulvermetallurgischen Herstellung von Mo-Si-B-Ti Legierungen gemacht. Auf eine ausführliche Darstellung der entsprechenden Experimente wird an dieser Stelle verzichtet, da sie den Rahmen der vorliegenden Arbeit überschreiten und für den Leser keinen Mehrwert besitzen.

#### 4 Phasenbildung und Gefüge

2.4.2) berichtet. Jedoch kann es sich auch negativ auf die Hochtemperatureigenschaften auswirken, wie beispielsweise auf die Oxidationsbeständigkeit. Bildet sich bei der Herstellung  $ZrO_2$  (wie bei der Pulvermetallurgie [115]), so durchläuft es bei ungefähr  $1150^\circ C$  eine Phasentransformation, die mit einer Volumenänderung behaftet ist. Dadurch kann es zu verstärktem Sauerstofftransport durch die passivierende Oxidschicht aus  $SiO_2$  kommen, wenn diese  $ZrO_2$  enthält [173].

Wie sich ein geringfügiger Legierungsanteil von 2 at.% auf das Phasengebiet  $Mo(Mk) + Mo_5Si_3 + Mo_5SiB_2$  auswirkt, zeigt Abbildung 4.2 für die Elemente Al, Cr und Fe.<sup>13</sup>

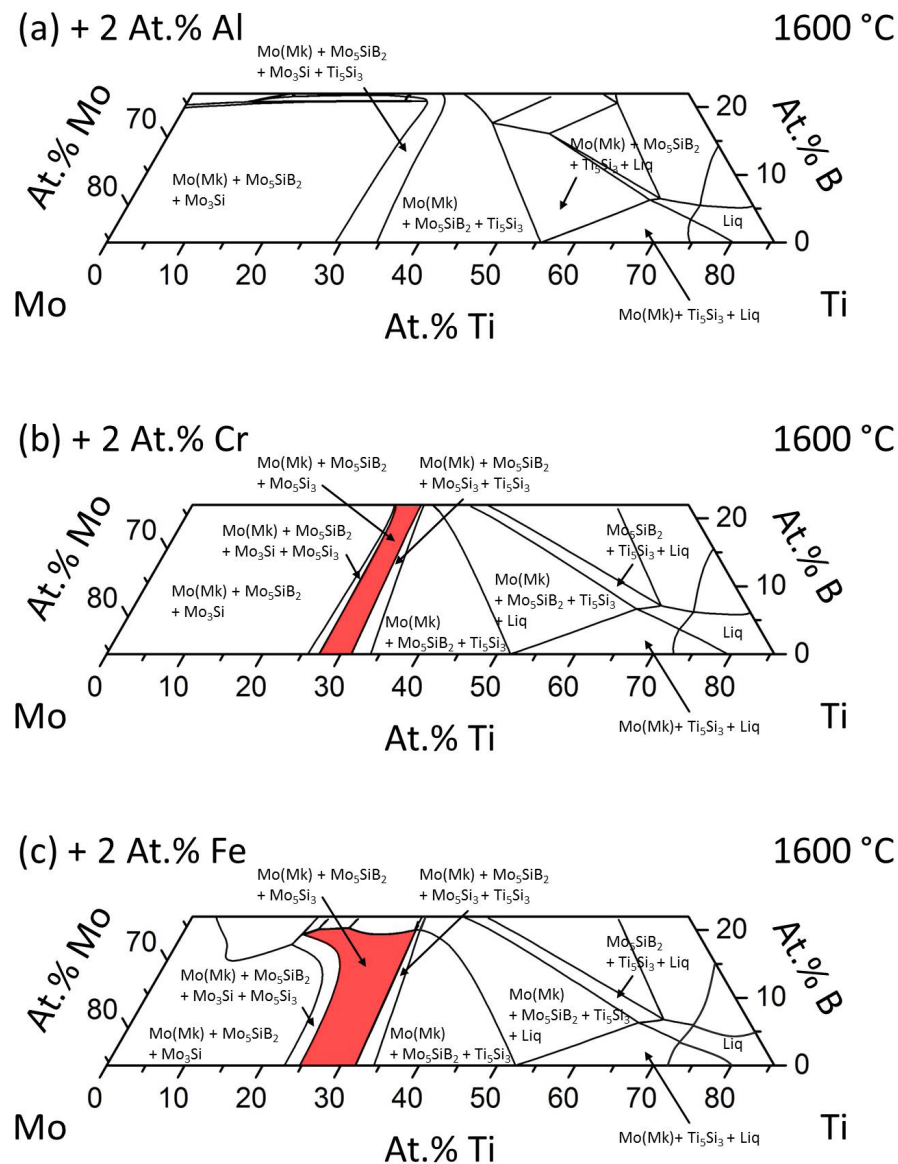


Abbildung 4.2: Berechnete Phasengleichgewichte bei  $1600^\circ C$  für das System Mo-12,5Si-B-Ti-X (X = konstant  $\hat{=} 2$  at.%) für X ist (a) Al, (b) Cr und (c) Fe

<sup>13</sup>Im Anhang sind die berechneten Phasengleichgewichte der anderen Elemente aufgeführt.

#### 4.1 Stabilisierung des Phasengebiets $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$ durch zusätzliche Legierungselemente

Basierend auf den thermodynamischen Berechnungen, lassen sich die möglichen Elemente in drei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe bilden die Elemente Al, Hf, Re und Zr. Sie unterdrücken schon bei einem Anteil von 2 at.% das Phasengebiet  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$ . Zusätzlich dazu zeigt Cr nur einen sehr marginalen Effekt und lässt sich der Gruppe ohne signifikanten Einfluss auf die Stabilität zuordnen. Zuletzt gibt es die Gruppe von Elementen, bei der eine Zugabe zu einer deutlichen Verbreiterung des möglichen Ti-Konzentrationsbereichs führt. Dazu gehören Fe und Mn. Diese Aufweitung beträgt für beide Elemente rund 70 % gegenüber dem Konzentrationsbereich ohne zusätzliche Legierungselemente. Für die weitere Betrachtung bleiben die Elemente Al, Hf, Re, Zr und Cr außen vor. Es verbleiben von den in der Datenbank vorhandenen Elementen daher nur Fe und Mn für die Aufweitung des Phasengebiet  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$ .

Da die berechnete Wirkung von Fe und Mn auf die Aufweitung identisch ist, müssen andere Kriterien entscheiden, welches der Elemente einen größeren Vorteil für das Legierungssystem Mo-Si-B-Ti bietet. Von Fe ist der bereits erwähnte positive Einfluss auf die Oxidationsbeständigkeit, sowie die mischkristallverfestigende Wirkung bekannt [81, 170, 171]. Mn neigt in vielen Legierungssystemen bei der schmelzmetallurgischen Herstellung, wie sie in dieser Arbeit verwendet wird, zu starkem Abdampfen [43, 174]. Das könnte bei kleinen Legierungsanteilen die Reproduzierbarkeit erschweren. Darüber hinaus bringt Mn als Begleitelement einen in der Regel nicht zu vernachlässigenden Anteil an S mit in die Legierung ein. Aus diesem Grund und wegen der möglichen Vorteile von Fe wird an dieser Stelle auch Mn ausgeschlossen und im Weiteren das System Mo-Si-B-Ti-Fe betrachtet.

##### 4.1.2 Der stabilisierende Einfluss von Fe auf $\text{Mo}_5\text{Si}_3$

Aufgrund der bisherigen Beobachtungen zur Phasenbildung im System Mo-Si-B-Ti muss die Bildung der hexagonalen  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  Phase unterdrückt, oder zumindest erschwert werden [25, 32]. Zusätzliche Legierungselemente müssen daher die Kristallstruktur der  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  Phase stabilisieren. Um den Einfluss von Fe auf die  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  Phase und damit auf das angestrebte Phasengebiet  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  zu erklären, kann die *Hume-Rothery Regel* benutzt werden. Da es sich bei den hier betrachteten Phasen um komplexe Kristallstrukturen handelt, ist die Anwendung der Hume-Rothery Regel jedoch nur als grobe Abschätzung zu verstehen. Sie besagt einerseits, dass der Atomgrößenunterschied zwischen den einzelnen Komponenten mit gleicher Kristallstruktur einer Phase nicht größer als 15 % betragen darf. Es handelt sich dabei um einen geometrischen Einflussfaktor. Andererseits führt das in Abschnitt 2.3 eingeführte  $e/a$ -Verhältnis zur Bildung einer bestimmten Abfolge von Elektronenphasen, die bevorzugt in diskreten Intervallen von  $e/a$  eine entsprechende Kristallstruktur besitzen. Für die  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  Phase gibt es hierzu bereits eine ausführliche Studie, die sowohl den Einfluss des geometrischen Faktors, als auch des  $e/a$ -Verhältnisses auf

die Stabilität dieser Phase für unterschiedliche Übergangs- und Refraktärmetalle untersucht [116].

Für die  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  Phase wird der maximal erlaubte Atomgrößenunterschied für die Substitution von Mo-Plätzen sowohl durch Fe, als auch durch Ti erfüllt, wie die Daten in Tabelle 4.1 zeigen.

Tabelle 4.1: Übersicht über die Kristallstruktur, Atomradien und Elektronenkonfiguration der möglichen Legierungselemente der  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  Phase [63, 175]

Element	Strukturtyp	Atomradius in pm	$\frac{\Delta r}{r_{\text{Mo}}}$	$\frac{\Delta r}{r_{\text{Si}}}$	Elektronenkonfiguration
Mo	W	142	-	25 %	[Ar] 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>
Si	Diamant	114	20 %	-	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>
Ti	Mg bi 882 °C W bis 1668 °C	148	4 %	30 %	[Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>
Fe	W bis 911 °C Cu bis 1346 °C W bis 1538 °C	124	13 %	9 %	[Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>

Nach diesem Kriterium ist es auch möglich, dass Fe Si-Plätze bevorzugt besetzt, da der Unterschied der Atomgröße zwischen Fe und Si kleiner ist als der zwischen Fe und Mo. Eine genauere Betrachtung der besetzten Wyckoff-Positionen in  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  kann mit Hilfe von XRD-Messungen und nachfolgender Rietveld-Analyse<sup>14</sup> durchgeführt werden. Hierfür wurden Legierungen der Zusammensetzung Mo-37,5Si und Mo-37,5Si-20Ti mit variierenden Fe-Gehalten zwischen 0 und 5 At.% untersucht. Die Legierungen wurden schmelzmetallurgisch hergestellt und dann zu Pulvern weiterverarbeitet. Normalerweise werden in  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  die Wyckoff-Positionen 16k und 4b durch Mo, sowie 8h und 4a durch Si eingenommen. Die Kristallstrukturdaten von  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  sind in Tabelle 4.2 denen von  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  gegenübergestellt.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Besetzungswahrscheinlichkeiten sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst und erlauben mehrere Schlussfolgerungen. Erstens besetzt Ti aufgrund des Atomgrößenunterschieds keine Si-Plätze, sondern nur die 16k und 4b Positionen des Mo. Zweitens wird durch die Analyse gezeigt, dass Fe für die Zusammensetzung Mo-37,5Si-xFe die Positionen 4b, 8h und 4a besetzt. Und drittens nimmt Fe auch die 16k Positionen ein, wenn die  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  Phase Ti enthält.

<sup>14</sup>Die Rietveld-Analyse wurde im Rahmen eines gemeinsamen DFG-Projekts von Maria Azim an der Universität Siegen durchgeführt und die Ergebnisse dieser Arbeit zur Verfügung gestellt.

4.1 Stabilisierung des Phasengebiets  $Mo(Mk) + Mo_5Si_3 + Mo_5SiB_2$  durch zusätzliche Legierungselemente

Tabelle 4.2: Übersicht über die Kristallstrukturdaten und das e/a-Verhältnis von  $Mo_5Si_3$  und  $Ti_5Si_3$

Phase	Strukturtyp	Raumgruppe	Strukturgruppe	Gitterkonstanten in nm	c/a-Verhältnis	e/a-Verhältnis
$Mo_5Si_3$	$W_5Si_3$	I 4/m c m	4/mmm	a = 0,965 c = 0,4911	0,5089	5,25
$Ti_5Si_3$	$Mn_5Si_3$	P 63/m c m	6/mmm	a = 0,7448 c = 0,5114	0,6866	4

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der durch die Rietveld-Analyse bestimmten Besetzungswahrscheinlichkeiten in Mo-37,5Si und Mo-37,5Si-20Ti Legierungen mit variierendem Fe-Gehalt

	Mo-37,5Si-xFe			Mo-37,5Si-20Ti-xFe				
Fe in At. %	0	1	2	0	0	1	2	5
a in nm	0,96475	0,96453	0,96422	0,96937	0,96937	0,969	0,96867	0,96897
c in nm	0,4908	0,4905	0,49022	0,49346	0,49346	0,49297	0,49272	0,49246
Ti 16k	-	-	-	0,35	0,37	0,39	0,38	0,36
Ti 4b	-	-	-	0,15	0,17	0,24	0,28	0,32
Fe 16k	0	0	0	-	-	0	0,01	0,01
Fe 4b	0	0,04	0,06	-	-	0,02	0,02	0,17
Fe 8h	0	0	0,07	-	-	0	0	0
Fe 4a	0	0,24	0	-	-	0,11	0,08	0,1
$\sum Mo$	63,67	62	61,75	43,125	41,875	39,715	39,27	38,793
$\sum Si$	36,33	34,5	35,85	37,5	37,5	36,16	36,5	36,25
$\sum Ti$	-	-	-	19,375	20,625	22,5	22,663	21,12
$\sum Fe$	0	3,5	2,4	0	0	1,623	1,667	3,838
Rp	12,96	12,1	8,82	7,87	6,88	9,9	7,51	8,25

Des Weiteren ändert die Besetzung der Mo- und Si-Plätze durch Fe und Ti die Gitterkonstanten der  $Mo_5Si_3$ -Phase. Abbildung 4.3 veranschaulicht dies für die unterschiedlichen Fe-Gehalte der beiden Zusammensetzungen Mo-37,5Si und Mo-37,5Si-20Ti. Mit zuneh-

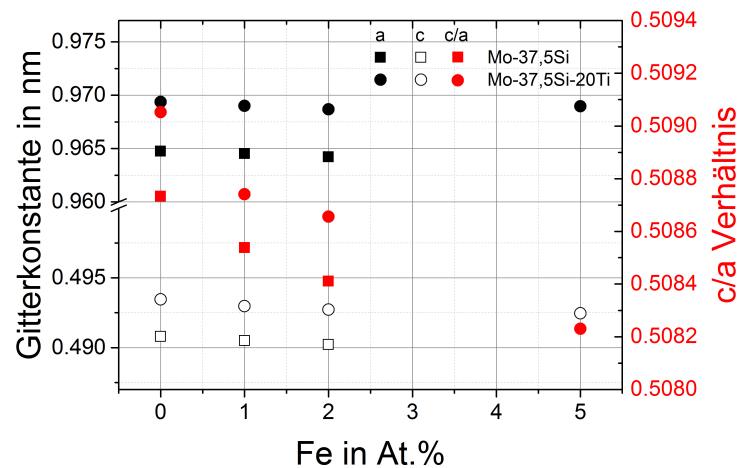


Abbildung 4.3: Einfluss des Fe-Gehalts in den Legierungen Mo-37,5Si und Mo-37,5Si-20Ti auf die Gitterkonstante (schwarze Datenpunkte) und das c/a Verhältnis (rote Datenpunkte)

mender Fe-Konzentration sinkt sowohl die Gitterkonstante der a- als auch die der c-Achse. Dabei sind die Gitterkonstanten durch das gelöste Ti in den Legierungen Mo-37,5Si-20Ti größer als in den Ti-freien Legierungen. In der hexagonalen Phase  $Ti_5Si_3$  beträgt das c/a Verhältnis 0,692 [176]. Für die reine  $Mo_5Si_3$  Phase beträgt dieses Verhältnis 0,509 [65], experimentell bestimmt wurde in dieser Arbeit 0,508. Wird Ti in  $Mo_5Si_3$  auf Mo-Plätzen gelöst, so wird der Wert für c/a größer. Dadurch nähert er sich mit zunehmendem Ti-Gehalt dem Verhältnis von  $Ti_5Si_3$  an, was zur Umwandlung der Kristallstruktur in den hexagonalen  $Mn_5Si_3$ -Strukturtyp führen kann. Die Zugabe von entsprechend viel Ti führt also letztendlich zur Destabilisierung von  $Mo_5Si_3$ . Fe schwächt diesen geometrischen Effekt jedoch ab und wirkt somit stabilisierend auf die tetragonale Kristallstruktur.

Der Einfluss des e/a-Verhältnisses, der schon bei der Stabilität von  $Mo_5SiB_2$  [116] und anderer intermetallischer Phasen nachgewiesen wurde [177–179], wird nun folgend diskutiert. Ist dieses Verhältnis für eine Phase im Optimum, so werden alle Bindungszustände besetzt, während die Antibindungszustände mit höherer Energie unbesetzt bleiben [179]. Darüber hinaus gibt e/a Auskunft über das Fermi-Niveau, welches der maximalen Energie der Elektronen entspricht. Ist das Fermi-Niveau niedrig, führt dies zu einer größeren Stabilität der Phase. Berechnet werden kann dies über die Zustandsdichtefunktion [89, 116].

In Abbildung 4.4 ist das e/a-Verhältnis<sup>15</sup> in Abhängigkeit vom c/a-Verhältnis der Gitterkonstanten für verschiedene  $M_5Si_3$ -Phasen aufgetragen. Phasen des  $W_5Si_3$ -Strukturtyps, wie  $Mo_5Si_3$ , besitzen ein e/a-Verhältnis zwischen 4,625 und 5,25. Wird also durch Ti dieses

<sup>15</sup>Zur Berechnung des e/a-Verhältnisses wurde die maximal mögliche Anzahl an Valenzelektronen für jedes Element verwendet.

#### 4.1 Stabilisierung des Phasengebiets $Mo(Mk) + Mo_5Si_3 + Mo_5SiB_2$ durch zusätzliche Legierungselemente

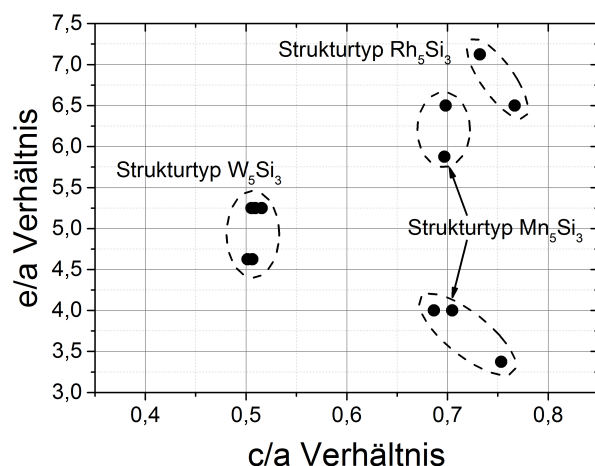


Abbildung 4.4: Übersicht über das e/a-Verhältnis in Abhängigkeit des c/a-Verhältnisses der Gitterkonstanten für verschiedene  $M_5Si_3$  Phasen

soweit verändert, dass der Strukturtyp  $Mn_5Si_3$  stabilisiert wird, so verändert sich die Kristallstruktur von  $Mo_5Si_3$  entsprechend und es bildet sich  $Ti_5Si_3$ . Außerdem gibt es einen direkten Zusammenhang zwischen dem e/a- und dem c/a-Verhältnis für die Strukturtypen  $W_5Si_3$  und  $Mn_5Si_3$ .  $W_5Si_3$ -Phasen haben fast immer  $c/a \approx 0,5$ . Einzige bekannte Ausnahme ist die Phase  $V_5Si_3$ , die einen Wert von 1,78 aufweist. Dieser ist aber deutlich größer, als die für  $Mn_5Si_3$ -Phasen beobachteten 0,7 bis 0,75. Aus dem gefundenen Zusammenhang zwischen c/a und e/a lässt sich schließen, dass Elemente die Stabilität der  $Mo_5Si_3$  Phase erhöhen, wenn sie den c/a-Wert Richtung 0,5 und den e/a-Wert zwischen 4,625 und 5,25 verändern. Fe hat wie bereits beschrieben den entsprechenden Effekt auf das Verhältnis der Gitterkonstanten.

Nach den in Tabelle 4.4 zusammengefassten Literaturdaten zum e/a für verschiedene  $Mo_5Si_3$  und  $Ti_5Si_3$  Phasen liegt der kritische Wert für die Veränderung der Kristallstruktur zwischen 4,35 und 4,49. Oberhalb von 4,49 ist die  $Mo_5Si_3$ -Phase in der  $W_5Si_3$ -Struktur stabil. Unterhalb von 4,35 dagegen liegt die  $Mn_5Si_3$ -Struktur vor. Wird in der Ti-haltigen  $Mo_5Si_3$ -Phase aus [25] beispielsweise 2 At.% Fe im Austausch für die gleiche Anzahl Mo hinzugegeben, dann erhöht sich e/a von 4,49 auf 4,53 und liegt damit näher in Richtung des für die nominelle  $Mo_5Si_3$  Phase bestimmten e/a von 5,25.

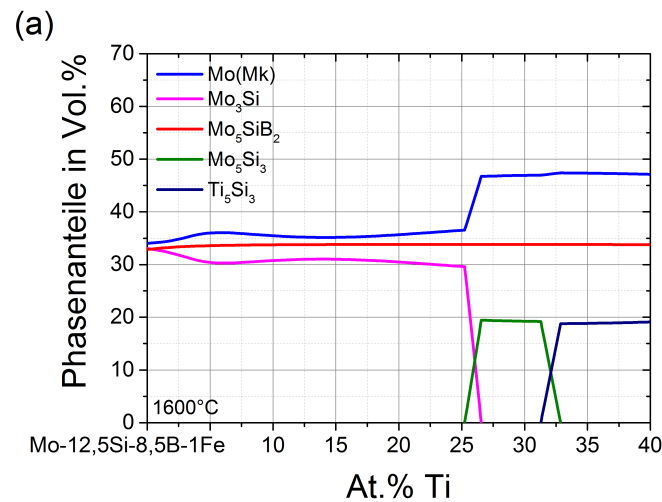
Zusammenfassend kann demnach festgehalten werden, dass sowohl der geometrische Einflussfaktor über die Gitterkonstanten, als auch die Elektronenkonfiguration in Form des e/a Verhältnisses einen stabilisierenden Effekt von Fe auf die Ti-haltige  $Mo_5Si_3$  Phase beschreiben.

Tabelle 4.4: Übersicht über verschiedene  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ - und  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ -Phasen bezüglich der Zusammensetzung und des resultierenden e/a

		$\text{Mo}_5\text{Si}_3$ nominell	$\text{Mo}_5\text{Si}_3$ nach [25]	$\text{Mo}_5\text{Si}_3$ nach [25] + 2 At.% Fe	$\text{Ti}_5\text{Si}_3$ nominell	$\text{Ti}_5\text{Si}_3$ nach [25]	$\text{Ti}_5\text{Si}_3$ nach [32]
Mo	in	62,5	24,6	22,6	-	17,4	16,9
Si	in	37,5	36,7	36,7	37,5	37	37,4
Ti	in	-	38,7	38,7	62,5	45,7	45,6
e/a		5,25	4,49	4,53	4	4,35	4,33

#### 4.1.3 Die Bestimmung des effektiven Fe-Gehalts für die Stabilisierung von $\text{Mo}_5\text{Si}_3$

Eine sinnvolle Wahl des Legierungsanteils von Fe kann durch die thermodynamischen Berechnungen abgeschätzt werden. Abbildung 4.5 zeigt den unterschiedlichen Einfluss von 1, 2 und 3 At.% Fe auf die Phasenanteile in Abhängigkeit des Ti-Gehalts für Zusammensetzung  $\text{Mo-12,5Si-8,5B}^{16}$  bei einer Temperatur von  $1600^\circ\text{C}$ .



Fortsetzung der Abbildung auf der folgenden Seite

<sup>16</sup>Wenn nicht anders angegeben, wird in dieser Arbeit immer Mo substituiert, wenn Legierungselemente variiert werden.



4.1 Stabilisierung des Phasengebiets  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  durch zusätzliche Legierungselemente

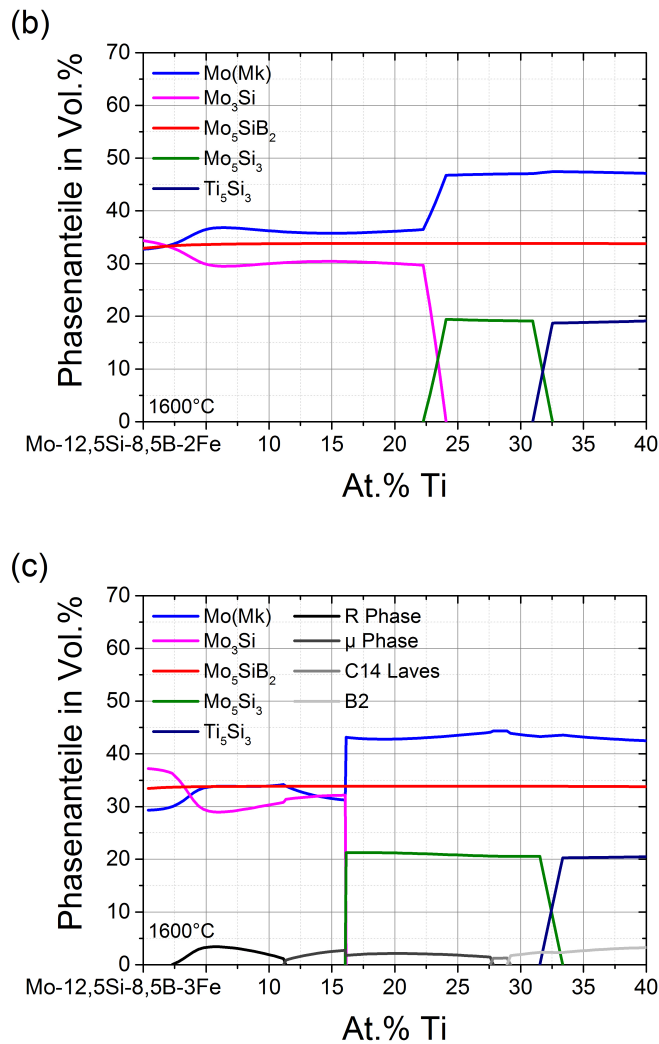


Abbildung 4.5: Berechnete Phasenanteile für variierende Ti-Gehalte der Legierung  $\text{Mo-12,5Si-8,5B}$  mit (a) 1 At.% Fe, (b) 2 At.% Fe und (c) 3 At.% Fe bei jeweils  $1600^\circ\text{C}$

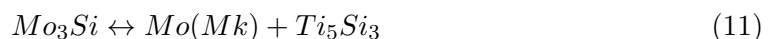
Für 1 At.% Fe ist die Aufweitung des Ti-Konzentrationsbereichs nicht so effektiv wie bei 2 At.%. Eine weitere Erhöhung führt jedoch zur Entstehung weiterer Fremdphasen über den gesamten untersuchten Ti-Konzentrationsbereich. Daher wird ein Anteil von 2 At.% Fe gewählt, um die Stabilität des Phasengebiets  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  zu gewährleisten.

## 4.2 Das Phasengebiet Mo(Mk) + Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> im System Mo-Si-B-Ti-Fe

### 4.2.1 Der Gusszustand

Die bisherigen Untersuchungen zum System Mo-Si-B-Ti zeigen, dass die Bildung der Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Phase während der Erstarrung aus der Schmelze einen grundlegenden Einfluss auf das spätere Gefüge solcher Legierungen hat [25, 32]. Grund ist die Stabilität dieser als metastabil beschriebenen Phase auch bei 1600 °C und ihre Bildung bei der Erstarrung. Mit Hilfe der Datenbank und der Software Pandat lässt sich eine Simulation der Phasenanteile des Gusszustands nach der Scheil-Gleichung durchführen. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tabelle 4.5 vergleichend für die Zusammensetzung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti mit und ohne 2 at.% Fe aufgeführt. Hier wird beschrieben, ab welcher Temperatur die entsprechende Phasenreaktion bei der Abkühlung stattfindet.

Neben den niedrigeren Temperaturen für die verschiedenen Reaktionen der Phasenbildung in der Fe-haltigen Legierung gibt es noch zwei weitere Unterschiede. Zum einen entsteht ab 1577 °C in dieser Legierung die zusätzliche Phase FeTi. Zum anderen ist das Temperaturfenster, in dem Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> gebildet wird, mit 63 °C deutlich größer als in der Fe-freien Legierung. Dort beträgt dieses nur 4 °C. Insgesamt sagt die Simulation des Gusszustandes sechs beziehungsweise sieben verschiedene Phasen für die Fe-freie und Fe-haltige Zusammensetzung voraus. Die Phasenanteile von TiB/TiSi und Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B betragen jeweils weniger als 0,5 Vol.%. Ihre Bildung wurde in der Literatur zu Mo-Si-B-Ti Legierungen bisher nicht beobachtet, was aber mit den sehr kleinen Volumenanteilen zusammenhängen kann [25, 32, 89, 122]. Der Anteil der zusätzlich gebildeten FeTi Phase entspricht laut Berechnung 2,1 Vol.%. Für die Phasen Mo(Mk), Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> und Mo<sub>3</sub>Si bleiben die Phasenanteile nahezu konstant mit 40, 30 beziehungsweise 20 Vol.%. Die Scheil-Simulation zeigt in der Fe-haltigen Legierung einen von 0,1 auf 2,2 Vol.% deutlich gestiegenen Phasenanteil von Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> gegenüber der Legierung ohne Fe. Gleichzeitig sinkt der Anteil der Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Phase von 4,5 auf 3,6 Vol.%. Ursache dafür ist hauptsächlich das größere Temperaturfenster, das für die Bildung von Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> in der Fe-haltigen Legierung zur Verfügung steht. Auch zeigt sich, weshalb es schwierig ist, die Phase Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> in der Fe-freien Legierung zu stabilisieren, wenn Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> durch die nachfolgende Homogenisierung nicht wieder aufgelöst werden kann [32]. Des Weiteren deutet die Berechnung auf zwei eutektoide<sup>17</sup> Reaktionen hin:



<sup>17</sup>Ob es sich dabei um eine eutektoide und somit reversible Umwandlung handelt, soll in Kapitel 4.2.3 untersucht werden.

4.2 Das Phasengebiet  $Mo(Mk) + Mo_5Si_3 + Mo_5SiB_2$  im System  $Mo-Si-B-Ti-Fe$

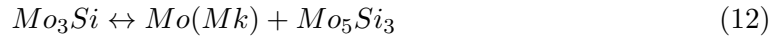


Tabelle 4.5: Übersicht über die berechneten Erstarrungspfade für  $Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti$  mit und ohne 2 at.% Fe

<b>Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti</b>		<b>Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe</b>	
T in °C	Phasenreaktionen	T in °C	Phasenreaktionen
2108	$Liq \rightarrow Mo_5SiB_2$	2107	$Liq \rightarrow Mo_5SiB_2$
2071	$Liq \rightarrow Mo_5SiB_2 + Mo(Mk)$	2038	$Liq \rightarrow Mo_5SiB_2 + Mo(Mk)$
2016	$Liq \rightarrow Mo_5SiB_2 + Mo(Mk) + Mo_3Si$	1990	$Liq \rightarrow Mo_5SiB_2 + Mo(Mk) + Mo_3Si$
1889	$Liq + Mo_3Si \rightarrow Mo_5SiB_2 + Mo(Mk) + Mo_5Si_3$	1873	$Liq + Mo_3Si \rightarrow Mo_5SiB_2 + Mo(Mk) + Mo_5Si_3$
1889	$Liq \rightarrow Mo_5SiB_2 + Mo(Mk) + Mo_5Si_3$	1873	$Liq + Mo_3Si \rightarrow Mo_5SiB_2 + Mo(Mk) + Mo_5Si_3$
1885	$Liq + Mo_5Si_3 \rightarrow Mo_5SiB_2 + Mo(Mk) + Ti_5Si_3$	1810	$Liq + Mo_5Si_3 \rightarrow Mo_5SiB_2 + Mo(Mk) + Ti_5Si_3$
1885	$Liq \rightarrow Mo_5SiB_2 + Mo(Mk) + Ti_5Si_3$	1810	$Liq \rightarrow Mo_5SiB_2 + Mo(Mk) + Ti_5Si_3$
1554	$Liq + Mo_5SiB_2 \rightarrow Mo(Mk) + Ti_5Si_3 + TiB/TiSi$	1577	$Liq \rightarrow Mo_5SiB_2 + Mo(Mk) + Ti_5Si_3 + FeTi$
1554	$Liq \rightarrow Mo(Mk) + Ti_5Si_3 + TiB/TiSi$	1510	$Liq + Mo_5SiB_2 \rightarrow Mo(Mk) + Ti_5Si_3 + FeTi + TiB/TiSi$
1330	$Liq + TiB/TiSi + Ti_5Si_3 \rightarrow Mo(Mk) + Ti_6Si_2B$	1510	$Liq \rightarrow Mo(Mk) + Ti_5Si_3 + FeTi + TiB/TiSi$
1130	$Liq \rightarrow Mo(Mk) + Ti_6Si_2B + Ti_5Si_3$	1323	$Liq \rightarrow Mo(Mk) + Ti_5Si_3 + TiB/TiSi$
1318	100 % Festkörper	1321	$Liq + TiB/TiSi + Ti_5Si_3 \rightarrow Mo(Mk) + Ti_6Si_2B$
		1321	$Liq \rightarrow Mo(Mk) + Ti_6Si_2B + Ti_5Si_3$
		1318	100 % Festkörper

#### 4 Phasenbildung und Gefüge

Gleichung 11 wurde bereits in der Literatur für die Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti beschrieben [140]. Die Reaktion findet bei Temperaturen um 1300 °C statt und dauert aufgrund der trägen Diffusion von Si in Mo sehr lange. Im Falle einer Wärmebehandlung bei 1300 °C für 17 h hat sich erst ein Bruchteil von Mo<sub>3</sub>Si in Mo(Mk) und Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> umgewandelt. Abbildung 4.6 zeigt eine entsprechende REM-Aufnahme, auf der diese Reaktion erkennbar ist. Für die Existenz von Gleichung 12 gibt es in der Literatur bisher keine Hinweise.

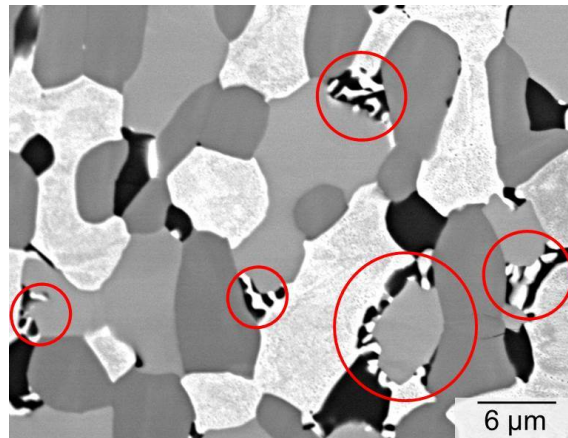


Abbildung 4.6: REM-Aufnahme im BSE-Modus zeigt die Umwandlung von Mo<sub>3</sub>Si in M(Mk) und Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> bei 1300 °C für 17 h für die Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti [140]

In Abbildung 4.7 ist das Röntgendiffraktogramm der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe im Gusszustand dargestellt. Der größte Teil der Reflexe lässt sich den Phasen Mo(Mk), Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> und Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> zuordnen. Des Weiteren zeigt die Auswertung der Linienlagen Hinweise auf das Vorhandensein der Mo<sub>3</sub>Si Phase.

Da ein großer Teil der möglichen Reflexe von Mo<sub>3</sub>Si mit den Reflexen anderer Phasen zusammenfällt, wird das Ergebnis der XRD-Messung mit Hilfe von REM-Aufnahmen im BSE-Modus verifiziert. Dazu kann durch EDX-Messungen den verschiedenen Grauwerten eine entsprechende Phase zugeordnet werden. Der Mo(Mk) ist hierbei immer die hellste Phase. Die drei Silizidphasen Mo<sub>3</sub>Si, Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> und Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> folgen der Abstufung von hell- bis dunkelgrau. Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> wird als die Phase mit der geringsten atomaren Masse schwarz dargestellt. Als Grundlage für die Zuordnung dienen die mittels ESMA bestimmten Zusammensetzungen der einzelnen Phasen aus früheren Untersuchungen zum System Mo-Si-B-Ti [25, 32]. Abbildung 4.8 zeigt eine typische REM-Aufnahme im BSE-Modus für den Gusszustand.

Wie die Berechnung nach der Scheil-Gleichung voraussagt, existiert die Mo<sub>3</sub>Si Phase noch durch die Nichtgleichgewichtsbedingung nach der raschen Abkühlung aus der Schmelze.

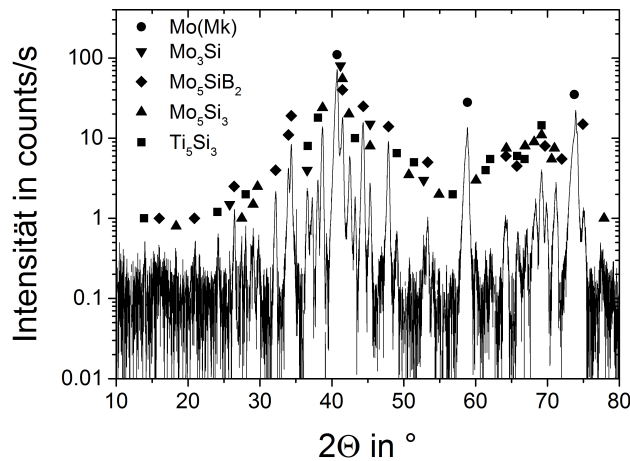


Abbildung 4.7: Röntgendiffraktogramm der Legierung  $\text{Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe}$  im Gusszustand, Abhängigkeit der (logarithmischen) Intensität vom Beugungswinkel

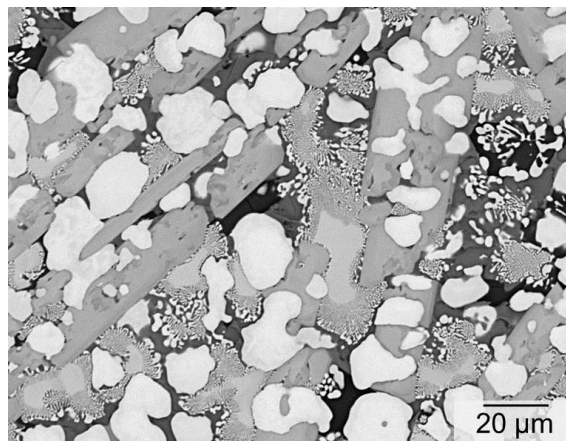


Abbildung 4.8: REM-Aufnahme im BSE-Modus der Legierung  $\text{Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe}$  im Gusszustand (hell dargestellt ist der  $\text{Mo}(\text{Mk})$ , hellgrau die Phase  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , grau die Phase  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ , dunkelgrau die Phase  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  und schwarz die Phase  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ )

Des Weiteren zeigt die REM-Aufnahme, dass zuerst  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  in Form von langen Nadeln erstarrt. Anschließend bildet sich  $\text{Mo}(\text{Mk})$ . Die weitere Reihenfolge der Erstarrung ist dann aufgrund der großen Anzahl an Phasen schwer zu bestimmen. Wird die thermodynamische Berechnung als Grundlage verwendet, bildet sich nach  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  und  $\text{Mo}(\text{Mk})$  die  $\text{Mo}_3\text{Si}$ -Phase. Diese zerfällt nach der eutektoiden Reaktion in Gleichung 12 bei der weiteren Abkühlung des Festkörpers in  $\text{Mo}(\text{Mk})$  und  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ . Die unvollständige Umwandlung von  $\text{Mo}_3\text{Si}$  zeigt, dass es sich bei der Reaktion um einen diffusionskontrollierten Prozess handelt,

der durch die niedrigen Diffusionskoeffizienten in Mo erst bei hohen Temperaturen und langen Haltezeiten stattfindet. Darüber hinaus scheint zum Abschluss der Erstarrung Mo(Mk) und  $Ti_5Si_3$  in eutektischer Form zu erstarren oder nach Gleichung 11 aus  $Mo_3Si$  während der Abkühlung des Festkörpers in einer eutektoiden Reaktion umzuwandeln. Beide Reaktionen sind an dieser Stelle möglich, da sowohl die eutektische Erstarrung [119], als auch die eutektoide Umwandlung [140] bereits beobachtet wurden. Wahrscheinlicher ist es aber aufgrund der schnellen Abkühlung und der so gehemmten Entmischung der  $Mo_3Si$  Phase, dass es sich um die eutektische Reaktion handelt. Es bildet sich damit auch in der Fe-haltigen Legierung bereits bei der Erstarrung  $Ti_5Si_3$ .

Die ermittelten Phasenanteile aus der Berechnung und dem realen Gusszustand sind in Tabelle 4.6 aufgelistet. Auf die Darstellung der nicht nachweisbaren Phasen FeTi,  $Ti_6Si_2B$  und TiB/TiSi wird an dieser Stelle verzichtet. Bis auf die Anteile für  $Mo_3Si$  und  $Mo_5Si_3$  stimmen die Ergebnisse der Berechnung gut mit den experimentell bestimmten Werten überein.

Tabelle 4.6: Übersicht über die Phasenanteile nach der Scheil-Gleichung und dem Gusszustand für die Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe

Gusszustand	Mo(Mk) in Vol.%	$Mo_3Si$ in Vol.%	$Mo_5SiB_2$ in Vol.%	$Mo_5Si_3$ in Vol.%	$Ti_5Si_3$ in Vol.%
Scheil-Gleichung	38,9	19,5	33,1	2,2	3,6
realer Gusszustand	$39,1 \pm 2,5$	$9,6 \pm 4,6$	$36,7 \pm 3,8$	$9,7 \pm 2,3$	$3,4 \pm 1,8$

#### 4.2.2 Der Einfluss von Temperatur und Haltezeit

Für die Einstellung eines gleichgewichtsnahen Gefüges ist eine nachfolgende Wärmebehandlung der Legierung notwendig. Hier kommt es insbesondere auf die Diffusion von Si in Mo an. Aus diesem Grund muss die Temperatur wegen des niedrigen Diffusionskoeffizienten ausreichend hoch gewählt werden. Ein weiterer Grund für eine entsprechend hohe Temperatur bei der Wärmebehandlung ist die Einstellung eines Gefüges, welches sich später nicht weiter verändert. Ansonsten werden im möglichen Einsatz die Eigenschaften des Bauteils beeinflusst. Potentielle Einsatztemperaturen von Mo-Si-B Legierungen liegen bei mindestens 1200 °C [2], [179]. Die Temperatur hat außerdem einen großen Einfluss auf den möglichen Ti-Konzentrationsbereich des Phasengebiets  $Mo(Mk) + Mo_5Si_3 + Mo_5SiB_2$ , wie Abbildung 4.9 zeigt. Hier sind die berechneten Phasenanteile der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-2Fe für variierende Ti-Gehalte bei den Temperaturen 1300 °C und 1600 °C dargestellt. Mit steigender Temperatur nimmt der mögliche Ti-Konzentrationsbereich zur Bildung

#### 4.2 Das Phasengebiet $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$ im System $\text{Mo-Si-B-Ti-Fe}$

der  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  Phase ab, ist aber mit 7 At.% bei  $1600^\circ\text{C}$  immer noch größer, als für die Fe freie Legierung mit 3 At.%. Der Phasenanteil für  $\text{Mo}(\text{Mk})$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  und  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  bleibt bei gegebenem Ti-Gehalt für beide Temperaturen nahezu unverändert. Weiterhin wird ersichtlich, dass die obere Grenze des Ti-Gehalts zur Bildung der  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  Phase unabhängig von der Temperatur annähernd konstant ist. Ursache ist die begrenzte Löslichkeit von Ti in den einzelnen Phasen, die auch durch die Zugabe von 2 At.% Fe nicht signifikant erhöht wird, was später in diesem Kapitel noch beschrieben wird.

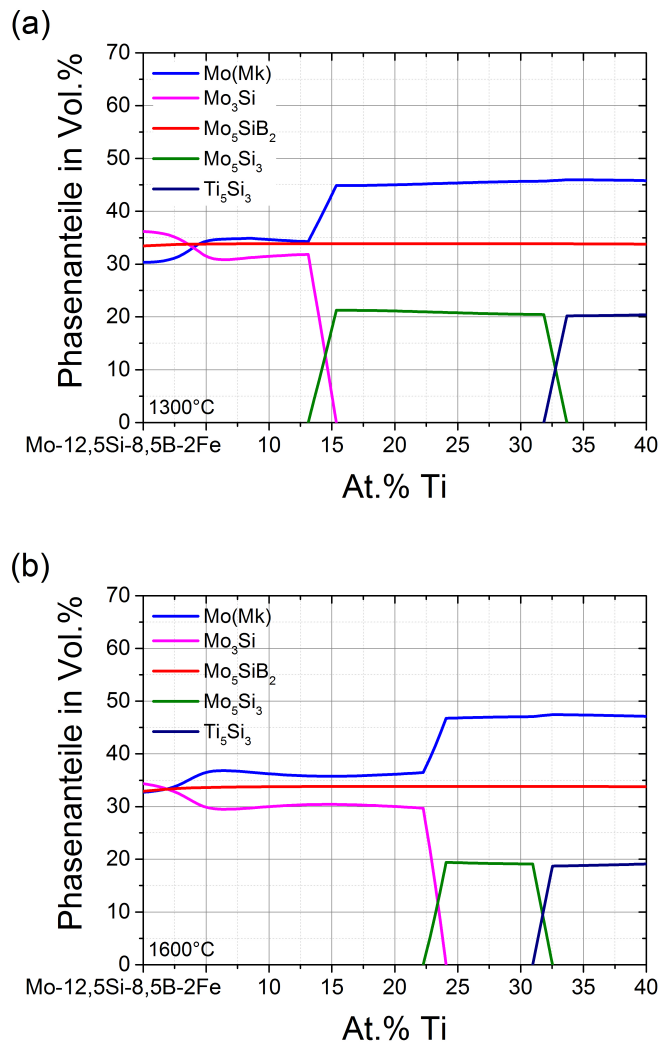


Abbildung 4.9: Berechnete Abhängigkeit der Phasenanteile vom Ti Gehalt bei (a)  $1300^\circ\text{C}$  und (b)  $1600^\circ\text{C}$  der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-2Fe

In Tabelle 4.7 sind die aus der Literatur bekannten gelösten Ti-Konzentrationen in den verschiedenen Phasen der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti nach einer Wärmebehandlung bei  $1600^\circ\text{C}$  für 150 h aufgeführt. Da  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  mehr Ti löst als die anderen intermetalli-

schen Phasen, bedeutet dies eine natürliche Maximalkonzentration an Ti in einer solchen Legierung bei konstantem Si-Gehalt, ab der  $Ti_5Si_3$  statt  $Mo_5Si_3$  auftritt. Beide Phasen unterscheiden sich in Hinblick auf die Zusammensetzung nur um ungefähr 9 At.% an gelöstem Ti beziehungsweise Mo. Das stärkere Unterscheidungsmerkmal ist die Kristallstruktur. Des Weiteren zeigt die von der Temperatur unabhängige maximale Ti-Konzentration zur Bildung von  $Mo_5Si_3$ , dass die Phase  $Ti_5Si_3$  thermodynamisch sehr stabil sein muss. Die Aufweitung des angestrebten Phasengebiets wird also durch die Senkung des dafür nötigen Ti-Gehalts realisiert.

Tabelle 4.7: Übersicht über den Ti-Gehalt in den verschiedenen Phasen für die Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti nach einer Wärmebehandlung bei 1600 °C für 150 h

	Mo(Mk)	$Mo_3Si$	$Mo_5SiB_2$	$Mo_5Si_3$	$Ti_5Si_3$
Ti in At.% [25]	24,5	29,9	38,7	29	45,7
Ti in At.% [32]	25,7	29,8	-	28,4	45,6

Abbildung 4.10 stellt das Röntgendiffraktogramm der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe nach der Wärmebehandlung bei 1300 °C und 1600 °C für jeweils 100 h dar. Es können die Phasen Mo(Mk),  $Mo_5Si_3$ ,  $Mo_5SiB_2$  und  $Ti_5Si_3$  nachgewiesen werden. Selbst bei einer Wärmebehandlung von 1600 °C für 100 h ist die bei der Erstarrung gebildete Phase  $Ti_5Si_3$  stabil, was mit den Beobachtungen in der Literatur für Fe-freie Mo-Si-B-Ti Legierungen übereinstimmt [25, 32].

In den Röntgendiffraktogrammen konnten keine Hinweise auf Reflexe der  $Mo_3Si$  Phase gefunden werden. Um die Abwesenheit von  $Mo_3Si$  zu verifizieren, wurden REM-Untersuchungen an Proben mit verschiedenen Wärmebehandlungszuständen der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe durchgeführt. In Abbildung 4.11 sind repräsentative REM-Aufnahmen nach einer Wärmebehandlung bei Temperaturen von 1300 °C bis 1600 °C für jeweils 100 h gezeigt. Wie die XRD-Messung bereits ergeben hat, besteht die Legierung unabhängig von der Wärmebehandlungstemperatur aus den Phasen Mo(Mk),  $Mo_5Si_3$ ,  $Mo_5SiB_2$  und  $Ti_5Si_3$ . Die Vergrößerung des Gefüges mit zunehmender Wärmebehandlung wird an späterer Stelle in diesem Kapitel noch ausführlicher besprochen.

Trotz der beobachteten Tendenz zur Vergrößerung ist der Phasenanteil in der Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe Legierung unabhängig von der Wärmebehandlungstemperatur konstant. Die gemessenen Phasenanteile sind gemeinsam mit den aus der Berechnung bestimmten Werten in Abbildung 4.12 dargestellt.



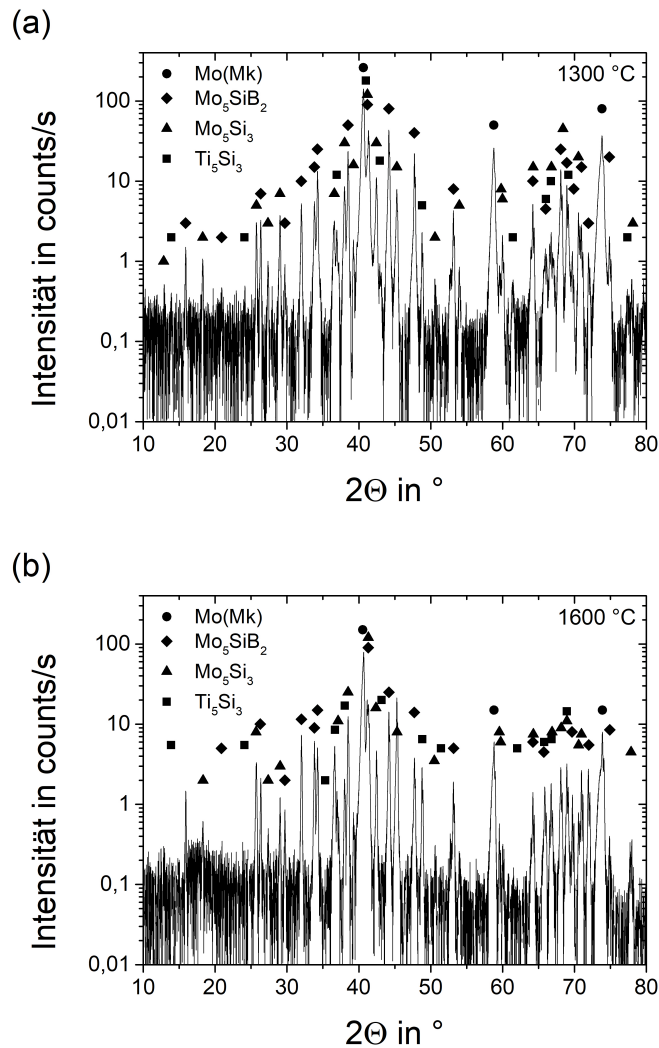


Abbildung 4.10: Röntgendiffraktogramme der Legierung  $\text{Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe}$  nach der Wärmebehandlung für 100 h bei (a) 1300 °C und (b) 1600 °C, Abhängigkeit der (logarithmischen) Intensität vom Beugungswinkel

Innerhalb der statistischen Abweichungen entsprechen die experimentell bestimmten Phasenanteile für  $\text{Mo}(\text{Mk})$  und  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  den durch die Berechnung ermittelten Werten. Der Anteil von  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  ist annähernd um den Betrag der zusätzlich vorhandenen  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  Phase reduziert. Letztgenannte liegt noch in nahezu dem gleichen Phasenanteil wie im Gusszustand vor. Das zeigt einerseits die Stabilität dieser Phase, wenn sie erst einmal bei der Erstarrung aus der Schmelze entsteht. Andererseits wird auch nicht signifikant viel neues  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  gebildet. In Kapitel 4.2.4 wird nachgewiesen, dass der Phasenanteil dieser Phase stark mit dem Si-Gehalt in der Legierung korreliert. Demnach kann ihre Bildung unter Umständen sogar durch die Wahl der entsprechenden Zusammensetzung ganz unterdrückt werden. Eine andere Möglichkeit wäre der Wechsel von der schmelzmetallurgischen hin zur

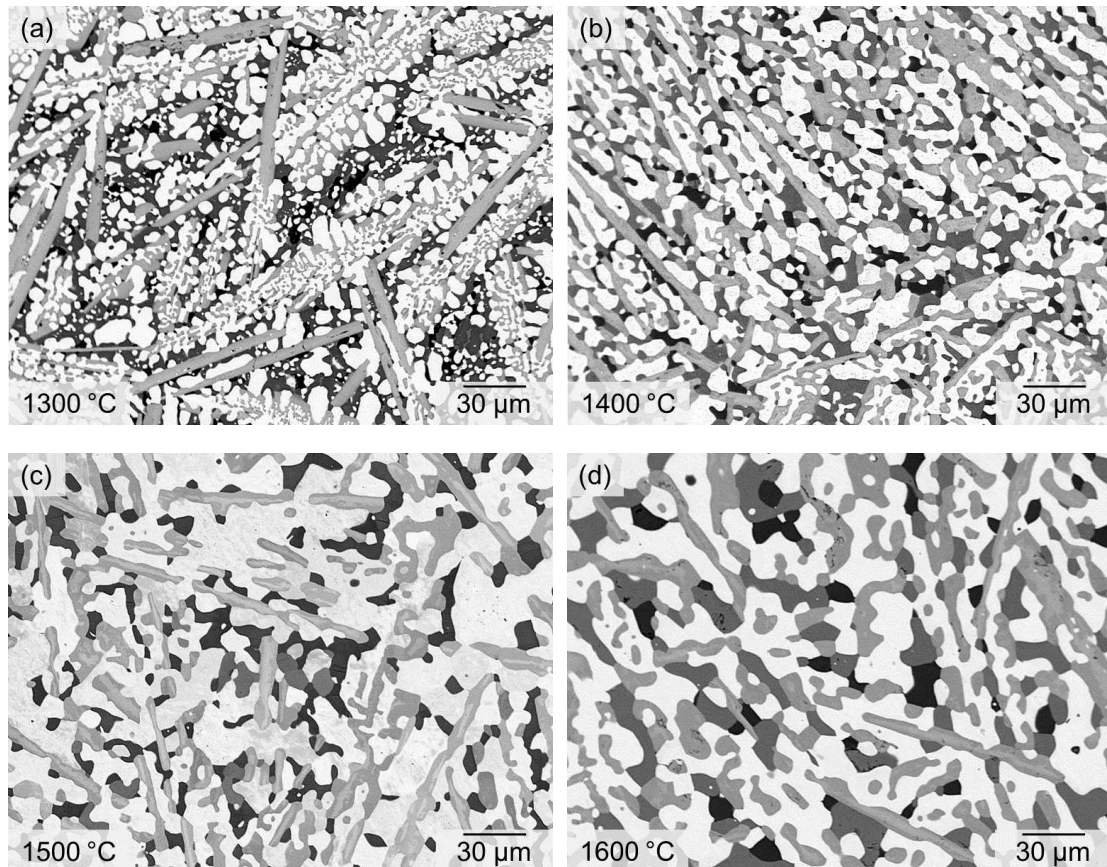


Abbildung 4.11: Repräsentative REM-Aufnahmen der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe nach jeweils 100 h für verschiedene Wärmebehandlungstemperaturen von (a) 1300 °C, (b) 1400 °C, (c) 1500 °C und (d) 1600 °C (hell dargestellt ist der Mo(Mk), grau die Phase Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>, dunkelgrau die Phase Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> und schwarz die Phase Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>)

pulvermetallurgischen Herstellung. So kann ihre Ausbildung aus der Schmelze unabhängig von der Zusammensetzung der Legierung möglicherweise ebenfalls verhindert werden.

Die im Gusszustand beobachtete Mo<sub>3</sub>Si Phase wandelt sich durch die Wärmebehandlung bei allen untersuchten Temperaturen um. Nach Gleichung 12 muss es sich dabei um eine eutektoide Umwandlung handeln. Der aus dem Si-Gehalt von Mo<sub>3</sub>Si theoretisch mögliche Anteil an Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> beträgt ungefähr 6 Vol.%. Dies zeigen die in Tabelle 4.8 aufgeführten Ergebnisse der mittels ESMA gemessenen Phasenzusammensetzung. Die Gegenüberstellung der gemessenen Phasenanteile des Gusszustandes mit denen nach der Wärmebehandlung zeigen darüber hinaus, dass diese Reaktion tatsächlich stattfindet. Die Phase Mo<sub>3</sub>Si wandelt sich in etwa 6 Vol.% Mo(Mk) und 6 Vol.% Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> um. Durch die hohe Standardabweichung des Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>-Phasenanteils lässt sich nicht genau bestimmen, ob dieser nach der Wärmebehandlung konstant bleibt oder ob sich Mo(Mk) ausscheidet, wie in der Literatur bereits berichtet wird [106]. Die REM-Untersuchung zeigt nur vereinzelte Mo(Mk)-Bildung in den

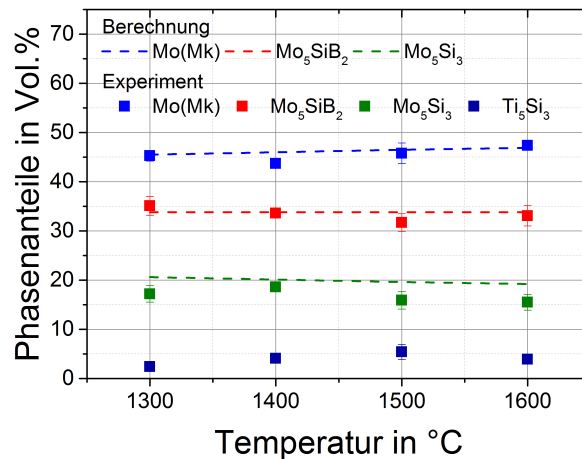


Abbildung 4.12: Experimentell ermittelte Phasenanteile in der Legierung  $Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe$  nach einer Wärmebehandlung von 100 h für unterschiedliche Temperaturen im Vergleich zu den berechneten Phasenanteilen

primär erstarrten  $Mo_5SiB_2$ -Nadeln. In den eutektischen Gefügebestandteilen bestehend aus  $Mo(Mk)$  und  $Mo_5SiB_2$  gibt es keine sekundäre Ausscheidung von  $Mo(Mk)$ .

Die Ergebnisse der ESMA-Messung in Tabelle 4.8 am Wärmebehandlungszustand von  $1600\text{ °C}$  für 100 h zeigen hinsichtlich der Löslichkeit von Ti in den verschiedenen Phasen eine sehr gute Übereinstimmung mit denen der Fe-freien  $Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti$  Legierung [25]. Auch in Anwesenheit von Fe bleibt die Löslichkeit unverändert. Neben der unterschiedlichen Anteilen von Ti in den verschiedenen Phasen ist ein weiterer Unterschied der Gehalt an gelöstem Fe. Dieses befindet sich überwiegend in den beiden Phasen  $Mo(Mk)$  und  $Mo_5Si_3$ , wohingegen  $Mo_5SiB_2$  und  $Ti_5Si_3$  kaum Fe aufnehmen. Das unterstützt die stabilisierende Wirkung von Fe auf die Bildung der  $Mo_5Si_3$  Phase.

Tabelle 4.8: Übersicht über den Ti-Gehalt in den verschiedenen Phasen für die Legierung  $Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti$  nach einer Wärmebehandlung bei  $1600\text{ °C}$  für 150 h

Phase	Mo in At.%	Si in At.%	B in At.%	Ti in At.%	Fe in At.%
$Mo(Mk)$	$70,9 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,1$	0	$24,6 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,1$
$Mo_5SiB_2$	$34,4 \pm 0,1$	$13,2 \pm 0,2$	$24,4 \pm 0,5$	$27,8 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,1$
$Mo_5Si_3$	$25,8 \pm 0,1$	$35,4 \pm 0,1$	0	$36,8 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$
$Ti_5Si_3$	$17 \pm 0,1$	$36,6 \pm 0,1$	0	$45,5 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$

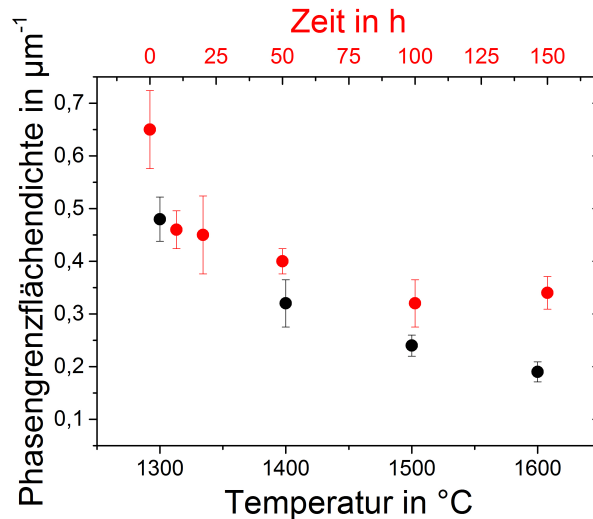


Abbildung 4.13: Abhängigkeit der Phasengrenzflächendichte der Legierung Mo<sub>12,5</sub>Si-8,5B-27,5Ti-2Fe von der Temperatur bei einer Haltezeit von 100 h (schwarze Datenpunkte) und von der Haltezeit bei 1400 °C (rote Datenpunkte)

Wie an den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.11 außerdem zu erkennen ist, wird das Gefüge mit zunehmender Wärmebehandlungstemperatur immer gröber. Der Mo(Mk) bildet nach der schmelzmetallurgischen Herstellung mit nachfolgender Wärmebehandlung sehr große Kolonien gleicher Orientierung, was EBSD-Messungen belegen. Diese Kolonien sind um mehr als eine Größenordnung größer als der mittlere Abstand der unterschiedlichen Phasen untereinander. Aus diesem Grund wird als Kennwert zur Beschreibung der Größenordnung des Gefüges nicht die Korngröße verwendet, sondern die Phasengrenzflächendichte (siehe Gleichung 5).

Die Phasengrenzflächendichte für die Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe ist in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungstemperatur für eine Haltezeit von 100 h, sowie in Abhängigkeit von der Haltezeit bei 1400 °C in Abbildung 4.13 aufgeführt. Mit zunehmender Temperatur wird die Phasengrenzflächendichte immer kleiner und damit der Abstand zwischen den Phasengrenzen größer. Gleichzeitig zeigt die Abbildung, dass bei 1400 °C die Vergrößerung des Gefüges nach 100 h zum Stillstand kommt. Für die Untersuchung des Kriechverhaltens ist das eine Grundvoraussetzung, um etwaige Effekte durch eine Vergrößerung des Gefüges auszuschließen.

Im Gegensatz dazu bleiben die Phasenanteile der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe über den kompletten untersuchten Zeitraum bei der entsprechenden Temperatur konstant. Dies ist in Abbildung 4.14 für 1400 °C beispielhaft dargestellt. Auch hier ist keine Beeinflussung des Kriechverhaltens zu erwarten. Des Weiteren wurde die Stabilität des Gefüges nach einer Wärmebehandlung bei 1600 °C und anschließender Auslagerung bei 1400 °C untersucht. Es konnte keine signifikante Veränderung der Phasengrenzflächendichte

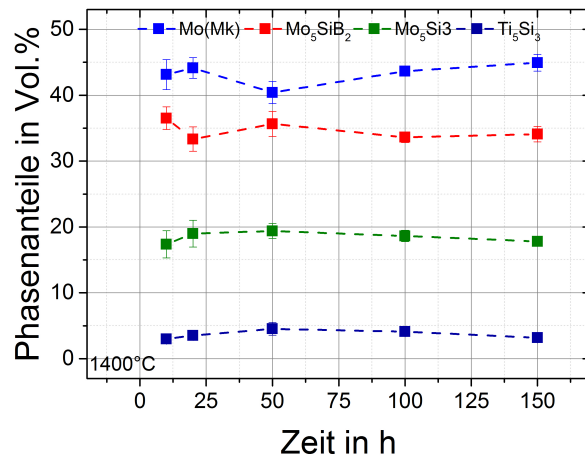


Abbildung 4.14: Abhängigkeit der Phasenanteile von der Wärmebehandlungsdauer für die Legierung  $Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe$  bei  $1400\text{ }^{\circ}C$

und der Phasenanteile festgestellt werden. Beide Resultate lassen den Schluss zu, dass nach einer entsprechenden Vergrößerung bei höherer Temperatur in der späteren Auslagerung bei Anwendungstemperatur keine Änderungen des Gefüges mehr auftreten.

Die aus dem Gusszustand bekannten eutektoiden Gefügebestandteile aus  $Mo(Mk)$  und  $Mo_5Si_3$  beziehungsweise  $Mo(Mk)$  und  $Ti_5Si_3$  haben sich bei  $1400\text{ }^{\circ}C$  innerhalb weniger Stunden bereits so weit vergrößert, dass sie nicht mehr als solche zu erkennen sind. Gleiches gilt auch für die höheren Wärmebehandlungstemperaturen. Abbildung 4.15 zeigt beispielhaft eine REM-Aufnahme der Legierung  $Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe$  nach einer Wärmebehandlung mit  $1400\text{ }^{\circ}C$  für 10 h. Dagegen dauert die Vergrößerung bei  $1300\text{ }^{\circ}C$  wesentlich länger. Selbst nach 100 h sind bei dieser Temperatur noch kleinere Bereiche als eutektoiden Gefügebestandteile identifizierbar (siehe Abbildung 4.11).

### 4.2.3 Das Umwandlungsverhalten von $Mo_3Si$

Wie im Kapitel 4.2.2 bereits beschrieben wurde, wandelt sich die  $Mo_3Si$ -Phase durch eine Wärmebehandlung zwischen  $1300\text{ }^{\circ}C$  und  $1600\text{ }^{\circ}C$  in die Phasen  $Mo(Mk)$  und  $Mo_5Si_3$  um. An dieser Stelle soll gezeigt werden, dass diese Umwandlung reversibel ist und es sich bei Gleichung 12 um eine eutektoiden Reaktion handelt. Hierfür wurde eine zusätzliche Wärmebehandlung bei  $1700\text{ }^{\circ}C$  für 100 h an einer Probe durchgeführt, die bereits bei  $1400\text{ }^{\circ}C$  homogenisiert wurde. Das Gefüge bestand demnach ursprünglich aus den Phasen  $Mo(Mk)$ ,  $Mo_5Si_3$ ,  $Mo_5SiB_2$  und  $Ti_5Si_3$ . Die REM-Aufnahme in Abbildung 4.16 (a) zeigt deutlich, dass sich bei  $1700\text{ }^{\circ}C$  der größte Anteil an  $Mo_5Si_3$  in  $Mo_3Si$  umgewandelt hat, wobei gleichzeitig der  $Mo(Mk)$  Phasenanteil sinkt.

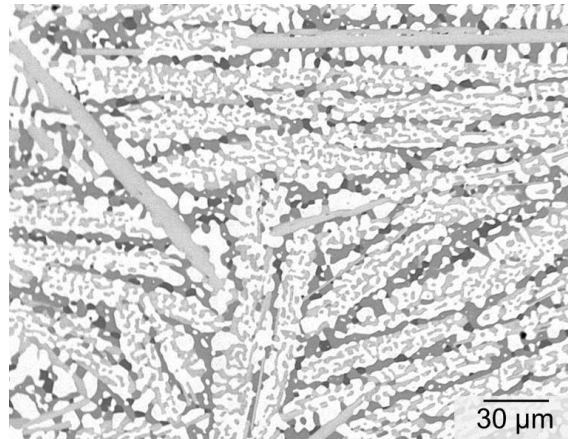


Abbildung 4.15: REM-Aufnahme der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe nach einer Wärmebehandlung von 1400 °C für 10 h

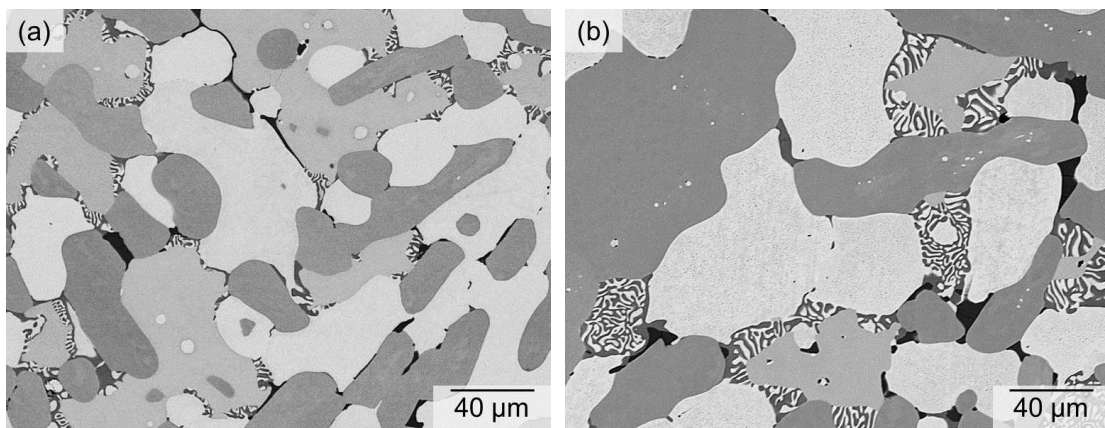


Abbildung 4.16: REM-Aufnahme der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe nach (a) einer Wärmebehandlung bei 1400 °C, gefolgt von einer weiteren Auslagerung bei 1700 °C jeweils für 100 h und (b) nach einer nachfolgenden Auslagerung bei 1400 °C für 20 h

Durch die langsame Abkühlung nach der Wärmebehandlung wandelt sich jedoch bereits ein Teil der  $\text{Mo}_3\text{Si}$ -Phase wieder um, wie an den lamellenartigen Strukturen zu erkennen ist. Das macht eine genaue Auswertung der Phasenanteile für den entsprechenden Wärmebehandlungszustand schwierig. Nichtsdestotrotz ist eine Auswertung möglich und die Phasenanteile sind in Tabelle 4.9 aufgeführt. Eine entsprechende Berechnung der Phasenanteile bei 1700 °C führt zu einem anderen Ergebnis. Demnach bildet sich bei dieser Temperatur kein  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , sondern  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  bleibt weiterhin stabil. Hier gibt es also eine deutliche Diskrepanz zwischen der Berechnung und dem Experiment. Werden die als eutektoiden Gefügebestandteile erkennbaren Bereiche abgezogen, verbleiben noch ungefähr 3 Vol.%  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ . Der restliche Phasenanteil bildet dann mit ungefähr der gleichen Menge

Tabelle 4.9: Übersicht über die Phasenanteile der Legierung  $\text{Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe}$  nach der Umwandlung von  $\text{Mo}(\text{Mk})$  und  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  in  $\text{Mo}_3\text{Si}$  und umgekehrt

Wärmebehandlung	Mo(Mk) in Vol.%	Mo <sub>5</sub> SiB <sub>2</sub> in Vol.%	Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> in Vol.%	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> in Vol.%	Mo <sub>3</sub> Si in Vol.%
Berechnung 1700 °C	48	33,7	18,3	-	-
1700 °C für 100 h	42,3 ± 3,4	34,8 ± 1,9	5,1 ± 1,5	3,9 ± 1,4	13,9 ± 5,9
1700 °C für 100 h + 1400 °C für 20 h	45,2 ± 1,5	33,5 ± 0,8	12,6 ± 1,5	4,1 ± 0,5	4,6 ± 1,3

an  $\text{Mo}(\text{Mk})$  die  $\text{Mo}_3\text{Si}$  Phase.

Wichtig ist an dieser Stelle, dass sich in  $\text{Mo}_3\text{Si}$  im Gegensatz zu  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  und  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  eine signifikante Menge an Fe löst. Der mit Hilfe von ESMA-Messungen bestimmte Wert von ungefähr 1,5 At.% entspricht relativ genau der Menge des in  $\text{Mo}(\text{Mk})$  und  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  enthaltenen Fe, sodass die Bildung einer zusätzlichen Fe-reichen Phase ausgeschlossen werden kann. Durch eine nachfolgende Wärmebehandlung bei 1400 °C für 20 h kann aber der größte Anteil an  $\text{Mo}_3\text{Si}$  wieder in  $\text{Mo}(\text{Mk})$  und  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  umgewandelt werden, wie in Abbildung 4.16 (b) dargestellt ist. Die Umwandlung geht dabei von Phasengrenzen aus. Bevorzugt findet diese an Tripelpunkten in der zwei-dimensionalen Darstellung der REM-Aufnahmen (siehe Abbildung 4.16 (b)) statt, an denen drei Phasen zusammenkommen. Da die  $\text{Mo}_3\text{Si}$  Gefügebestandteile nach der Wärmebehandlung bei 1700 °C ein zum Gusszustand vergleichsweise großes Volumen einnehmen, dauert die Umwandlung bei einer anschließenden Wärmebehandlung durch die langsame Diffusion deutlich länger als die Umwandlung aus dem Gusszustand. Weiterhin ist der umzuwandelnde Phasenanteil von  $\text{Mo}_3\text{Si}$  deutlich größer als im Gusszustand. Darum sind nach 20 h Auslagerung noch ungefähr 3 Vol.%  $\text{Mo}_3\text{Si}$  übrig, statt dass es wie bei der Umwandlung aus dem Gusszustand bereits nach 10 h zur vollständigen Umwandlung von  $\text{Mo}_3\text{Si}$  kommt. Die REM-Untersuchungen zeigen auch, dass sich ein kleiner Anteil von  $\text{Mo}_3\text{Si}$  in  $\text{Mo}(\text{Mk})$  und  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  umwandelt, wie dies auch in der Fe-freien Legierung beobachtet wird [140]. Ferner wird auch bei einer Wärmebehandlung bei 1700 °C nicht alles  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  aufgelöst.

Damit kann festgehalten werden, dass beide Formen der eutektoiden Umwandlung in Fe-haltigen  $\text{Mo-Si-B-Ti}$  Legierungen vorkommen. Insbesondere die Reaktion in  $\text{Mo}(\text{Mk})$  und  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  ist bisher in der Literatur noch nicht erwähnt worden und macht den Hauptanteil der Umwandlung von  $\text{Mo}_3\text{Si}$  aus. Prinzipiell kann diese Reaktion auch genutzt werden, um zweiphasige Legierungen aus  $\text{Mo}(\text{Mk})$  und  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  herzustellen. Dass die Reaktion zu  $\text{Mo}(\text{Mk})$  und  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  stattfindet ist insoweit verwunderlich, da diese Reaktion eigentlich durch die Hinzugabe von Fe unterdrückt werden müsste. Eine Erklärung könnte eine

mögliche Inhomogenität in der Fe-Verteilung sein. Der Nachweis mit EDX-Messungen in den unterschiedlichen Bereichen zeigt, dass beide Elemente in jeweils unterschiedlichen Anteilen vorkommen. Ob jedoch die unterschiedlichen Löslichkeiten von Fe und Ti in  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  und  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  dafür verantwortlich sind, oder ob die gemessenen Anteile nicht das Resultat der eutektoiden Reaktion sind, lässt sich nicht mit Gewissheit sagen. Variierende Fe- und Ti-Konzentrationen in der  $\text{Mo}_3\text{Si}$ -Phase konnten mittels EDX nicht beobachtet werden. Eine genauere Analyse dieses Sachverhalts wäre an zweiphasigen Legierungen mit variierenden Fe- und Ti-Gehalten möglich, diese aber nicht Ziel der hier durchgeführten Untersuchungen war.

#### 4.2.4 Der Einfluss der verschiedenen Legierungselemente

Neben der prinzipiellen Möglichkeit der Stabilisierung des  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  Phasengebiets stellt sich die Frage nach der Gültigkeit der Berechnung und dem Einfluss auf das Phasengebiet für variierende Legierungszusammensetzungen. Zuerst wird hierfür der Einfluss von Titan betrachtet. In Abbildung 4.17 sind die experimentell bestimmten Phasenanteile der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-2Fe mit unterschiedlichen Ti-Gehalten nach einer Wärmebehandlung bei 1400 °C und 20 h dem Ergebnis der thermodynamischen Berechnung gegenübergestellt.

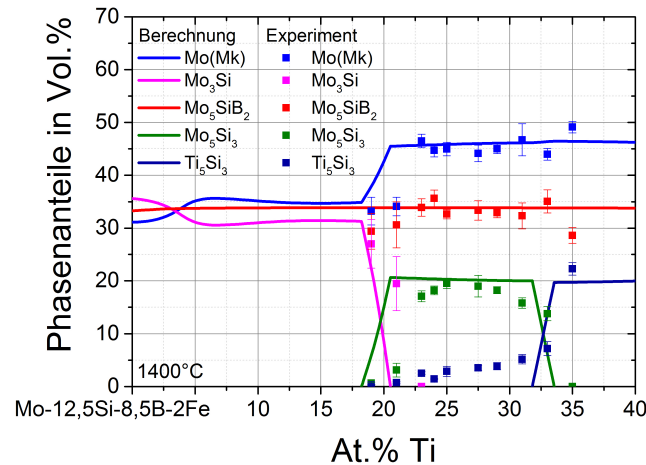


Abbildung 4.17: Gegenüberstellung der berechneten mit den experimentell gemessenen Phasenanteilen der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-2Fe mit variierendem Ti-Gehalt bei 1400 °C

Es wird ersichtlich, dass der mögliche Ti-Konzentrationsbereich zur Bildung des Phasengleichgewichts  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  experimentell kleiner ist, als durch die Berechnung suggeriert. Die Umwandlung von  $\text{Mo}_3\text{Si}$  in  $\text{Mo}(\text{Mk})$  und  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  beginnt erst



#### 4.2 Das Phasengebiet $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$ im System $\text{Mo-Si-B-Ti-Fe}$

bei höheren Ti-Konzentrationen zwischen 21 und 23 At.%. Des Weiteren tritt  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  auf, sobald aus  $\text{Mo}_3\text{Si}$  die  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ -Phase gebildet wird. Der Anteil an  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  nimmt dann mit steigendem Ti-Gehalt kontinuierlich zu, bis dieser so groß wird, dass kein  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  mehr auftritt. Dennoch zeigen die Ergebnisse, dass die Berechnung weitestgehend mit den experimentellen Befunden übereinstimmt. Der mögliche Ti-Konzentrationsbereich ist zwar kleiner als vorausgesagt, aber durch die Stabilisierung mit Fe bei 1400 °C ungefähr 9 At.% groß.

Die leichte Diskrepanz zwischen dem berechneten Ergebnis und dem Experiment für den zur Bildung des Phasengebiets  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  notwendigen Ti-Konzentrationsbereich hängt mit den für die Berechnung verwendeten Modellen der einzelnen Phasen zusammen. Der Ti-Konzentrationsbereich wird im Speziellen bei niedrigeren Ti-Gehalten überschätzt. Die  $\text{Mo}_3\text{Si}$ -Phase geht in die Berechnung als Modell mit fester Stöchiometrie von 25 At.% Si ein. Die Ergebnisse der ESMA-Messungen zeigen aber, dass diese Phase nur rund 22,5 At.% Si besitzt, was gut mit den Ergebnissen von Y. Yang und Kollegen übereinstimmt [25]. Auch in anderen Untersuchungen zur  $\text{Mo}_3\text{Si}$  Phase wurde bereits festgestellt, dass es sich dabei nicht um eine exakt stöchiometrische Phase handelt, sondern der Si-Gehalt bei 24 At.% liegt und davon um bis zu 0,5 At.% abweichen kann [69]. Der geringere Si-Gehalt wird in der Literatur mit einem entsprechend hohen Anteil an Leerstellen begründet. Im Hinblick auf die gemessene Elementverteilung in der  $\text{Mo}_3\text{Si}$  Phase zeigt sich vielmehr, dass gegenüber der berechneten Zusammensetzung der Anteil an Mo etwa 3,5 At.% höher ausfällt und gleichzeitig der Ti-Gehalt 2 At.% niedriger ist. Hinzu kommt, dass das Modell für  $\text{Mo}_3\text{Si}$  fast keine Löslichkeit von Fe berücksichtigt, die den ESMA-Messungen nach aber 1,5 At.% beträgt. Dies führt letztendlich zu einem anderen e/a-Verhältnis im Vergleich zur berechneten Zusammensetzung. Dieses Verhältnis ist ein entscheidendes Kriterium für die Stabilität einer Phase [177–179] und wurde im System Mo-Si-B beispielhaft schon für  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  nachgewiesen [116]. Im Fall der hier untersuchten  $\text{Mo}_3\text{Si}$ -Phase können die e/a Verhältnisse für die entsprechenden Zusammensetzungen Tabelle 4.10 entnommen werden.

Das experimentell bestimmbare e/a-Verhältnis der Ti- und Fe haltigen  $\text{Mo}_3\text{Si}$  Phase ist größer als für die berechnete Zusammensetzung, die kein Fe und mehr Si enthält. Dadurch wird die Stabilität der berechneten ternären gegenüber der binären  $\text{Mo}_3\text{Si}$ -Phase kleiner. Das hat zur Folge, dass in der Simulation die  $\text{Mo}_3\text{Si}$  Phase schon bei kleineren Ti-Gehalten instabil wird und sich in  $\text{Mo}(\text{Mk})$  und  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  umwandelt. Eine entsprechende Anpassung des verwendeten Modells kann mit großer Wahrscheinlichkeit zu einer genaueren Berechnung führen. Unglücklicherweise erlaubt die Software keine direkten Eingriffe in die verwendeten Modelle, sodass diese Hypothese nicht überprüft werden kann.

Neben Fe hat auch Si einen stabilisierenden Einfluss auf den möglichen Ti-Konzentrationsbereich zur Bildung von  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ . Für vier verschiedene Si-Konzentrationen ist dies in

Tabelle 4.10: Gegenüberstellung der e/a Verhältnisse für die Mo<sub>3</sub>Si-Phase

	Mo <sub>3</sub> Si nach [69]	Mo <sub>3</sub> Si nach Berechnung (Mo-12,5Si-8,5B- 21Ti-2Fe)	Mo <sub>3</sub> Si nach Experiment (Mo- 12,5Si-8,5B-21Ti-2Fe bei 1600 °C)
Mo in At.%	76	47	47,7
Si in At.%	24	25	22,3
Ti in At.%	-	28	28,5
Fe in At.%	-	-	1,5
e/a-Verhältnis	5,52	4,94	5,01

Abbildung 4.18 dargestellt. Interessanterweise erhöht zusätzliches Si anders als der in Kapitel 4.2.2 gezeigte Einfluss der Temperatur vor allem die Stabilisierung von Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> bei größeren Ti-Konzentrationen. Unter Berücksichtigung eines konstanten B-Gehalts ist Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> den Berechnungen nach die einzige stabile Phase, die zusätzliches Si aufnehmen kann. Da diese mehr Ti löst, als die anderen beiden Phasen Mo(Mk) und Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>, führt ein höherer Si-Anteil dann zu einer Stabilisierung bei größeren Ti-Konzentrationen. Zusätzlich wirkt sich der Si-Gehalt auch auf den Phasenanteil dieser Phase aus. Mehr Si führt aus den bereits genannten Gründen zu einem Anstieg des Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Phasenanteils. In Abbildung 4.19 sind die experimentell bestimmten Phasenanteile für eine Mo-8,5B-25Ti-2Fe Legierung mit variierendem Si-Gehalt den berechneten Phasenanteilen gegenüber gestellt. Sowohl die Berechnung, als auch die experimentelle Untersuchung fand bei 1400 °C statt.

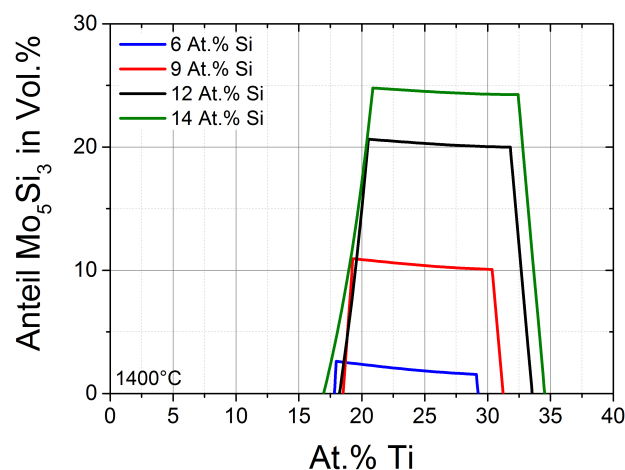


Abbildung 4.18: Berechneter Phasenanteil von Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> in Abhängigkeit des Ti-Gehalts für Legierungen mit variabler Si-Konzentration und konstantem Gehalt an B = 8,5 At.% und Fe = 2 At.% mit Rest = Mo bei 1400 °C

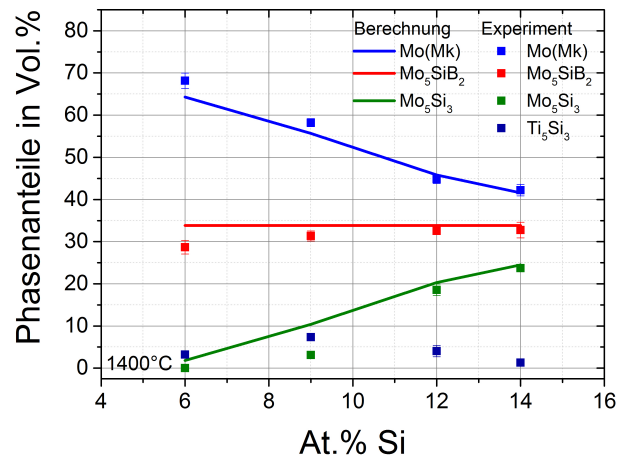


Abbildung 4.19: Gegenüberstellung der berechneten mit den experimentell gemessenen Phasenanteilen der Legierung  $\text{Mo-8,5B-25Ti-2Fe}$  mit variierendem Si-Gehalt bei  $1400\text{ °C}$

Im Falle des Experiments mit einer Wärmebehandlungszeit von 20 h wird der erwartete Anstieg des  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  Phasenanteils auf Kosten des  $\text{Mo}(\text{Mk})$  für steigende Si-Konzentrationen bestätigt. Über den kompletten untersuchten Si-Konzentrationsbereich tritt ebenfalls die  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  Phase auf. Den bisherigen experimentellen Beobachtungen folgend ist dies nicht unerwartet. Die Ursache ist in der gewählten schmelzmetallurgischen Herstellung zu finden. Bei 6 At.% Si wird kein  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  gebildet. Alles zur Verfügung stehende Si wird in  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  gebunden, dessen Phasenanteil ungefähr dem erwarteten Anteil an  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  entspricht. Der Anteil an  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  wird bei 9 At.% Si sogar noch größer und ergibt zusammen mit dem gemessenen Phasenanteil von  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  den aus der Berechnung erwarteten Wert. Mit weiter zunehmender Si-Konzentration sinkt dann der gebildete  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ -Anteil.

Das Legierungselement B ist im System  $\text{Mo-Si-B-Ti-Fe}$  das einzige, das mit zunehmendem Legierungsanteil den Ti-Konzentrationsbereich zur Bildung des Phasengleichgewichts  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  nahezu unverändert lässt. Der Grund dafür ist die im Vergleich zu  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  deutlich niedrigere Si-Konzentration von  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ , in dem der größte Anteil an B gelöst wird. Das beeinflusst den Ti-Konzentrationsbereich, der zu einem großen Teil vom Si zur Bildung von  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  abhängt, für technisch relevante  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  Phasenanteile zwischen 25 und 35 Vol.% nur geringfügig [17, 18]. Dazu notwendige B-Konzentrationen betragen zwischen 7 und 9 At.%. In Abbildung 4.20 ist der berechnete Effekt für verschiedene B-Konzentrationen bei  $1400\text{ °C}$  veranschaulicht. Einen größeren Effekt als auf den Ti-Konzentrationsbereich hat der B-Gehalt auf den Phasenanteil von  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ . Mit zunehmender B-Konzentration sinkt dieser. Da jedoch auch dieser Einfluss deutlich geringer ist als beispielsweise für Si (vergleiche Abbildung 4.18), wird auf eine Verifikation der

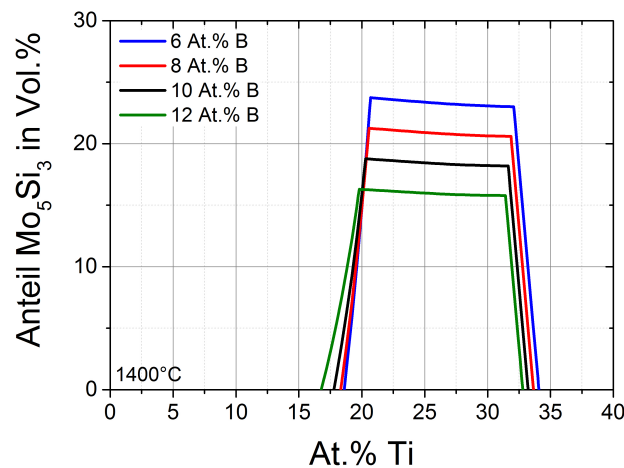


Abbildung 4.20: Berechneter Phasenanteil von Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> in Abhängigkeit des Ti-Gehalts für Legierungen mit variabler B-Konzentration und konstantem Gehalt an Si = 12,5 At.% und Fe = 2 At.% mit Rest = Mo bei 1400 °C

Berechnung verzichtet.

Eine Änderung der Ti-Konzentration innerhalb des Mo(Mk) + Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> Phasengebiets hat keine signifikante Auswirkung auf die Phasenanteile von Mo(Mk) und den intermetallischen Phasen. Daher ist eine Abhängigkeit der Phasengrenzflächendichte vom Ti-Gehalt nicht zu erwarten und wird auch nicht beobachtet, wie Abbildung 4.21 zeigt. Weiterhin ist erkennbar, dass die Si-Konzentration aufgrund des zunehmenden Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Phasenanteils einen großen Einfluss auf die Phasengrenzflächendichte hat.

### 4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse und abschließende Diskussion

Als geeignetes Legierungselement zur Stabilisierung beziehungsweise Erweiterung des Phasengebiets Mo(Mk) + Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> konnte Fe identifiziert werden. Eine Zugabe von 2 At.% zur Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti als Substitution von Mo genügt, um dieses Phasengebiet um über 70 % hinsichtlich des notwendigen Ti-Konzentrationsbereichs gegenüber einer Fe-freien Legierung zu vergrößern. Bei einem höheren Fe-Gehalt besteht jedoch die Gefahr, dass sich zusätzliche Fe-reiche Phasen bilden.

Der Effekt von Fe auf die Stabilität der Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Phase konnte mit Hilfe von zwei Kriterien beschrieben werden. Das erste Kriterium ist der Einfluss von Fe auf die Gitterkonstante von Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Durch das auf den Mo-Plätzen gelöste Ti werden prinzipiell die a- und c-Achse vergrößert. Fe verringert mit zunehmender Konzentration durch die Besetzung sowohl der Mo- als auch der Si-Plätze diese wieder. Beim zweiten Kriterium handelt es sich um das Verhältnis von Valenzelektronen je Atom. Für den W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Strukturtyp, den

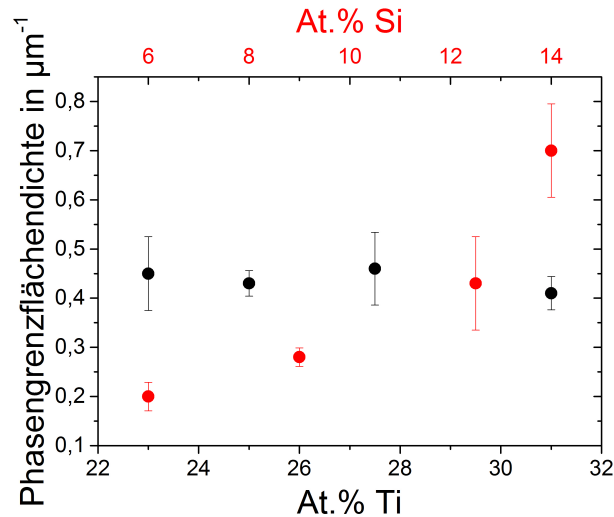


Abbildung 4.21: Abhängigkeit der Phasengrenzflächendichte vom Ti-Gehalt für die Legierung Mo-12,5Si-8,5B-xTi-2Fe (schwarz) sowie vom Si-Gehalt der Legierung Mo-xSi-8,5B-25Ti-2Fe (rot) jeweils im Wärmebehandlungszustand 1400 °C und 20 h

auch  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  aufweist, liegt das  $e/a$ -Verhältnis bei Werten zwischen 4,625 und 5,25. Die Hinzugabe von Ti zu  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  verringert dieses Verhältnis und nähert es dem Optimum für  $\text{Mn}_5\text{S}_3$ -Strukturtypen, wie beispielsweise  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , an. Fe dagegen wirkt dem, wie im Fall der Gitterkonstanten, entgegen. Bei der Analyse der beiden ersten Kriterien wird deutlich, dass diese eng miteinander verknüpft sind. Phasen vom  $\text{W}_5\text{Si}_3$ -Strukturtyp haben mit Ausnahme von  $\text{V}_5\text{Si}_3$  alle ein  $c/a$ -Verhältnis von ungefähr 0,5. Folglich müssen Elemente, die sowohl das  $c/a$ -Verhältnis als auch das  $e/a$ -Verhältnis für  $\text{W}_5\text{Si}_3$ -Strukturen stabilisieren, einen entsprechenden Einfluss auf die  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  Phase ausüben.

Die erfolgreiche Beschreibung des stabilisierenden Effektes durch Fe erlaubt es nun, mit einfachem experimentellem Aufwand weitere Elemente zu identifizieren, die die  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  Phase und damit auch das Phasengebiet  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  stabilisieren. Dabei können auch Elemente untersucht werden, die sich nicht in der kommerziell erhältlichen Datenbank für die Software Pandat befinden. So lassen sich die beschriebenen Kriterien aber auch für eine erste Abschätzung anwenden, um die bereits ausgeschlossenen Elemente Al, Cr, Hf, Re und Zr nochmals zu bewerten. Al beispielsweise erfüllt zwar die Hume-Rothery Regel hinsichtlich des Atomgrößenunterschieds und könnte sowohl die Mo- als auch die Si-Plätze besetzen. Jedoch verschlechtert Al das  $e/a$ -Verhältnis, da es zu wenige Valenzelektronen mit einbringt. Re dagegen könnte das  $e/a$ -Verhältnis verbessern, kann aber aufgrund seines Atomradius keine Si-Gitterplätze einnehmen. Bei Hf und Zr wird keines der Kriterien erfüllt. Etwas anders sieht es für Cr aus, welches als Element ohne nennenswerten Effekt auf die Stabilität des  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  Phasengebiets identifiziert

wurde. Es kann theoretisch beide Gitterplätze belegen, hat aber maximal genauso viele Valenzelektronen wie Mo. Es führt also beim  $e/a$ -Verhältnis zu keiner Verbesserung und kann damit nicht zusätzlich stabilisierend wirken. Für das Element Mn, welches laut der Berechnungen einen stabilisierenden Effekt aufweist, werden die untersuchten Kriterien dagegen komplett erfüllt. Es kann sowohl beide Elemente im Gitter substituieren, als auch das  $e/a$  für den  $W_5Si_3$  Strukturtyp stabilisieren.

Eine weitere Erkenntnis aus der erfolgreichen Beschreibung des stabilisierenden Effektes von Fe auf die Phase  $Mo_5Si_3$  mit Hilfe der  $e/a$ - und  $c/a$ -Verhältnisse muss aber auch lauten, dass Ti tatsächlich nicht zur Stabilisierung dieser Phase beiträgt. Beide Verhältnisse werden durch Ti negativ beeinflusst, wie die Experimente zu den mit verschiedenen Ti- und Fe-Gehalten untersuchten  $Mo_5Si_3$ -Phasen zeigen. So tritt die  $Mo_5Si_3$ -Phase auf, wenn das  $e/a$ -Verhältnis oberhalb von 4,49 liegt. Unterhalb eines Werts von 4,35 dagegen ist  $Ti_5Si_3$  stabil. Hier liegt daher die Vermutung nahe, dass Ti die  $Mo_3Si$ -Phase in noch stärkerem Maße destabilisiert. Damit wird diese ab einer gewissen Ti-Konzentration unterdrückt, wodurch sich ein Phasengleichgewicht aus  $Mo(Mk) + Mo_5Si_3 + Mo_5SiB_2$  einstellen kann. Die auf die  $Mo_5Si_3$ -Phase destabilisierende Wirkung zeigt sich auch in dem sehr schmalen Ti-Konzentrationsbereich in Mo-Si-B-Ti Legierungen, in welchen die  $Mo_5Si_3$ -Phase nicht reproduzierbar nachgewiesen werden konnte [25, 32]. Hohe Ti-Gehalte stabilisieren verstärkt die  $Ti_5Si_3$ -Phase und das Zulegieren von Fe schwächt diesen Effekt ab. Zu dieser Fragestellung ist aber noch zusätzliche Forschung notwendig. Des Weiteren kann daraus geschlossen werden, dass die Bestimmung von Phasengleichgewichten durch die thermodynamische Beschreibung zwar korrekt, jedoch die Interpretation der tatsächlichen Verhältnisse irreführend sein kann. Zusätzlich zu diesen Simulationen bietet sich daher immer eine weitere Kontrolle mit Hilfe von zusätzlichen Kriterien an, wie dies mit der in dieser Arbeit angewendeten Abschätzung der  $e/a$ - beziehungsweise  $c/a$ - Verhältnisse erfolgte.

In der experimentellen Beschreibung des Mo-Si-B-Ti-Fe Systems konnte gezeigt werden, dass die thermodynamischen Berechnungen und die experimentellen Ergebnisse für den stabilisierenden Effekt von Fe auf die Bildung des Phasengleichgewichts  $Mo(Mk) + Mo_5Si_3 + Mo_5SiB_2$  in der Modellegierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe gut überein stimmen. Nach der Wärmebehandlung bis 1600 °C besteht das Gefüge aus  $Mo_5SiB_2$ ,  $Mo(Mk)$ ,  $Mo_5Si_3$  und  $Ti_5Si_3$ . Höhere Wärmebehandlungstemperaturen führen auch zu einer niedrigeren Phasengrenzflächendichte, die als charakteristischer Kennwert zur Beschreibung der Größenordnung des Gefüges verwendet wird. Gleichzeitig stellt sich aber nach einer bestimmten Wärmebehandlungsdauer eine gleichbleibende Phasengrenzflächendichte des Gefüges ein, so wie dies bei 1400 °C nach 100 h der Fall ist. Die Phasenanteile werden dagegen von der Dauer der Wärmebehandlung nicht beeinflusst.

Bei 1700 °C wird aus  $Mo(Mk)$  und  $Mo_5Si_3$  über eine eutektoide Reaktion nach Glei-

chung  $\text{Mo}_3\text{Si}$  gebildet, dass sich durch eine anschließende Wärmebehandlung bei  $1400^\circ\text{C}$  wieder umwandelt. Die Umwandlung von  $\text{Mo}_3\text{Si}$  in  $\text{Mo}(\text{Mk})$  und  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  benötigt mehr Zeit, als die Umwandlung des im Gusszustand vorliegenden  $\text{Mo}_3\text{Si}$  in eben jene Phasen. Grund ist neben dem deutlich höheren Phasenanteil nach der Wärmebehandlung bei  $1700^\circ\text{C}$  auch das vergrößerte Gefüge. Beides verursacht längere Diffusionswege. Die Reaktion startet generell an Phasengrenzen und dabei bevorzugt an Tripelpunkten. Die Umwandlung wird jedoch nicht durch die Berechnungen vorhergesagt. Auch gibt es bisher keinen Vermerk in der Literatur, dass diese Reaktion stattfindet. Aus Sicht der Legierungsentwicklung bietet sich hier aber eine Möglichkeit, sehr feine Gefüge aus  $\text{Mo}(\text{Mk})$  und  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  einzustellen. Da Ti-haltiges  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  auch bei  $820^\circ\text{C}$  eine sehr gute Oxidationsbeständigkeit zeigt [28], kann dies auch auf eine zweiphasige Legierung zutreffen, solange die Diffusionswege klein genug bleiben, um eine passivierende Oxidschicht zu bilden.

Darüber hinaus konnte auch die Reaktion aus Gleichung 11 beobachtet werden, bei der sich aus  $\text{Mo}_3\text{Si}$  die beiden Phasen  $\text{Mo}(\text{Mk})$  und  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  bilden, wenn auch der Anteil der stattfindenden Umwandlung gering war im Vergleich zur eutektoiden Reaktion nach Gleichung 12. Diese Reaktion wurde bereits in einer Fe-freien Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti Legierung beschrieben, allerdings ohne dass die  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ -Phase in dieser Legierung nachgewiesen werden konnte [140]. Die Ursache für die Anwesenheit dieser Umwandlung in einer Legierung mit Fe lässt sich nur aufgrund von Konzentrationsunterschieden im Fe- oder Ti-Gehalt erklären. Des Weiteren ist die  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  Phase selbst nach einer Wärmebehandlung bei  $1700^\circ\text{C}$  stabil. Es kommt durch die Wärmebehandlungen jedoch nicht zu einer signifikanten Neubildung dieser Phase. Dagegen nimmt der Phasenanteil von  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  mit zunehmendem Ti-Gehalt in der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-2Fe-xTi zu. Eine mögliche Unterdrückung der  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ -Phase deuten die Ergebnisse der Untersuchungen zu unterschiedlichen Si-Gehalten bei gleichbleibender Ti-Konzentration an. Mit steigendem Si-Anteil nimmt der Phasenanteil an  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  ab. Mit der schmelzmetallurgischen Herstellung lässt sich die Bildung der  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ -Phase also nur mit zunehmenden Si-Gehalten unterdrücken. Dies erhöht jedoch auch den Anteil an intermetallischen Phasen auf Kosten des  $\text{Mo}(\text{Mk})$ . Unter Umständen erfüllen diese Legierungen dann zwar die Kriterien hinsichtlich des Oxidationswiderstands und der Kriechbeständigkeit für Hochtemperaturanwendungen, aber der spröde Charakter dieser Phasen wird dann zunehmend dominant. Aus diesem Grund wäre eine Anpassung der Herstellung beispielsweise durch die Pulvermetallurgie sinnvoll, war aber im Zuge dieser Arbeit nicht Gegenstand der Untersuchungen.

Die Größenordnung des Gefüges kann nicht durch die Korngröße definiert werden, da insbesondere der  $\text{Mo}(\text{Mk})$  große Kolonien gleicher Orientierung bildet. Eine relevantere Kenngröße ist an dieser Stelle der Abstand zwischen den verschiedenen Phasengrenzen und kann durch die Phasengrenzflächendichte beschrieben werden. Sie ist dabei abhängig von der Temperatur und der Dauer der Wärmebehandlung, sowie von der Si-Konzentration.

#### *4 Phasenbildung und Gefüge*

Letztere beeinflusst die Phasengrenzflächendichte durch den Phasenanteil der  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ -Phase. Die Phasengrenzflächendichte hat, genauso wie die Korngröße, unter Umständen einen großen Einfluss auf die Hochtemperatureigenschaften dieser Legierungen. Für die Oxidationsbeständigkeit sind feine Gefüge aufgrund der kürzeren Diffusionswege zur Bildung einer passivierenden Oxidschicht von Vorteil [87]. Dagegen spricht die durch eine gröbere Mikrostruktur erhöhte Kriechbeständigkeit einiger Mo-Si-B Legierungen [88, 115]. Beide Eigenschaften müssen gegeneinander abgewogen und dementsprechend die Größenordnung des Gefüges gezielt eingestellt werden.



## 5 Kriechen von Mo-Si-B-Ti-Fe Legierungen

Das Kriechverhalten und die Beschreibung des wirksamen Kriechmechanismus sind wichtige Aspekte bei der Entwicklung neuer Hochtemperaturwerkstoffe. Aus diesem Grund werden in diesem Kapitel Legierungen im Mo(Mk) + Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> Phasengebiet dementsprechend untersucht und mit aus der Literatur bekannten Kriechdaten anderer Hochtemperaturwerkstoffe verglichen.

### 5.1 Beschreibung des Kriechverhaltens

#### 5.1.1 Die Kriechkurve

In Abbildung 5.1 sind typische Kriechkurven bei 200 MPa der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur und dem Wärmebehandlungszustand dargestellt. Das Kriechverhalten von Mo-Si-B-Ti Legierungen wird dabei durch mehrere Kriterien gekennzeichnet. Zum einen existiert unabhängig von Prüftemperatur oder Wärmebehandlungszustand und damit auch von unterschiedlichen Phasengrenzflächendichten ein charakteristisches Minimum. Dieses tritt bei 200 MPa angelegter Spannung immer bei ungefähr 2% wahrer plastischer Dehnung ( $\epsilon_w$ ) auf. Zum anderen nimmt die minimale Dehnrates mit zunehmender Wärmebehandlungstemperatur ab. Die Zunahme der Dehnrates nach dem Minimum relativ zu diesem ist bei verschiedenen Versuchstemperaturen bei gleichem Wärmebehandlungszustand identisch, sie nimmt aber bei höheren Wärmebehandlungstemperaturen zu. Des Weiteren gleichen sich die Dehnrates für die Wärmebehandlungszustände bei 1400 °C und 1700 °C nach einer wahren plastischen Dehnung von ungefähr 30% aneinander an und dies wäre vermutlich auch für den bewusst vorher abgebrochenen Versuch für die Glühtemperatur von 1600 °C ebenso der Fall gewesen.

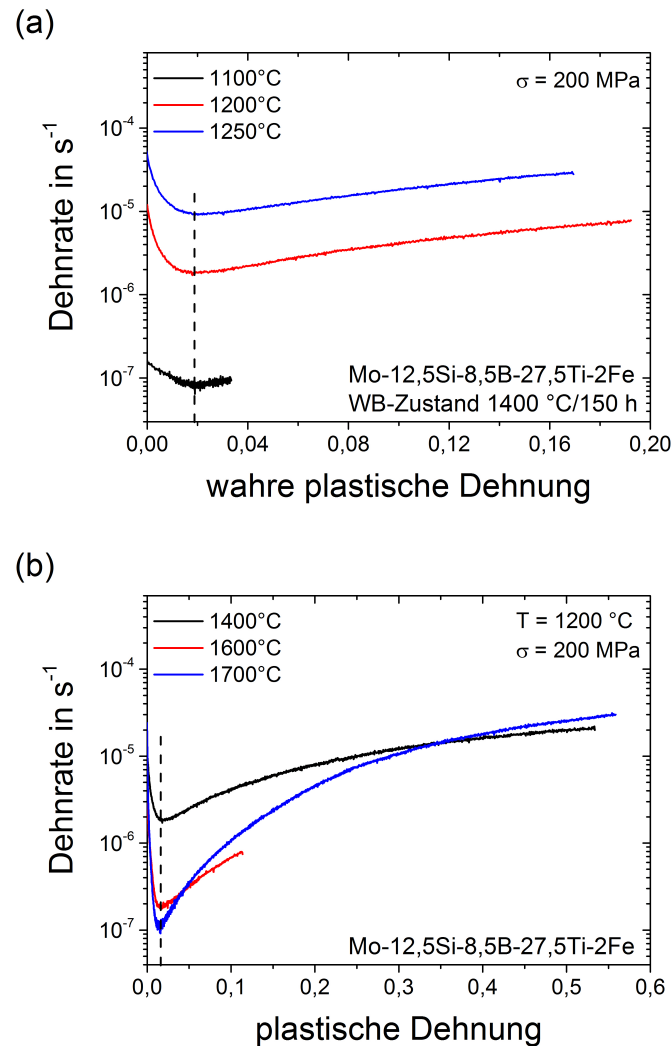


Abbildung 5.1: Typische Kriechkurven der untersuchten Legierungen, in diesem Fall für Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe bei 200 MPa in Abhängigkeit von (a) unterschiedlichen Versuchstemperaturen und (b) unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen bei 1200 °C, die gestrichelte Linie markiert das Minimum

### 5.1.2 Charakteristisches Minimum und Zunahme der Dehnrate

Um das charakteristische Minimum zu erklären, ist es notwendig, die Entwicklung des Gefüges für unterschiedliche Kriechstadien zu untersuchen, da dies in der Regel auf eine Veränderung des Gefüges zurückzuführen ist. Für die Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe im Wärmebehandlungszustand von 1400 °C für 150 h sind in Abbildung 5.2 REM-Aufnahmen für unterschiedliche wahre plastische Dehnungen bei 1200 °C und 200 MPa dargestellt.

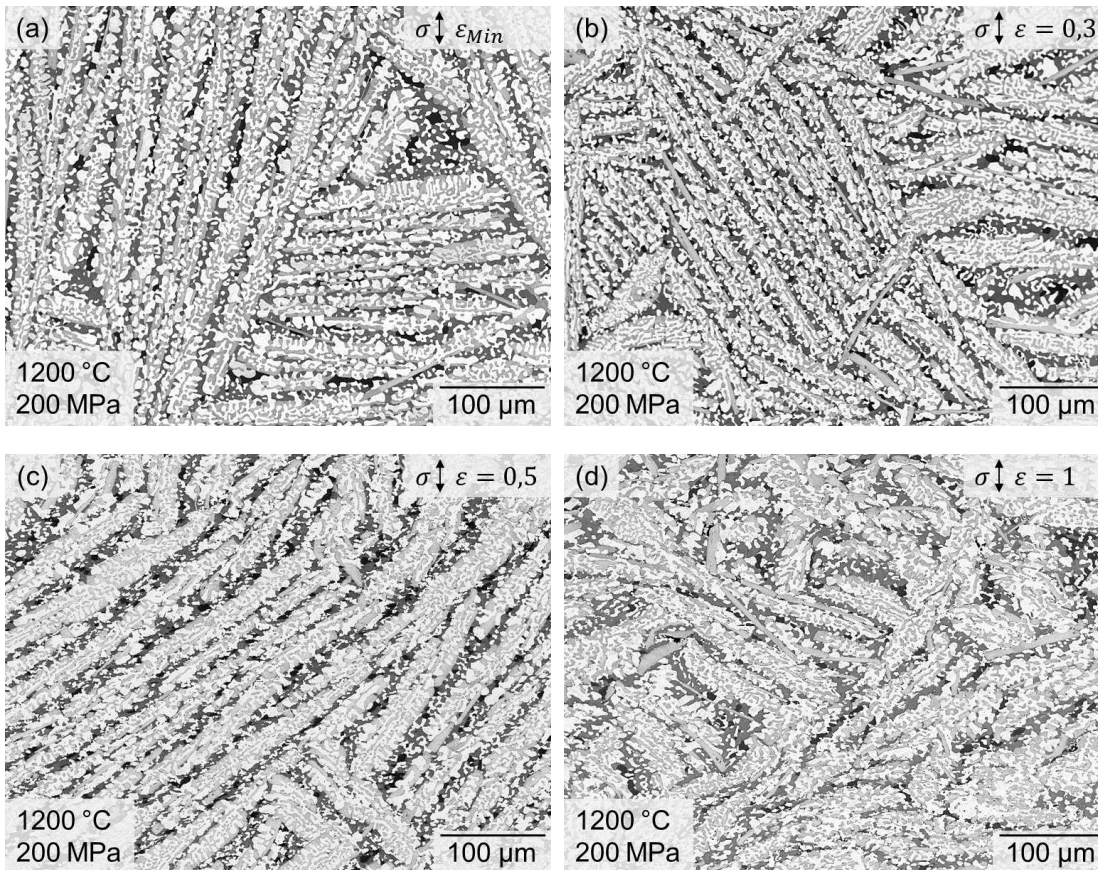


Abbildung 5.2: REM-Aufnahmen im BSE-Modus für unterschiedliche Kriechverformungen bei 1200 °C mit 200 MPa mit (a) Dehnung bis zum Minimum, (b) bis 30 % Dehnung, (c) bis 50 % Dehnung und (d) bis 100 % Dehnung

Zwischen dem Minimum der Dehnrate und einer wahren plastischen Dehnung von 0,3 gibt es keine sichtbare Veränderung des Gefüges. Diese wird jedoch deutlich erkennbar bei  $\epsilon_w = 0,5$  und  $\epsilon_w = 1$ . Die aus dem Ausgangsgefüge bekannten eutektischen Bestandteile aus  $\text{Mo}(\text{Mk})$  und  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  richten sich überwiegend im Winkel von  $45^\circ$  zur angelegten Druckspannung aus. Darüber hinaus bilden die  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  Phasenanteile Cluster zwischen den eutektischen Gefügebestandteilen. Anfangs Zeilenförmig bei der wahren plastischen Dehnung 0,5 und bei 1 dann teilweise auch in kompakteren Kolonien. Die Phasengrenzflächendichte nimmt anfangs tendenziell leicht zu, wie Abbildung 5.3 zeigt. Bei stärkeren Verformungszuständen bleibt diese nahezu konstant. Außerdem überlappen die Streubalken der Standardabweichung, was auf keine signifikante Änderung der Phasengrenzflächendichte hindeutet. Bei größer werdender Verformung tritt eine Sättigung der Dehnrate, mit anderen Worten ein Plateau in  $\dot{\epsilon}$ , ein. Dieses korreliert augenscheinlich mit der konstant bleibenden Phasengrenzflächendichte, woraus sich schließen lässt, dass die Veränderung des Gefüges größtenteils abgeschlossen ist.

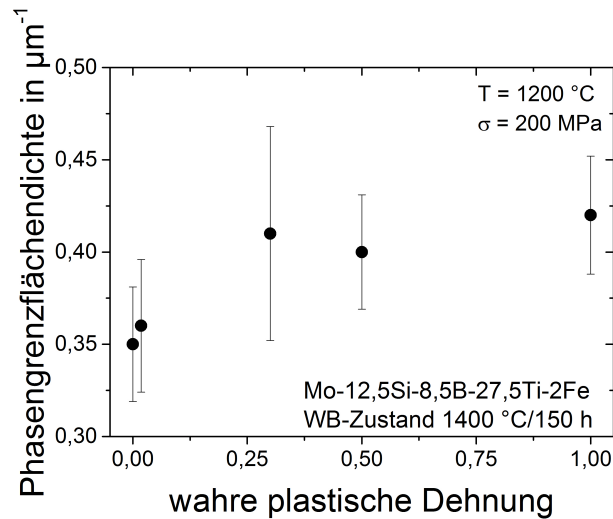


Abbildung 5.3: Abhängigkeit der Phasengrenzflächendichte von der Kriechverformung bei 1200 °C und 200 MPa für die Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe im Wärmebehandlungszustand 1400 °C für 150 h

Ein erster Rückschluss auf den dominierenden Kriechmechanismus erlauben die in Abbildung 5.4 dargestellten EBSD Orientierungskarten. Hier wird das Ausgangsgefüge vor dem Kriechen mit dem bis 0,5 wahrer plastischer Dehnung verformten Zustand verglichen. Im Ausgangszustand sind die in Kapitel 4.2.2 bereits beschriebenen Mo(Mk)-Kolonien zu sehen, die die Beschreibung durch die Phasengrenzflächendichte sinnvoller machen. Im verformten Gefüge dagegen wird deutlich, dass sich diese wenigen großen Kolonien zugunsten vieler kleiner Körner aufgelöst haben. Die mittlere Subkorngröße im Mo(Mk) beträgt jetzt ungefähr 7  $\mu\text{m}$ . Wird über den reziproken Wert der Phasengrenzflächendichte ein mittlerer Abstand der Phasengrenzen gebildet, so liegt dieser Wert mit 2,5  $\mu\text{m}$  in derselben Größenordnung. Die Bildung neuer Subkörner bedeutet gleichzeitig eine hohe Aktivität von Versetzungen, was auf Versetzungskriechen hindeutet. Der wirksame Kriechmechanismus soll später in Abschnitt 5.3 geklärt werden. Es kommt aber trotz der großen Verformung nicht zur Ausbildung einer signifikanten Verformungstextur. Diese sollte in krz-Metallen wie dem Mo(Mk) eine  $\langle 001 \rangle$ - und  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung parallel zur Belastungsrichtung besitzen. Das Vielfache der Gleichverteilung für die Orientierung der Kristallstruktur in Bezug auf die Druckrichtung beträgt in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung jedoch nur 1,35. Dies spricht nicht für die Ausbildung einer ausgeprägten Verformungstextur.

Bei der Veränderung des Gefüges im Mo(Mk) handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um einen dynamischen Erholungs- oder Rekristallisationsprozess. Darauf deutet auch das Vorhandensein des charakteristischen Minimums hin, da durch die dynamische Erholung beziehungsweise Rekristallisation das Gleichgewicht aus Erholung und Verfestigung im sekundären Kriechstadium gestört wird [113]. Es kommt dann zu keinem ausgeprägten

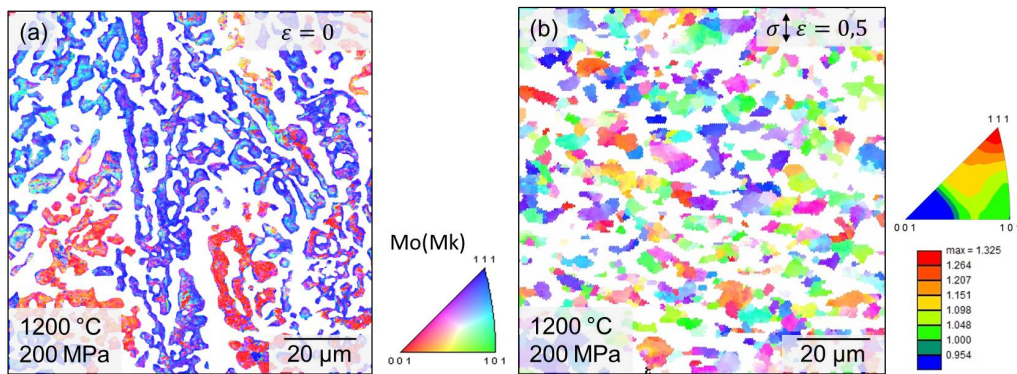


Abbildung 5.4: EBSD Orientierungskarten des Mo(Mk) in der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe im Wärmebehandlungszustand 1400 °C für 150 h im (a) Ausgangszustand und (b) mit Kriechverformung von  $\epsilon_w = 0,5$

sekundären Kriechbereich und die Dehnrates nimmt nach dem Erreichen des Minimums wieder zu. Die bisherigen Studien zum Warmverformungsprozess von Mo deuten indes verstärkt auf ein erholungskontrolliertes Verformungsverhalten bei hohen Temperaturen hin [180–182], was nach [182] von der hohen Stapelfehlerenergie des Mo hervorgerufen wird [183]. Die hohe Stapelfehlerenergie als Ursache für das erholungskontrollierte Verformungsverhalten wurde aber in der Literatur kontrovers diskutiert [184]. In einer Untersuchung zum Kriechverhalten einer zweiphasigen Mo-6Si-8B Legierung aus Mo(Mk) und  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  wurde insbesondere bei niedrigen Dehnrates dynamische Erholung des Mo(Mk) beobachtet [144].

### 5.1.3 Abhängigkeit des Kriechverhaltens von der Prüftemperatur

Wie in Abbildung 5.1 im Abschnitt 5.1 bereits gezeigt wurde, ist der Verlauf der Kriechkurven unabhängig von der Prüftemperatur bei derselben angelegten Spannung identisch. Es existiert ein charakteristisches Minimum in dem untersuchten Temperaturbereich, welches sich auf die dynamische Erholung im Mo(Mk) zurückführen lässt. Für die Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe wurden Kriechversuche bei 1100 °C und 1200 °C für denselben Wärmebehandlungszustand durchgeführt. Die resultierende minimale Dehnrates in Abhängigkeit von der angelegten Spannung ist doppellogarithmisch im Norton-Plot in Abbildung 5.5 dargestellt.

Bei 1200 °C wurden bei mehreren Spannungen Versuche wiederholt, um zu überprüfen, ob die Geometrie der Kriechproben das Kriechverhalten korrekt abbildet. Die resultierenden Dehnrates weichen nicht mehr als eine halbe Größenordnung voneinander ab. Die gewählte Geometrie der Kriechproben gibt daher das Kriechverhalten repräsentativ wieder. Bei 1100 °C ist die minimale Dehnrates um mehr als eine Größenordnung kleiner als bei 1200 °C.

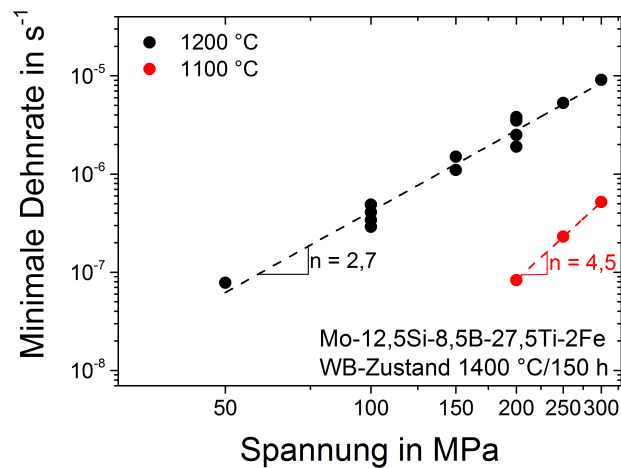


Abbildung 5.5: Doppellogarithmische Auftragung der minimalen Dehnrate über der angelegten Spannung der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe im Wärmebehandlungszustand 1400 °C für 150 h, Vergleich der Dehnraten bei 1100 °C und 1200 °C

Aus dem Anstieg der Ausgleichsgeraden der jeweiligen Messwerte einer Temperatur lässt sich der Spannungsexponent  $n$  bestimmen. Dieser kann auf den dominierenden Kriechmechanismus hindeuten. In diesem Fall beträgt  $n = 4,5$  bei 1100 °C und bei 1200 °C ist  $n = 2,7$ . Er wird also mit zunehmender Prüftemperatur kleiner. Spannungsexponenten zwischen 3 und 5 deuten auf einen Kriechmechanismus hin, bei dem der geschwindigkeitsbestimmende Prozess das Klettern von Versetzungen ist. Wie in Abschnitt 2.4.1 bereits beschrieben, ist dafür die Diffusion von Leerstellen erforderlich. Mit zunehmender Temperatur steigt deren Anzahl und Diffusionsgeschwindigkeit. Gleichzeitig nimmt die Anzahl an Versetzungen mit größer werdender Spannung zu. Dadurch wird der mittlere Abstand zwischen diesen kleiner. Der größere Spannungsexponent bei 1100 °C bedeutet eine größere Sensitivität gegenüber der angelegten Spannung, da die Diffusionsgeschwindigkeit von Leerstellen noch langsam im Vergleich zu 1200 °C ist. Bei niedrigen Temperaturen ist der mittlere Versetzungsabstand daher von größerer Bedeutung. Weiterhin deutet ein Anstieg des Spannungsexponenten auf eine Verfestigung durch Ausscheidungen hin [185]. Der Verfestigungsmechanismus soll im Abschnitt 5.2 diskutiert werden. Eine genaue Klärung des Kriechmechanismus erfolgt dann in Abschnitt 5.3.

#### 5.1.4 Abhängigkeit des Kriechverhaltens vom Wärmebehandlungszustand

Der Verlauf einer typischen Kriechkurve ist prinzipiell auch vom Wärmebehandlungszustand unabhängig. Es existiert ein charakteristisches Minimum, auf welches eine Zunahme der Dehnrate folgt. Die Dehnrate im Minimum nimmt jedoch mit zunehmender Wärmebehand-

lungstemperatur ab. Bei unterschiedlichen Wärmebehandlungstemperaturen ändert sich die Phasengrenzflächendichte (siehe Kapitel 4.2.2). In Abbildung 5.6 ist der entsprechende Norton Plot für die verschiedenen Wärmebehandlungszustände dargestellt.

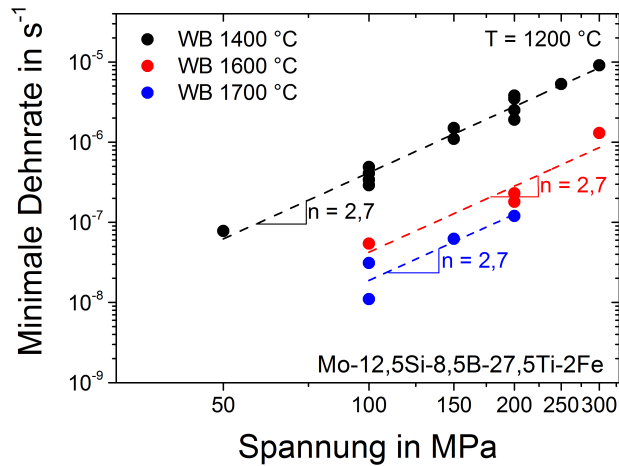


Abbildung 5.6: Doppellogarithmische Auftragung der Dehnrate über der angelegten Spannung bei 1200 °C, Vergleich unterschiedlicher Wärmebehandlungszustände der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe

Der aus dem Anstieg bestimmbare Spannungsexponent beträgt für alle untersuchten Wärmebehandlungszustände  $n = 2,7$ . Der dominierende Kriechmechanismus bleibt also unabhängig von der Phasengrenzflächendichte unverändert. Für Versetzungskriechen ist die Kriechbeständigkeit üblicherweise unabhängig von der Korngröße, in diesem Fall der Phasengrenzflächendichte [113]. Für sehr feine Gefüge an Mo-Si-B Legierungen wurde aber bereits eine Abhängigkeit der Kriechraten von der Korngröße gefunden, wenn Versetzungsklettern der dominierende Kriechmechanismus ist [88, 115]. Für die hier untersuchten Wärmebehandlungszustände liegt der aus dem Reziproken der Phasengrenzflächendichten bestimmbare mittlere Phasengrenzenabstand nach 1400 °C und 1600 °C noch immer unterhalb von 6  $\mu\text{m}$ . Das entspricht in etwa der Korngröße aus der Studie zur Abhängigkeit der minimalen Dehnraten von der Korngröße für pulvermetallurgisch hergestellte Mo-Si-B Legierungen [88]. In der gleichen Größenordnung liegt auch die Korngröße des Mo(Mk) im bis zu  $\epsilon_w = 0,5$  verformten Gefüge. Die Korngrößenverteilung nach der Kriechverformung von  $\epsilon_w = 0,5$  ist in Abbildung 5.7 aufgeführt. Damit nähert sich die Korngröße im Mo(Mk) nach einer Verformung von 50 % dem mittleren Phasengrenzenabstand an. Je größer die Phasengrenzflächendichte ist, desto schneller laufen im Gefüge Diffusionsvorgänge ab.

Bei 1700 °C ist ein Vergleich nicht mehr so einfach möglich, da sich nicht nur das Gefüge vergrößert, sondern es zu einer wie in Kapitel 4.2.3 bereits beschriebenen Umwandlung von  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  und Mo(Mk) in  $\text{Mo}_3\text{Si}$  kommt. Aus diesem scheiden sich bei der Abkühlung



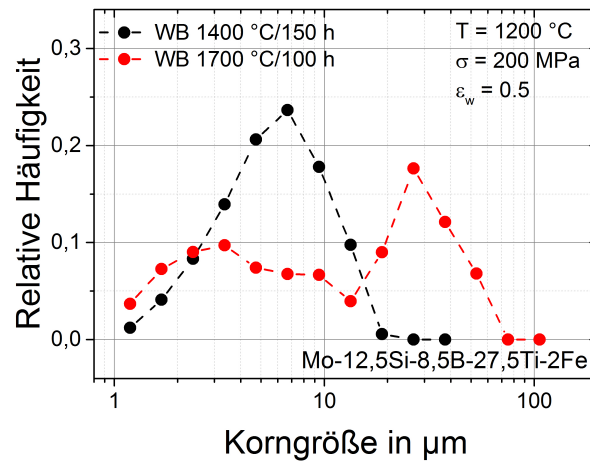


Abbildung 5.7: Korngrößenverteilung nach einer Kriechverformung von  $\epsilon_w = 0,5$  bei  $1200\text{ °C}$  und  $200\text{ MPa}$  für die Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe in unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen

im Ofen und unter der Temperatureinwirkung während der Kriechbeanspruchung wieder eutektoide Bereiche bestehend aus Mo(Mk) und  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  aus. Untersuchungen mit Hilfe von EBSD zeigen für eine bis  $\epsilon_w = 0,5$  verformte Kriechprobe im Wärmebehandlungszustand von  $1700\text{ °C}$  für 100 h, dass sich hauptsächlich die so neu gebildeten Mo(Mk) Phasenanteile verformen. Hier findet analog zu dem in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen Mechanismus Kornverfeinerung durch dynamische Erholungs- und Rekristallisationsprozesse statt. Dies ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Beispielhaft sind einige der neu gebildeten Bereiche, in denen bevorzugt Verformung auftritt, durch rote Kreise markiert.

Interessanterweise ist innerhalb der ursprünglichen Mo(Mk) Körner so gut wie keine Veränderung der Kornorientierung messbar. Dies lässt den Schluss zu, dass diese Körner nicht im gleichen Maße an der Verformung teilgenommen haben. Offenbar verfügen sie über einen größeren Widerstand gegenüber der Kriechverformung, als der aus der eutektoiden Reaktion gebildete Mo(Mk). Dies soll in Abschnitt 5.2 genauer diskutiert werden. Weiterhin wird aus Abbildung 5.7 ersichtlich, dass es anders als nach der Verformung des Wärmebehandlungszustandes von  $1400\text{ °C}$  für 150 h zur Bildung einer bimodalen Verteilung der Korngröße kommt. Die sich durch die dynamische Erholung und Rekristallisation bildenden Körner sind dabei im Mittel sogar kleiner. Vermutlich ist das auf eine stärkere Lokalisierung der Kriechverformung in diesem Bereich zurückzuführen.

Um den Einfluss der Phasengrenzflächendichte auf die minimale Dehnrates zu klären, wurden an der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-23Ti-2Fe Kriechversuche nach zwei unterschiedlichen Wärmebehandlungszeiten von 20 h und 150 h bei gleicher Wärmebehandlungstemperatur durchgeführt. In Abbildung 5.9 sind die Ergebnisse im Norton Plot dargestellt. Der



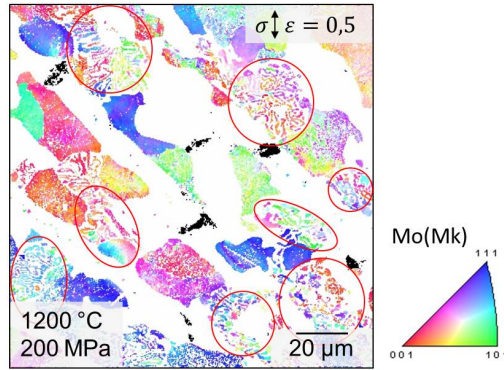


Abbildung 5.8: EBSD Orientierungskarte des Mo(Mk) in der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe im Wärmebehandlungszustand 1700 °C für 100 h mit einer Kriechverformung von  $\epsilon_w = 0,5$

Unterschied der minimalen Dehnrate ist vernachlässigbar, obwohl sich die Phasengrenzflächendichte für beide Wärmebehandlungszustände um 40 % unterscheidet. Zwischen den beiden Zuständen nach 1400 °C und 1600 °C in Abbildung 5.6 beträgt der Unterschied der Phasengrenzflächendichte 65 % und die minimale Dehnrate unterscheidet sich aber um mehr als eine Größenordnung. Es ist daher offensichtlich, dass der Verfestigungsbeitrag durch die Änderung der Phasengrenzflächendichte vernachlässigbar gering ist.

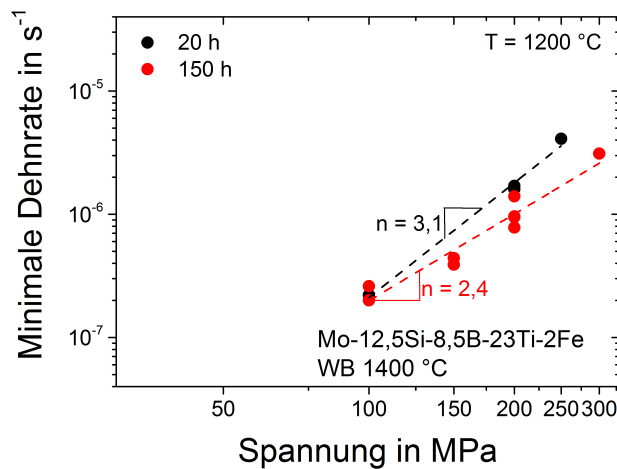


Abbildung 5.9: Doppellogarithmische Auftragung der Dehnrate über der angelegten Spannung bei 1200 °C für Mo-12,5Si-8,5B-23Ti-2Fe im Wärmebehandlungszustand 1400 °C für 20 h und 150 h

### 5.1.5 Abhängigkeit des Kriechverhaltens vom Ti-Gehalt

Die Abhängigkeit der Dehnrates von der angelegten Spannung bei 1200 °C ist in Abbildung 5.10 für die beiden bei 1400 °C für 150 h wärmebehandelten Legierungen Mo-12,5Si-8,5B-23Ti-2Fe und Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe gezeigt.

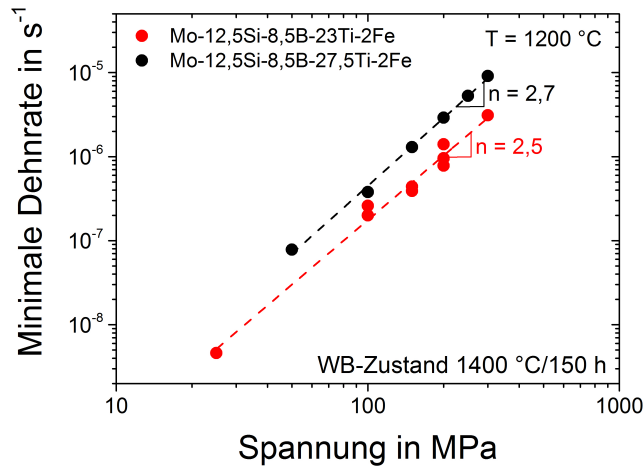


Abbildung 5.10: Doppellogarithmische Auftragung der Dehnrates über die angelegte Spannung bei 1200 °C, Vergleich der Legierungen Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe und Mo-12,5Si-8,5B-23Ti-2Fe

Die Legierung mit 23 At.% Ti besitzt zwar tendenziell niedrigere Dehnrates bei gleicher Spannung als die Legierung mit 27,5 At.% Ti, jedoch ist der Unterschied nicht besonders ausgeprägt und liegt innerhalb einer halben Größenordnung. Um diese Tendenz aber genauer zu untersuchen, wurden bei 1200 °C und 200 MPa auch Untersuchungen an Legierungen mit 25 und 31 At.% Ti durchgeführt. Die Ergebnisse für die Versuche bei 200 MPa sind in Abbildung 5.11 aufgeführt. Es scheint einen leichten Trend in der Zunahme der Dehnrates mit steigendem Ti-Gehalt bis 27,5 At.% zu geben. Zwischen 27,5 At.% Ti und 31 At.% Ti gibt es keinen Unterschied in der Dehnrates.

Mit einem Unterschied der Gefügeparameter lässt sich die tendenziell niedrigere minimale Dehnrates nicht erklären. Alle drei Legierungen haben im Rahmen der Standardabweichung identische Phasengrenzflächendichten und Phasenanteile. Ein möglicher Unterschied ließe sich mit Hilfe der thermodynamischen Berechnungen ermitteln. In Tabelle 5.1 sind die berechneten Solidus- und Liquidustemperaturen zusammen mit den homologen Temperaturen, die sich aus dem Kriechen bei 1200 °C ergeben, in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt aufgeführt. Wie zu erkennen ist, ist der Unterschied der theoretisch bestimmten Schmelztemperaturen jedoch gering. Darüber hinaus sollte bei einer möglichen Abhängigkeit der minimalen Dehnrates von der Schmelztemperatur auch ein Unterschied zwischen den beiden Legierungen mit

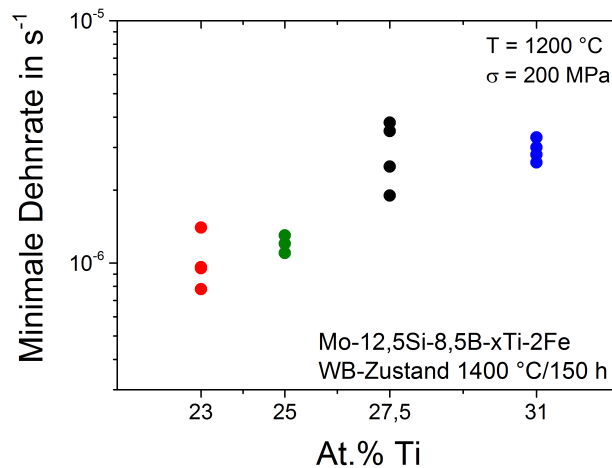


Abbildung 5.11: Abhängigkeit der minimalen Dehnrates über den Titangehalt bei 1200 °C der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-xTi-2Fe, jeweils vier Versuche pro Legierung

27,5 und 31 At.% Ti zu erwarten sein. Das ist nicht der Fall. Eine weitere mögliche Ursache könnte die etwas höhere Aktivierungsenergie für das Kriechen der Legierung mit 23 At.% Ti sein, die in Abschnitt 5.3.2 näher behandelt wird. Durch eine höhere Aktivierungsenergie ist die Diffusion von Leerstellen schwieriger, die unabhängig vom wirkenden Kriechmechanismus einen dominierenden Einfluss auf die Verformung bei hohen Temperaturen haben [113]. Allerdings wäre dann aufzuklären, warum die Aktivierungsenergie für diese Legierung höher ausfällt. Die genaue Ursache für das hier beobachtete Phänomen wurde im Zuge dieser Arbeit jedoch nicht untersucht und bleibt zukünftiger Forschung vorbehalten.

Tabelle 5.1: Übersicht über die für Mo-12,5Si-8,5B-xTi-2Fe mit Pandat berechneten Solidus- und Liquidustemperaturen, sowie die bestimmten homologen Temperaturen für das Kriechen bei 1200 °C

Ti-Gehalt in At.%	$T_S$ in K	$T_L$ in K	$T/T_S$	$T/T_L$
23	2131	2408	0,69	0,61
25	2124	2393	0,69	0,61
27,5	2107	2381	0,7	0,62
31	2058	2259	0,71	0,62

## 5.2 Der wirksame Verfestigungsmechanismus

Die Erhöhung der Kriechbeständigkeit kann durch verschiedene Verfestigungsmechanismen erreicht werden. Zum einen führt die Mischkristallverfestigung zu einer signifikanten Stei-

gerung der Kriechbeständigkeit. Da die hier untersuchten Legierungen alle sehr ähnliche Zusammensetzungen haben, kann dieser Effekt bereits im Vorfeld ausgeschlossen werden. Zum anderen kann eine Vergrößerung der Korngröße beziehungsweise der Phasengröße festigkeitssteigernd wirken. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn Diffusionskriechen oder Korngrenzgleiten die aktiven Kriechmechanismen sind. Beim Versetzungskriechen hat die Korngröße nahezu keinen Effekt. Ein weiterer Verfestigungsmechanismus ist die Ausscheidungshärtung. Dieser wird in der Literatur als der mit dem größten Einfluss auf die Kriechbeständigkeit beschrieben [113, 186]. In Fe-freien Mo-Si-B-Ti Legierungen wurden bereits Ausscheidungen im Mo(Mk) nachgewiesen, die für die Kriechbeständigkeit dieser Legierungen verantwortlich gemacht werden [140].

Genau wie in Fe-freien Mo-Si-B-Ti Legierungen [140] konnten auch in den hier untersuchten Legierungen mit Hilfe von TEM Ausscheidungen im Mo(Mk) gefunden werden. Diese sind in Abbildung 5.12 beispielhaft für den Wärmebehandlungszustand 1600 °C dargestellt. EDX-Messungen an den TEM-Proben deuten unter Berücksichtigung der Mo-Matrix darauf hin, dass es sich dabei um  $Ti_5Si_3$ -Partikel handelt. Mit Hilfe von EBSD-Messungen konnte dies bestätigt werden. Die Ausscheidungen müssen deshalb auch von Versetzungen umgangen werden, da sie inkohärent zum Mo(Mk) sind.

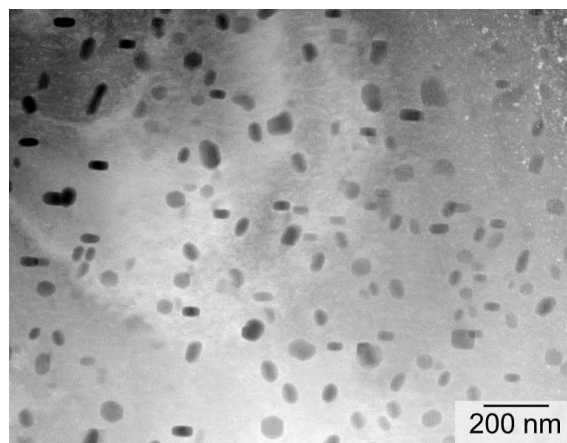


Abbildung 5.12: STEM-Aufnahme des Mo(Mk) der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe im Wärmebehandlungszustand 1600 °C für 100 h

Durch die metallografische Präparation lösen sich die Ausscheidungen beim Polieren von der Oberfläche ab und die entstandenen Löcher werden durch die OP-Suspension zusätzlich vergrößert. Dadurch werden sie auch am REM sichtbar, wie Abbildung 5.13 für verschiedene Wärmebehandlungszustände zeigt. Aus den drei dargestellten REM-Aufnahmen lassen sich mehrere Merkmale ableiten. Nach einer Wärmebehandlung bei 1400 °C ist qualitativ die Anzahl an Ausscheidungen deutlich geringer, als nach einer Wärmebehandlung bei 1600 °C und 1700 °C. Des Weiteren gibt es bei 1400 °C Mo(Mk)-Bereiche, in denen keine Ausscheidungen auftreten. Das gleiche kann nach einer Wärmebehandlung bei 1700 °C

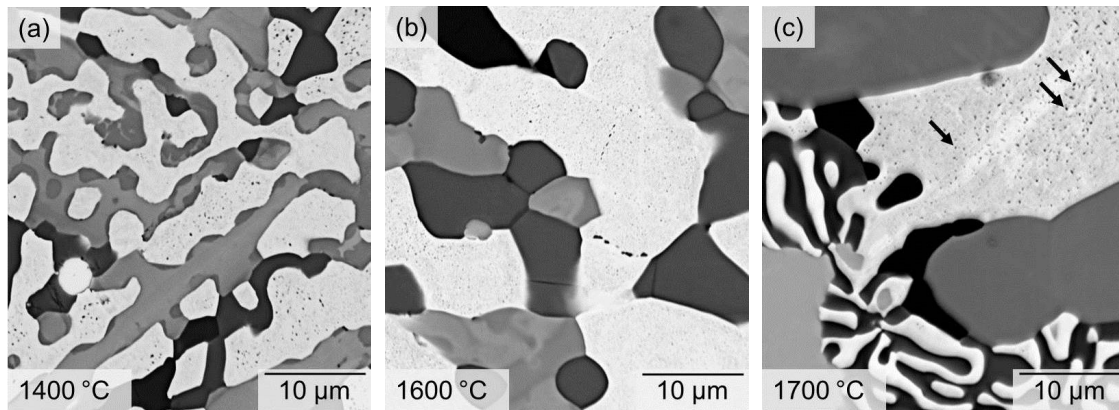


Abbildung 5.13: REM-Aufnahmen im BSE-Modus der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe mit den durch die Präparation sichtbar gemachten Ausscheidungen im Mo(Mk) für die Wärmebehandlungszustände (a) 1400 °C, (b) 1600 °C und (c) 1700 °C, beispielhaft sind einige Ausscheidungen durch Pfeile gekennzeichnet

beobachtet werden. In beiden Fällen handelt es sich um den Mo(Mk), der durch die eutektoiden Reaktion nach Gleichung 12 aus  $\text{Mo}_3\text{Si}$  entsteht. Ausscheidungsfreier beziehungsweise ausscheidungsarmer Mo(Mk) ist dabei hauptsächlich für die raschere Kriechverformung verantwortlich, wie die in Abschnitt 5.1.4 festgestellte dynamische Erholung zeigt.

Die Ursache für die zunehmende Anzahl an Ausscheidungen im Mo(Mk) ist die mit steigender Temperatur zunehmende Löslichkeit von Si [79]. Aufgrund der trägen Diffusion von Si in Mo kann das überschüssige Si bei der Abkühlung nach der Wärmebehandlung nicht mehr aus dem Mo(Mk) zu den umliegenden Phasengrenzen transportiert werden. Es bildet daher mit dem im Mo(Mk) enthaltenen Ti sehr feine Ausscheidungen, die zum Teil kleiner als 100 nm sind, wie exemplarisch an einer TEM-Untersuchung im Wärmebehandlungszustand von 1600 °C nachgewiesen werden konnte (siehe Abbildung 5.12). Je höher die Wärmebehandlungstemperatur ist, desto größer ist auch der Si-Gehalt, der zur Bildung dieser Ausscheidungen zur Verfügung steht.

Durch eine hohe Anzahl an  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ -Ausscheidungen im Mo(Mk) wird die in Abschnitt 5.1.2 und 5.1.4 beschriebene dynamische Erholung erschwert. Einerseits ergibt sich dies dadurch, dass es Mo(Mk)-Phasenanteile gibt, die sich wesentlich einfacher plastisch verformen lassen, da es dort weniger oder keine  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ -Ausscheidungen gibt. Andererseits konnte in einer Untersuchung zu TZM und binären Mo-Ti-Legierungen bereits gezeigt werden, dass die Erholungstemperatur durch Ausscheidungen erhöht wird [180].

Wenn die Kriechbeständigkeit der untersuchten Legierungen von der Anzahl der Ausscheidungen abhängt, weist dies auf einen durch das Klettern von Versetzungen bestimmten Kriechmechanismus hin. Ob dies tatsächlich der dominierende Kriechmechanismus ist, soll abschließend im nachfolgenden Kapitel geklärt werden.

### 5.3 Beschreibung des Kriechmechanismus

In den vorhergehenden Abschnitten wurden bereits Hinweise auf den dominierenden Kriechmechanismus in Mo-Si-B-Ti-Fe Legierungen gefunden. Dieses Kapitel befasst sich mit der genauen Beschreibung des Kriechmechanismus.

#### 5.3.1 Spannungsabhängigkeit

Die Ergebnisse zur spannungsabhängigen Bestimmung der minimalen Dehnrates ergeben einen Spannungsexponenten  $n$  zwischen 2,7 und 4,5 (siehe dazu Kapitel 5.1.3 und 5.1.4). Dieser wird mit zunehmender Prüftemperatur kleiner, ist aber vom Wärmebehandlungszustand unabhängig. Damit ändert sich einerseits am Spannungsexponenten nichts, wenn neben dem bis 1600 °C stabilen Phasengebiet  $\text{Mo(Mk)} + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  ab einer Wärmebehandlungstemperatur von 1700 °C zusätzlich die  $\text{Mo}_3\text{Si}$ -Phase auftritt. In der Literatur werden Werte für  $n$  von 3 bis 5 bei Metallen für den Fall beschrieben, dass der dominierende Kriechmechanismus durch Versetzungsklettern gekennzeichnet ist [113]. Dies gilt auch für bisher untersuchten Mo-Si-B Legierungen [54–57, 115]. Die vom Autor untersuchten Fe-freien Mo-Si-B-Ti Legierungen zeigen ebenfalls Werte für  $n$  von 3 bis 3,5 [32, 140]. Hier wurden an gekrochenen Proben TEM-Untersuchungen durchgeführt und eine hohe Versetzungsaktivität in den Phasen  $\text{Mo(Mk)}$  und  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  festgestellt. Im  $\text{Mo(Mk)}$  äußert sich diese durch eine starke Interaktion mit den im  $\text{Mo(Mk)}$  befindlichen Ausscheidungen. Des Weiteren wurden Versetzungen in der Phase  $\text{Mo}_3\text{Si}$  nachgewiesen.

In einer pulvermetallurgisch hergestellten Mo-Nb-Si-B Legierung mit einer mittleren Korngröße von 6  $\mu\text{m}$  wurde  $n = 2,3$  bestimmt [111]. Die Autoren schließen daraus auf einen überwiegend durch das Gleiten der Korn- und Phasengrenzen gesteuerten Kriechprozess. Unterstützt wird diese Annahme durch das Auftreten von Superplastizität im Zugversuch bei 1400 °C mit einer Dehnrates von  $10^{-4} \text{s}^{-1}$ . Selbiges kann für die hier untersuchten Legierungen aber ausgeschlossen werden, da sich nach dem Erreichen des charakteristischen Minimums das Gefüge während des Kriechens deutlich verändert (siehe dazu Abschnitt 5.1.2).

Die Spannungsabhängigkeit des Kriechverhaltens von Mo-Si-B-Ti-Fe Legierungen deutet damit auf einen auf Versetzungsklettern basierten Kriechmechanismus hin. Die Spannungsexponenten fallen aber für einen Verfestigungsmechanismus, der überwiegend auf Teilchenhärtung basiert, sehr klein aus. Zum Vergleich zeigt eine TZM-Legierung, bei der es sich um eine Mo-Basislegierung mit 0,5 Gew.% Ti, 0,08 Gew.% Zr und 0,01 bis 0,04 Gew.% C handelt [76], bei 1200 °C einen Wert von 10,2 (siehe dazu Abbildung 5.15 in Abschnitt 5.4.1). Selbst reines Mo zeigt bei dieser Prüftemperatur einen Spannungsexponenten von 4, was zusammen mit den dabei gemessenen Kriechraten von  $5 \cdot 10^{-5}$  bis  $5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$  bei Spannungen von 2 bis 5 MPa für einen auf Versetzungsklettern basierten Kriechmechanismus

hindeutet. Aus diesem Grund kann ein gewisser Beitrag von Korn- oder Phasengrenzgleiten an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden.

### 5.3.2 Temperaturabhängigkeit

Aus der Temperaturabhängigkeit der minimalen Dehnrates bei konstanter Spannung lässt sich der sogenannte Arrhenius-Plot ableiten. In Abbildung 5.14 ist dieser bei einer konstanten Spannung von 200 MPa für die Legierungen Mo-12,5Si-8,5B-23Ti-2Fe und Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe im Wärmebehandlungszustand 1400 °C für 150 h dargestellt.

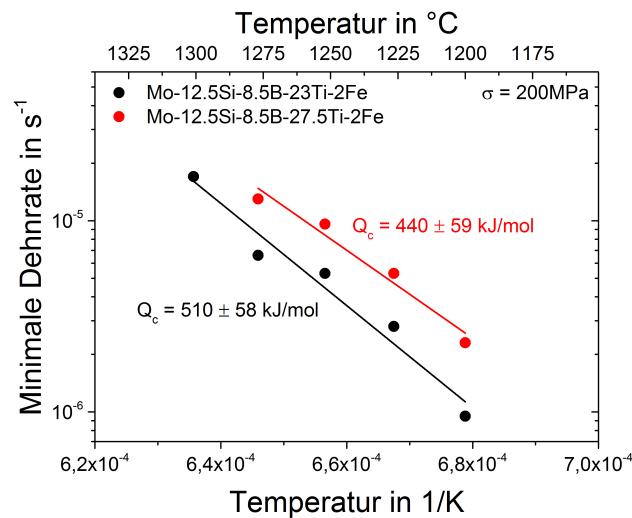


Abbildung 5.14: Logarithmische Auftragung der minimalen Dehnrates über die Temperatur zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für das Kriechen bei 200 MPa

Die aus dem Anstieg der resultierenden Ausgleichsgeraden für eine Legierung bestimmbare Aktivierungsenergie für Kriechen  $Q_C$  liegt dann bei 440 kJ/mol beziehungsweise 510 kJ/mol. Diese Werte liegen etwas höher als die Aktivierungsenergie für Selbstdiffusion  $Q_{SD}$  in Mo von 405 kJ/mol [131]. Im Vergleich zu anderen in der Literatur beschriebenen Aktivierungsenergien für Kriechen in Mo-Si-B Legierungen stimmen sie jedoch noch gut überein [57, 88, 115].

Abweichende Werte für  $Q_C$  von  $Q_{SD}$  treten vor allem bei Legierungen auf [113]. Durch die Verringerung der Energie des elastischen Verzerrungsfeldes von Versetzungen durch die entsprechende Anordnung eines Fremdatoms in der Nähe des Versetzungskerns kommt es beim Klettern von Versetzungen neben der notwendigen Diffusion von Leerstellen auch zur Bewegung der Fremdatome. Das bedeutet in diesem Fall, dass die Diffusion der im Mo(Mk) gelösten Fremdatome geschwindigkeitsbestimmend wird, da ihre Bewegung mit dem Klettern der Versetzungen gekoppelt ist. Dadurch kann  $Q_C$  zunehmen. Idealerweise könnte die Abweichung von  $Q_C$  zu  $Q_{SD}$  durch die Aktivierungsenergie für Diffusion von

Mo, Si, Ti und Fe in Mo beschrieben werden. Da es in der Literatur dazu jedoch weniger Daten gibt, als für die Diffusionskoeffizienten der entsprechenden Elemente, soll dieser Sachverhalt qualitativ mit Hilfe der Diffusionskoeffizienten erfolgen. Für die Selbstdiffusion von Mo beträgt dieser bei 1200 °C  $5,6 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$  und bei 1600 °C ungefähr  $10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ . Zum Diffusionsverhalten von Ti in Mo gibt es Literaturdaten für den Temperaturbereich von ungefähr 900 °C bis 1250 °C [187]. Bei 1200 °C beträgt der Diffusionskoeffizient von Ti in Mo demnach  $2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ . Für Fe wurde ein Wert von  $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  für 1200 °C bestimmt [188]. Für beide Elemente ist D damit bei 1200 °C höher als der Wert für Mo-Selbstdiffusion. Die Platzwechselforgänge von Fe und Ti sind daher nicht geschwindigkeitsbestimmend für das Klettern von Versetzungen. In der Literatur gibt es keine genauen Angaben zum Diffusionskoeffizienten von Si in Mo. Bei einer Temperatur von 1600 °C, wird er aber als  $< 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$  angenommen [4]. Diese Annahme entspricht ungefähr dem Diffusionskoeffizienten für Mo-Selbstdiffusion. Da die gemessenen Aktivierungsenergien für das Kriechen größer sind als die für Mo-Selbstdiffusion, kann angenommen werden, dass (i) die Platzwechselforgänge von Si in Mo geschwindigkeitsbestimmend für das Klettern von Versetzungen sind und (ii) die erhöhten Aktivierungsenergien zumindest qualitativ erklärt werden kann.

### 5.3.3 Am Kriechen partizipierende Phasen

In Kapitel 5.1.2 wurde bereits beschrieben, dass der Mo(Mk) an der Kriechverformung beteiligt ist. Darüber hinaus besitzt der Mo(Mk) in Ti-freien Mo-Si-B Legierungen auch die geringste Kriechbeständigkeit [30, 56, 106, 111, 144]. Aus den bisherigen Untersuchungen zu Fe-freien Mo-Si-B-Ti Legierungen ist weiterhin bekannt, dass die Phasen  $\text{Mo}_3\text{Si}$  und  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  bei Temperaturen ab 1200 °C ebenfalls an der Verformung teilnehmen können [32, 140]. Bei den untersuchten Mo-Si-B-Ti-Fe Legierungen, die bis 1600 °C wärmebehandelt wurden, entfällt der Beitrag durch  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , da diese Phase nicht stabil ist. Um zu klären, welche Phasen in Mo-Si-B-Ti-Fe Legierungen an der Kriechverformung partizipieren, ist in Abbildung 5.15 der Norton-Plot bei 1200 °C für unterschiedliche Phasengleichgewichte im System Mo-Si-B-Ti-Fe dargestellt.

Die Daten der beiden Legierungen mit  $\text{Mo(Mk)} + \text{Mo}_5\text{Si}_3$  und  $\text{Mo(Mk)} + \text{Ti}_5\text{Si}_3$  sind einer weiteren noch laufenden Dissertation entnommen, die sich mit dem Oxidation- und Kriechverhalten von Mo-Si-Ti Legierungen auseinandersetzt [189]. Zum Vergleich der Kriechbeständigkeit von Mo(Mk) dient auch die ausscheidungsverfestigende Mo-Basislegierung TZM [57]. Reines Mo dagegen besitzt bei 1200 °C keine nennenswerte Kriechfestigkeit, siehe Abbildung 5.18 in Abschnitt 5.4.1. Darüber hinaus werden die Dehnraten mit denen von reinem  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  verglichen, das eine mittlere Korngröße von 6  $\mu\text{m}$  besitzt und damit eine vergleichbare Größenordnung des Gefüges aufweist [190].



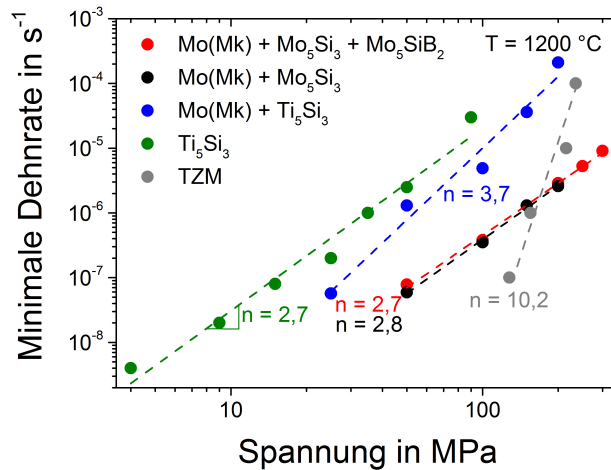


Abbildung 5.15: Doppellogarithmische Auftragung der Dehnrates über der angelegten Spannung bei 1200 °C in Abhängigkeit vom Phasengleichgewicht und für  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , Daten aus [57, 189, 190]

Die beiden Legierungen aus  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  und  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3$  zeigen die gleichen Dehnrates und einen fast identischen Spannungsexponenten bei 1200 °C. Daraus lässt sich schließen, dass sich die beiden Legierungen unabhängig von  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  verformen müssen. Dies stimmt gut mit dem bekannten Kriechverhalten von Ti-freiem  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  überein [68]. Selbst bei 1500 °C und 300 MPa wurde in der am einfachsten zu verformenden Orientierung ( $[021]$  mit Gleitung in  $[001](010)$ ) eine Dehnrates von  $10^{-9} \text{ s}^{-1}$  festgestellt. Die für 300 MPa gemessenen Dehnrates der Mo-Si-B-Ti-Fe Legierungen liegen bei 1200 °C im Bereich von  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  und damit selbst bei niedrigeren Temperaturen deutlich oberhalb der Dehnrates von  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  bei 1500 °C. Unter weiterer Berücksichtigung einer möglichen Verfestigung durch Ti in  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  kann davon ausgegangen werden, dass diese Phase im untersuchten Temperaturbereich nicht an der Kriechverformung teilnimmt.

TZM zeigt im Spannungsbereich von 100 MPa bis 250 MPa sehr ähnliche Dehnrates im Vergleich zu den beiden Legierungen aus  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  und  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3$ . Der höhere Spannungsexponent ist vermutlich auf die Ausscheidungsverfestigung durch die Ti- und Zr-Oxide zurückzuführen [185]. Nachdem bereits die Kriechverformung von  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  ausgeschlossen werden kann, zeigt der Vergleich mit TZM, dass auch die  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  Phase mit großer Wahrscheinlichkeit nicht an der Verformung teilnimmt. Darauf weist ebenso die Dehnrates von  $2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  bei 1250 °C und 150 MPa hin [30], die für B-dotiertes  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  bestimmt wurde. Diese ist selbst bei einer um 50 °C höheren Temperatur noch eine Größenordnung niedriger als die Dehnrates der  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  und  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3$  Legierungen.

Der Anteil an  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  in den untersuchten Mo-Si-B-Ti-Fe Legierungen ist mit weniger

als 5 Vol.% vergleichsweise gering. Trotzdem nimmt diese Phase an der Verformung beim Kriechen teil. Sowohl reines  $Ti_5Si_3$ , als auch eine Legierung aus  $Mo(Mk) + Ti_5Si_3$  besitzen bei  $1200\text{ }^\circ C$  größere Dehnraten als die Legierung im Phasengleichgewicht von  $Mo(Mk) + Mo_5Si_3 + Mo_5SiB_2$ . Die Kriechbeständigkeit von  $Ti_5Si_3$  ist damit noch geringer als die des  $Mo(Mk)$ . Aus diesem Grund ist es wichtig, die Bildung dieser Phase bei der Herstellung zu unterdrücken.

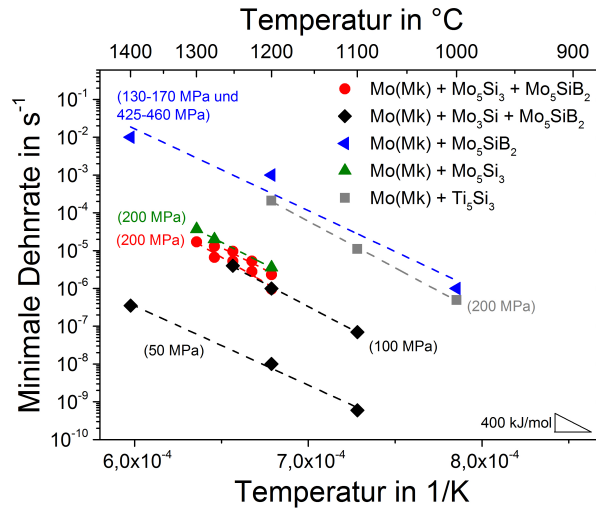


Abbildung 5.16: Logarithmische Auftragung der minimalen Dehnrates über die Temperatur zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für das Kriechen für verschiedene Phasengleichgewichte, Daten aus [47, 57, 115, 189]

Einen weiteren Hinweis auf die an der Kriechverformung teilnehmenden Phasen kann die Aktivierungsenergie für Kriechen liefern. Diese kann aus dem Anstieg der Geraden des in Abbildung 5.16 dargestellten *Arrhenius-Plot* für die verschiedenen Phasengleichgewichte abgelesen werden. Die berechneten Werte für  $Q_C$  sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Unabhängig davon, in welcher Phasenzusammensetzung die Aktivierungsenergie bestimmt wird, ist sie für alle Legierungen ähnlich der Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion von Mo mit  $405\text{ kJ/mol}$  [131].

Zusammenfassend kann demnach festgehalten werden, dass im untersuchten Temperaturbereich die Kriechverformung hauptsächlich vom  $Mo(Mk)$  getragen wird, wobei sich jedoch auch die  $Ti_5Si_3$  Phase mit verformt. Ihr Beitrag ist aber aufgrund des geringen Phasenanteils gering.

Tabelle 5.2: Übersicht über die Aktivierungsenergie für das Kriechen in Mo-Si-B Legierungen mit unterschiedlichen Phasengleichgewichten, Daten aus [47, 57, 115, 189, 191]

Phasengleichgewicht	$Q_C$ in kJ/mol	Spannung in MPa
Mo(Mk) + Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + Mo <sub>5</sub> SiB <sub>2</sub>	400–510 ± 59	2408
Mo(Mk) + Mo <sub>3</sub> Si + Mo <sub>5</sub> SiB <sub>2</sub>	391–520	50–100
Mo(Mk) + Mo <sub>5</sub> SiB <sub>2</sub>	415–445	130–170, 425–460
Mo(Mk) + Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	444 ± 12	200
Mo(Mk) + Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	471 ± 13	200
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	350 ± 20	k. A.

#### 5.3.4 Gültigkeit des Kriechmechanismus mit zunehmender Verformung

Die in Kapitel 5.1.2 beschriebene Zunahme der Dehnrates kann unter Umständen durch eine Veränderung des dominierenden Kriechmechanismus hervorgerufen werden oder diese auslösen. Um dies auszuschließen, wurden die Dehnrates in unterschiedlichen Stadien der wahren plastischen Dehnung im Norton Plot aufgetragen. Dies ist in Abbildung 5.17 zu sehen. Der aus dem Anstieg der doppellogarithmischen Auftragung resultierende Spannungsexponent  $n$  nimmt zwar mit größerer Verformung leicht zu, eine Erhöhung von 2,7 auf 3,2 ist jedoch vernachlässigbar und der Statistik geschuldet, da die Anzahl der berücksichtigten Proben mit zunehmender Dehnung abnimmt.

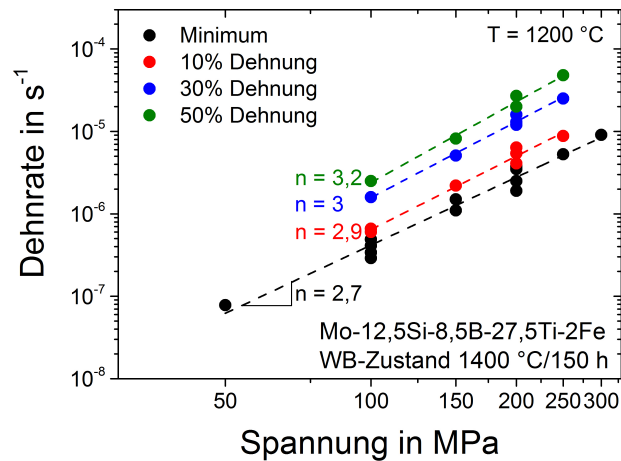


Abbildung 5.17: Doppellogarithmische Auftragung der Dehnrates über die angelegte Spannung bei  $1200 \text{ °C}$  für Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe im Wärmebehandlungszustand  $1400 \text{ °C}$  für 150 h, Vergleich der Dehnrates nach unterschiedlichen plastischen Dehnungen

### 5.3.5 Zusammenfassung und Diskussion zum Kriechmechanismus

Verschiedene Ergebnisse der untersuchten Mo-Si-B-Ti-Fe Legierungen weisen auf einen Kriechmechanismus hin, bei dem das Klettern von Versetzungen der geschwindigkeitsbestimmende Mechanismus ist. Zum einen wären da die gemessenen Spannungsexponenten von 2,7 bis 4,5, in Abhängigkeit der jeweiligen Prüftemperatur. Zum anderen entspricht  $Q_C$  mit 450–510 kJ/mol ungefähr  $Q_{SD}$  von Mo mit 405 kJ/mol [131]. Dies wird in der Literatur mit diesem Kriechmechanismus verknüpft [55, 56, 115]. Hinzu kommt, dass die Kriechverformung in den beiden Phasen Mo(Mk) und  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  stattfindet, was einerseits die beobachtete dynamische Erholung des Mo(Mk) zeigt. Andererseits wurde bei der Untersuchung der am Kriechen partizipierenden Phasen festgestellt, dass  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  über die geringste Kriechbeständigkeit verfügt.

Ein weiterer Aspekt, der zur Identifikation des dominierenden Kriechmechanismus beiträgt, ist der wirksame Verfestigungsmechanismus. Hier konnte die Ausscheidungsverfestigung durch die Bildung von  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ -Ausscheidungen im Mo(Mk) als wichtigster Mechanismus identifiziert werden. In Abhängigkeit der Wärmebehandlungstemperatur nimmt zwar auch die Phasengrenzflächendichte zu, ihr Beitrag zur Verringerung der Diffusion entlang von Phasengrenzen ist jedoch vernachlässigbar. Vielmehr wird mit zunehmender Wärmebehandlungstemperatur eine Zunahme an  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ -Ausscheidungen festgestellt. Ursache ist die höhere Löslichkeit von Si in Mo(Mk) bei zunehmender Temperatur (siehe dazu auch Abschnitt 5.2).

In der Literatur zum Kriechen im System Mo-Si-B wird bisher nur ein einziges Mal Korngrenzen- und Phasengrenzgleiten als dominierenden Kriechmechanismus beschrieben. Dabei handelt es sich um eine pulvermetallurgisch hergestellte Legierung der Zusammensetzung Mo-2,7Nb-8,9Si-7,7B, die bei 1400 °C sogar superplastisches Verhalten zeigt [111, 145].

Die Ergebnisse lassen daher den Schluss zu, dass für die untersuchten Temperaturen und Spannungen der Kriechmechanismus hauptsächlich durch das Klettern von Versetzungen bestimmt wird.

### 5.4 Kriechbeständigkeit im Vergleich mit anderen Werkstoffen

Um die Kriechbeständigkeit der in dieser Arbeit untersuchten Mo-Si-B-Ti-Fe Legierungen im Phasengebiet  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  einzuordnen, soll sie im Folgenden in Form der (minimalen) Kriechrate mit anderen Werkstoffklassen verglichen werden. Dazu zählen neben Mo-Basislegierungen und anderen Mo-Si-B Legierungen auch die im Einsatz befindlichen Ni-Basisüberlegierungen und solche Werkstoffe, die ebenfalls als potentielle metallische Hochtemperaturwerkstoffe gehandelt werden. Da die Dichte ein entscheidendes Kriterium über den Einsatz neuer Werkstoffe beispielsweise in Flugtriebwerken ist, werden die Kriechraten auf die spezifischen Werte der anliegenden Spannung bezogen.

#### 5.4.1 Mo-Basislegierungen

Mo als reines Element zeigt bei 1200 °C keine besonders gute Kriechbeständigkeit, da diese Temperatur bereits  $0,5 T_m$  entspricht und keinerlei zusätzliche Verfestigungsmechanismen wirken. Dementsprechend hoch sind auch die Kriechraten selbst bei niedrigen Spannungen, wie Abbildung 5.18 zu entnehmen ist.

Deutlich niedrigere Kriechraten zeigt die TZM Legierung [76]. Diese Legierung bildet TiC- und ZrC-Ausscheidungen, welche die Hochtemperaturfestigkeit und Kriechbeständigkeit deutlich steigern [192]. Des Weiteren führt bei der Verformung beispielsweise in gewalzten Blechen die Bildung von Versetzungsnetzwerken zu sehr feinen Subkörnern mit Korngrößen von 500 nm. Diese werden von den Ausscheidungen blockiert, was die Rekristallisationstemperatur erhöht und ebenfalls die Festigkeit steigert [180]. Interessanterweise zeigt TZM sowohl bei 1100 °C, als auch bei 1200 °C ungefähr die gleichen Kriechraten wie die Mo-Si-B-Ti-Fe Legierungen im Wärmebehandlungszustand von 1400 °C für 150 h, wenn diese auf die spezifische Spannung bezogen werden. Die ungefähr 25 % niedrigere Dichte der Ti-haltigen Mo-Si-B Legierung kompensiert die geringere Kriechbeständigkeit aufgrund der wenigen Ausscheidungen im Mo(Mk). Nimmt die Menge an Ausscheidungen in der Mo-Si-B-Ti-Fe Legierung wie nach der Wärmebehandlung bei 1600 °C jedoch zu, dann sind die gemessenen Kriechraten in der mehrphasigen Legierung deutlich niedriger als für TZM. Die Kombination aus niedrigerer Dichte und Ausscheidungsverfestigung durch die  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ -Partikel ist ein entscheidender Vorteil der Mo-Si-B-Ti-Fe Legierung gegenüber

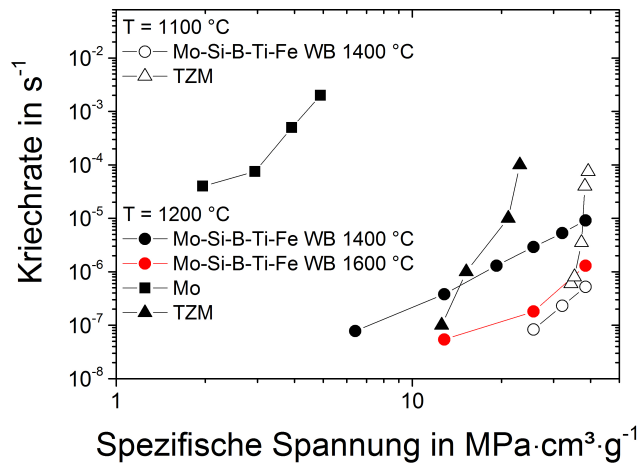


Abbildung 5.18: Abhängigkeit der Kriechrate von der Spannung bei 1100 °C und 1200 °C für verschiedene Mo-Basislegierungen im Vergleich zu der in dieser Arbeit untersuchten Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe Legierung in unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen (offene Symbole 1100 °C und volle Symbole 1200 °C Prüftemperatur), Daten aus [57, 76]

dem kommerziell erhältlichen TZM. Hinzu kommt, dass bei TZM aufgrund des geringen Oxidationswiderstandes die Anwendung auf Vakuumbedingungen oder unter Schutzgas beschränkt ist. In der Fluggasturbinen, wo hohe Temperaturen auf eine oxidative Umgebung treffen, würde TZM sofort flüchtiges MoO<sub>3</sub> bilden [192]. Dagegen besitzt eine Legierung der Zusammensetzung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe zwischen 1000 °C und 1200 °C eine gewisse Oxidationsbeständigkeit [140]. Es kommt zwar nicht zur Ausbildung einer passivierenden Oxidschicht, aber der Werkstoff verfügt zumindest über Notlaufeigenschaften, die im Falle des Versagens einer Schutzschicht nicht zum sofortigen Ausfall des Triebwerks führen. Entsprechende Schutzschichten können beispielsweise durch Si-Packzementierung aufgebracht werden. Dahingehende Untersuchungen an Ti-freien und Ti-haltigen Legierungen zeigen die Eignung solcher Schutzschichten unter isothermer und zyklischer Oxidation [96, 193, 194].

#### 5.4.2 Mo-Si-B Legierungen

Wie Abbildung 5.19 zeigt, liegen die Kriechraten der in dieser Arbeit untersuchten Mo-Si-B-Ti-Fe Legierung um mindestens eine Größenordnung niedriger als für pulvermetallurgisch hergestellte Legierungen, was einen generellen Vorteil der Schmelz- über die Pulvermetallurgie suggeriert (siehe hierzu auch Abschnitt 2.4.2). Das liegt aber hauptsächlich an der größeren Mikrostruktur und der hohen Anzahl an verfestigenden Ausscheidungen im Mo(Mk) der Mo-Si-B-Ti-Fe Legierung.

Im Vergleich zu anderen schmelzmetallurgisch hergestellten Mo-Si-B Legierungen un-

#### 5.4 Kriechbeständigkeit im Vergleich mit anderen Werkstoffen

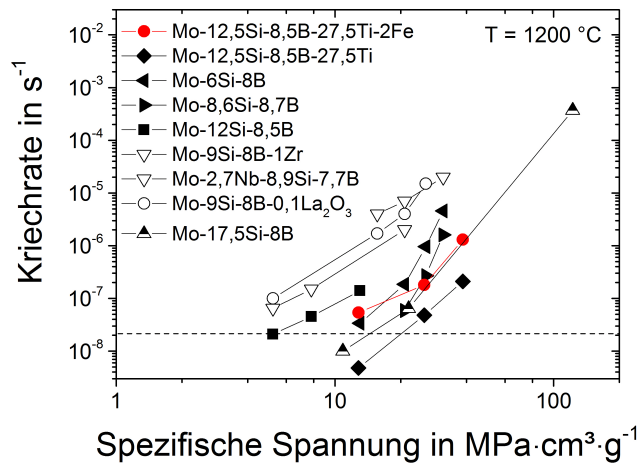


Abbildung 5.19: Abhängigkeit der Kriechrate von der Spannung bei 1200 °C für verschiedene Mo-Si-B Legierungen im Vergleich zu der in dieser Arbeit untersuchten Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe Legierung im Wärmebehandlungszustand 1600 °C für 100 h (offene Symbole stellen pulvermetallurgisch hergestellte Legierungen, volle Symbole schmelzmetallurgisch hergestellte Legierungen und halbe Symbole gerichtet erstarrte Legierungen dar), die gestrichelte Linie markiert die durch [9] gesetzte Anforderung neuer Hochtemperaturwerkstoffe für Flugturbinen bei 1200 °C, Daten aus [32, 53, 54, 56, 111, 112, 139]

terscheidet sich die Kriechbeständigkeit jedoch selbst für die auf die Dichte normierte Spannung kaum. Ein Grund kann der durch Ti deutlich reduzierte Schmelzpunkt und damit die geringere intrinsische Kriechbeständigkeit gegenüber Ti-freien Legierungen sein. Deren Schmelzpunkt liegt unter Berücksichtigung der zuerst schmelzenden Phase  $\text{Mo}_3\text{Si}$  bei ungefähr 2025 °C. Bei einer Temperatur von 1200 °C beträgt die homologe Temperatur damit  $0,64 T_m$ . Unter Annahme der in Tabelle 5.1 (siehe Kapitel 5.1.5) aufgeführten berechneten Solidustemperatur für die Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe findet Kriechen hier bei  $0,7 T_m$  statt. Das sind bezogen auf die berechnete Solidustemperatur ungefähr 120 °C Unterschied. Wie die in Abbildung 5.5 in Kapitel 5.1.3 bestimmte Abhängigkeit der minimalen Dehnrates von der Prüftemperatur zeigt, kann eine um 100 °C höhere Temperatur mehr als eine Größenordnung in der Kriechrate bedeuten.

Weiterhin zeigt die Abbildung 5.19, dass die Fe-freie Mo-Si-B-Ti Legierung die niedrigsten Kriechraten aller aufgeführten Mo-Si-B Legierungen besitzt. Nach aktuellem Literaturstand gibt es auch keine weiteren Mo-Si-B Legierungen, die bei Berücksichtigung der Dichte der Legierung eine niedrigere Kriechrate zeigen. Abbildung 5.20 zeigt eine STEM-Aufnahme des Mo(Mk) der Fe-freien Legierungen.

Da die Dicken der TEM-Folien weder bekannt sind und diese auch nicht unbedingt

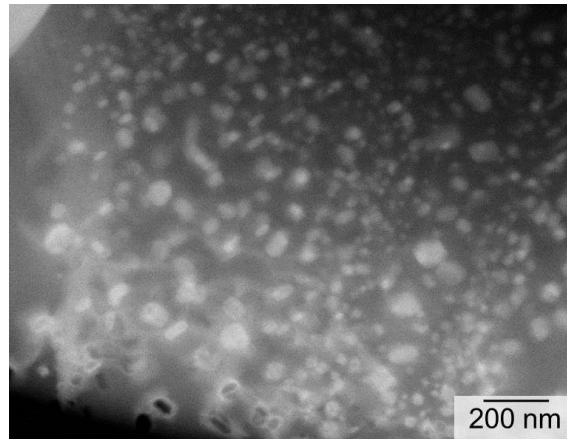


Abbildung 5.20: STEM-Aufnahmen des Mo(Mk) in der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti im Wärmebehandlungszustand 1600 °C für 150 h

konstant sein muss, kann die Anzahl der Ausscheidungen bezogen auf das Volumen nicht ausgewertet werden. Qualitativ betrachtet wird im Vergleich mit Abbildung 5.12 (Kapitel 5.2) jedoch deutlich, dass die Fe-freie Legierung wesentlich mehr  $Ti_5Si_3$ -Ausscheidungen besitzen sollte. In beiden Legierungen ist das Klettern von Versetzungen der geschwindigkeitsbestimmende Kriechmechanismus. Dieses kann durch die höhere Anzahl an Ausscheidungen effektiver behindert werden, da die Versetzungen mehr Hindernisse überwinden müssen. Woher der Unterschied in der Ausscheidungsanzahl kommt, kann nicht abschließend geklärt werden, da einige Herstellparameter der Fe-freien Legierung unbekannt sind. Diese wurde am ORNL<sup>18</sup> hergestellt und die Wärmebehandlung fand in einem Vakuumofen statt. Die Abkühlgeschwindigkeit ist mit großer Wahrscheinlichkeit nicht die gleiche, wie an dem für die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen in einem Rohrofen mit kontinuierlichem Ar-Durchfluss. Auch könnte das Fe einen Einfluss auf die Bildung der  $Ti_5Si_3$ -Ausscheidungen haben. Die Mechanismen der Ausscheidungsbildung zur Festigkeitssteigerung des Mo(Mk) bleiben daher zukünftigen Untersuchungen vorbehalten. Der Oxidationswiderstand in der Fe-haltigen Legierung ist jedoch durch das Vorhandensein der  $Mo_5Si_3$ -Phase besser im Vergleich zur Fe-freien Legierung, die noch die  $Mo_3Si$ -Phase aufweist [140].

### 5.4.3 Ni-Basissuperlegierungen

Zur Kriechbeständigkeit von Ni-Basissuperlegierungen oberhalb von 1100 °C gibt es so gut wie keine Literaturangaben. Dies liegt vornehmlich am Phänomen des Raftings, welches oberhalb von 1000 °C zunehmend auftritt [195, 196]. Die in der Literatur verfügbaren (minimalen) Kriechraten einer CMSX-4 Legierung werden in Abbildung 5.21 mit denen der in dieser Arbeit untersuchten Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe für unterschiedliche

<sup>18</sup>Oak Ridge National Laboratory in Tennessee, Vereinigte Staaten von Amerika.



## 5.4 Kriechbeständigkeit im Vergleich mit anderen Werkstoffen

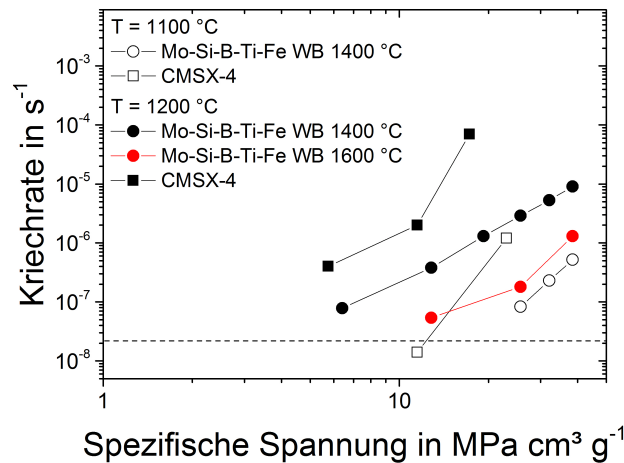


Abbildung 5.21: Abhängigkeit der Kriechrate von der Spannung bei 1100 °C und 1200 °C für die Ni-Basissuperlegierung CMSX-4 im Vergleich zu der in dieser Arbeit untersuchten Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe Legierung in unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen (offene Symbole bei 1100 °C und volle Symbole bei 1200 °C Prüftemperatur), die gestrichelte Linie markiert die durch [9] gesetzte Anforderung neuer Hochtemperaturwerkstoffe für Flugturbinen bei 1200 °C, Daten aus [109]

Wärmebehandlungszustände verglichen.

Bei beiden untersuchten Temperaturen besitzt die Mo-Si-B-Ti-Fe Legierung eine bessere Kriechbeständigkeit als CMSX-4. Beide Werkstoffsysteme besitzen ein charakteristisches Minimum der Kriechrate bei diesen Temperaturen, was eine gewisse mikrostrukturelle Instabilität anzeigt. Die Ursachen hierfür sind in beiden Fällen bekannt. Während dies in CMSX-4 durch das Rafting der  $\gamma'$ -Ausscheidungen verursacht wird, ist es im Fall der Mo-Si-B-Ti-Fe Legierung durch die Kornfeinung des Mo(Mk) bei der dynamischen Erholung bedingt (siehe dazu Abschnitt 5.1.2).

### 5.4.4 Weitere potentielle Hochtemperaturwerkstoffe

Neben Mo-Si-B gibt es noch weitere Legierungssysteme, die vielversprechend in Bezug auf eine Hochtemperaturanwendung in Flugtriebwerken sind. Dazu zählen neben Co-Basislegierungen und Co-Basissuperlegierungen auch die Nb-Silizide. Letztere stechen besonders durch ihre niedrige Dichte und hohe Kriechfestigkeit hervor [9]. Abbildung 5.22 vergleicht die Kriechraten einiger dieser Legierungen mit einer Mo-Si-B-Ti-Fe Legierung bei 1100 °C und 1200 °C.

Zur Kriechbeständigkeit von  $\gamma'$ -verstärkten Co-Basissuperlegierungen bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C gibt es in der Literatur bisher keine veröffentlichten Daten.

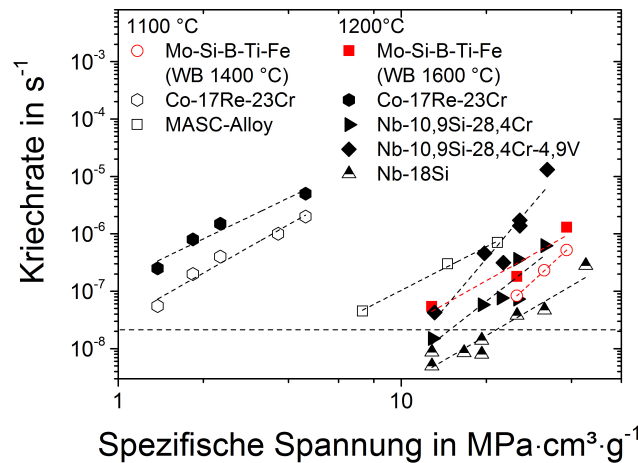


Abbildung 5.22: Abhängigkeit der Kriechrate von der Spannung bei 1100 °C und 1200 °C für verschiedene potentielle Hochtemperaturwerkstoffe im Vergleich zu der in dieser Arbeit untersuchten Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe Legierung (offene Symbole bei 1100 °C und volle Symbole bei 1200 °C), die gestrichelte Linie markiert die durch [9] gesetzte Anforderung neuer Hochtemperaturwerkstoffe für Flugturbinen bei 1200 °C, Daten aus [135, 197–199]

Die Untersuchungen beschränken sich auf mittlere Temperaturbereiche zwischen 750 °C und 850 °C [200], in denen auch Ni-Basislegierungen am umfangreichsten erforscht wurden [201, 202]. Auch in  $\gamma'$ -verstärkten Co-Basislegierungen ist Rafting der  $\gamma'$ -Ausscheidungen zu erwarten [203, 204].

Anders sieht der Literaturstand für die Co-Basislegierung Co-17Re-23Cr aus, von der es Daten zum Kriechen bei 1100 °C und 1200 °C gibt. Die bei diesen Temperaturen gemessenen Kriechraten sind jedoch mehrere Größenordnungen größer, als für die in dieser Arbeit untersuchten Mo-Si-B-Ti-Fe Legierungen. Eine Ursache ist der wesentlich niedrigere Schmelzpunkt, der bei ungefähr 1600 °C liegt [205]. Auch bei Zugabe von C zu Co-Re-Cr Legierungen zur Bildung von Karbidausscheidungen erhöht sich die Kriechbeständigkeit bei Temperaturen oberhalb von 1050 °C nicht, da sie sich bei diesen Temperaturen beginnen aufzulösen [197]. Unabhängig vom C-Gehalt der Legierungen scheidet sich bei höheren Temperaturen die  $\sigma$ -Phase aus, welche die Kriechbeständigkeit durch die Verarmung an Re in der Matrix senkt [206]. Eine Weiterentwicklung dieser Legierung durch Hinzugabe von Ta und C zur Bildung von TaC führt zwar zur Verbesserung der Kriechbeständigkeit bei niedrigeren Temperaturen, aber durch die schnelle Vergrößerung bei 1200 °C ist die Kriechfestigkeit bei dieser Temperatur geringer als in der TaC-freien Variante [197]. Neben der geringen Kriechbeständigkeit bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C ist in diesem Temperaturbereich auch der Oxidationswiderstand dieser Legierungen gering. Grund ist die Bildung einer nicht-passivierenden Cr-Oxidschicht ab 1000 °C, wodurch es zur Bildung

weiterer Oxide kommt. Unter anderem bildet sich auch ein leicht flüchtiges Re-Oxid, das die Oxidationskinetik dieser Legierungen dominiert [207].

Aktuell wird auch intensiv an Nb-Siliziden geforscht. Diese besitzen aufgrund ihrer geringen Dichte und der sehr guten Kriechbeständigkeit bei 1200 °C ein großes Potential als Turbinenwerkstoff [9], wie auch in Abbildung 5.22 zu erkennen ist. Doch ebenso wie bei den Mo-Si-B Legierungen hängt die Kriechbeständigkeit vom Herstellungsprozess ab. So zeigt eine pulvermetallurgisch hergestellte Nb-Silizidlegierung mit der Zusammensetzung Nb-20Si-23Ti-6Al-3Cr-4Hf, bei der Diffusionskriechen der geschwindigkeitsbestimmende Kriechmechanismus ist, bei 1100 °C die gleiche Kriechrate, wie vergleichbar hergestellte Mo-Si-B Legierungen bei 1200 °C (vergleiche dazu Abbildung 5.19 in Abschnitt 5.4.2). Schmelzmetallurgisch hergestellte Nb-Silizidlegierungen dagegen zeigen bei der Normierung der Spannung auf die Dichte die gleichen Kriechraten wie die hier untersuchten Legierungen. Teilweise liegen diese sogar unterhalb des nach [9] definierten Ziels für die Kriechbeständigkeit neuer Hochtemperaturwerkstoffe bei 1200 °C. Das gilt insbesondere, wenn die Legierungen ein durch Zonenschmelzen gerichtetes Gefüge besitzen [14]. Ein großer Nachteil von Nb-Siliziden ist jedoch ihr geringer Oxidationswiderstand (siehe Kapitel 1). Dieser ist prinzipiell von einer linearen Massenzunahme geprägt, hervorgerufen durch die Bildung von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [12]. Selbst bei einer erfolgreichen Beschichtung mit einer passivierenden Schutzschicht fehlt diesen Werkstoffen damit die erforderliche Notlaufeneigenschaft, um einen plötzlichen Ausfall der Bauteile nach einer Schichtbeschädigung zu verhindern. Außerdem führt der Versuch, die intrinsische Oxidationsbeständigkeit dieser Werkstoffe zu verbessern dazu, dass die Kriechbeständigkeit abnimmt, wie die Abbildung 5.22 für die Legierung Nb-10,9Si-28,4Cr und Nb-10,9Si-28,4Cr-4,9V zeigt. Das Element V wird hier zur Verbesserung des Oxidationswiderstandes hinzulegiert [11], was aber gleichzeitig die Kriechrate vergrößert.

## 5.5 Zusammenfassung des Kriechens und abschließende Diskussion

Das Kriechverhalten der untersuchten Mo-Si-B-Ti-Fe Legierungen ist durch verschiedene Merkmale gekennzeichnet. Es gibt unabhängig von Prüftemperatur, angelegter Spannung oder Wärmebehandlungszustand ein charakteristisches Minimum in der Kriechkurve. Außerdem erfolgt die anschließende Zunahme der Dehnrate durch einen dynamischen Erholungs- und Rekristallisationsprozess, bei dem sich im Mo(Mk) Subkörner bilden. Weiterhin zeigt das spannungsabhängige Kriechverhalten einen Spannungsexponenten zwischen 2,7 und 4,5, was auf einen durch Versetzungsklettern dominierten Kriechmechanismus hindeutet. Die Zunahme des Spannungsexponenten bei niedrigerer Prüftemperatur ist überdies ein Indikator für einen auf Ausscheidungen beruhenden Verfestigungsmechanismus [185]. Neben dem Spannungsexponenten und der dynamischen Erholung und Rekristallisation des

Mo(Mk) weist auch die bestimmte Aktivierungsenergie für das Kriechen auf einen Kriechmechanismus hin, bei dem das Klettern von Versetzungen geschwindigkeitsbestimmend ist. Die gemessenen Werte von  $Q_C$  liegen mit 455–510 kJ/mol leicht über  $Q_{SD}$  für Mo mit 405 kJ/mol [131]. Grund sind die im Mo(Mk) gelösten Fremdatome, da diese beim Kletttervorgang mit den Versetzungen diffundieren müssen. Den größten Einfluss hat dabei Si, da es die geringste Diffusionsgeschwindigkeit in Mo besitzt [106, 208, 209].

Die Veränderung des Gefüges spielt für eine etwaige Hochtemperaturanwendung dieser Werkstoffe nur eine untergeordnete Rolle, da die zulässigen Verformungen beispielsweise einer Turbinenschaufel sehr gering sind. Dagegen können die dynamischen Erholungs- und Rekristallisationsvorgänge eine Rolle bei der Herstellung spielen, wie etwa bei einer thermomechanischen Behandlung.

Eine weitere Beobachtung ist die Abhängigkeit der minimalen Dehnrate von der Wärmebehandlungstemperatur. Nimmt diese zu, verändern sich zwei grundlegende Gefügeeigenschaften der untersuchten Legierungen. Während die Phasengrenzflächendichte abnimmt, kommt es zur Erhöhung der Anzahl an Ausscheidungen im Mo(Mk). Versuche zu unterschiedlichen Wärmebehandlungszeiten haben gezeigt, dass der Einfluss der Phasengrenzflächendichte auf die minimale Dehnrate selbst bei einer Veränderung der Phasengrenzflächendichte von 40 % vernachlässigbar gering ist. Die Abnahme der Dehnrate kann also auf die Zunahme der Ausscheidungsanzahl zurückgeführt werden. Grund ist die höhere Löslichkeit von Si in Mo(Mk) mit zunehmender Wärmebehandlungstemperatur, welches bei der Abkühlung nicht mehr aus diesem heraus diffundieren kann. Durch den höheren Gehalt an Si bilden sich mehr Ausscheidungen. Diese konnten als  $Ti_5Si_3$  Ausscheidungen mit Hilfe von TEM und EBSD identifiziert werden.

Sowohl die Beobachtungen zum Kriechverhalten, also die dynamische Erholung und Rekristallisation des Mo(Mk), der Spannungsexponent und die Aktivierungsenergie für das Kriechen, sowie der wirksame Verfestigungsmechanismus zeigen, dass das Kriechen der untersuchten Mo-Si-B-Ti-Fe Legierungen vom Klettern der Versetzungen bestimmt wird. Dieser Mechanismus ist auch bis zu hohen wahren plastischen Dehnungen unverändert wirksam.

Neben dem Mo(Mk) wird beim Kriechen auch die Phase  $Ti_5Si_3$  verformt. Dies konnte durch den Vergleich des Kriechens von Legierungen mit unterschiedlichen Phasengleichgewichten bestätigt werden. Dazu wurden die minimalen Dehnraten in Abhängigkeit der angelegten Spannung für die Phasengleichgewichte Mo(Mk) +  $Mo_5Si_3$  +  $Mo_5SiB_2$ , Mo(Mk) +  $Mo_5Si_3$ , Mo(Mk) +  $Mo_5SiB_2$ , Mo(Mk) +  $Ti_5Si_3$  mit  $Ti_5Si_3$  und einer TZM-Legierung verglichen. Das Gleiche wurde für die Aktivierungsenergie des Kriechens durchgeführt. Die beiden Phasen  $Mo_5Si_3$  und  $Mo_5SiB_2$  nehmen demnach nicht an der Kriechverformung teil. Durch die eutektoide Umwandlung von  $Mo_3Si$  in Mo(Mk) und  $Mo_5Si_3$  liegt ein kleiner Anteil des Mo(Mk) ausscheidungsfrei vor. Da diese Bereiche eine wesentlich geringere

Festigkeit besitzen, findet die Kriechverformung stark lokalisiert statt, was im Vergleich zum Mo(Mk) mit Ausscheidungen zu einer kleineren Subkorngröße durch die dynamische Erholung führt. Die effektiven Spannungen im Mo(Mk) sind dann wesentlich größer als in den Wärmebehandlungszuständen, in denen die Ausscheidungen mehr oder weniger regelmäßig vorkommen. Dies wurde in der Literatur bereits für eine zweiphasige Legierung aus Mo(Mk) + Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> beschrieben, in der sich nur der Mo(Mk) verformt [57].

Ein weiteres Ergebnis dieser Arbeit ist die tendenziell leichte Abhängigkeit der minimalen Dehnrates vom Ti-Gehalt der untersuchten Legierungen. Für 23 At.% Ti und 25 At.% Ti wurden leicht niedrigere Dehnrates gemessen, als bei 27,5 At.% und 31 At.%, bei denen die Dehnrates identisch sind. Die genaue Ursache ist unbekannt, da sich bei allen untersuchten Ti-Gehalten zwar die Gefüge gleichen, die Schmelzpunkte aber unterschiedlich ausfallen. Das würde zwar den Unterschied zwischen 23 At.% Ti, 25 At.% Ti und 27,5 At.% Ti erklären, aber nicht die gleichen Dehnrates von 27,5 At.% Ti und 31 At.% Ti.

Die Kriechbeständigkeit von Mo-Si-B-Ti-Fe Legierungen mit dem Phasengleichgewicht Mo(Mk) + Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> ist im Vergleich zu anderen potenziellen Hochtemperaturwerkstoffen positiv einzuschätzen. Mo-Basislegierungen wie beispielsweise TZM besitzen ebenfalls Ausscheidungen zur Verbesserung der Kriechbeständigkeit, die Dehnrates sind aber bei 1200 °C mindestens eine Größenordnung höher. Die einzige bekannte Mo-Si-B Legierung, die bezogen auf die durch die Dichte normierte Spannung eine signifikant geringere Dehnrates zeigt, ist die Fe-freie Mo-Si-B-Ti Legierung [32], welche vermutlich über eine größere Anzahl an Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Ausscheidungen verfügt. Hier gibt es auch für die Mo-Si-B-Ti-Fe Legierungen ein prozesstechnisch bedingtes Potential zur Steigerung der Kriechbeständigkeit. Denn die Anzahl und Größe der Ausscheidungen sollten über eine veränderte Temperaturführung bei der Abkühlung von der Homogenisierungstemperatur zu beeinflussen sein. Aktuell erfolgt die Abkühlung sehr langsam mit 4 K/min. Wird diese Abkühlrate erhöht, dann ist auch eine Zunahme der Ausscheidungen bei wesentlich kleinerem mittlerem Durchmesser zu erwarten. Dass die hier untersuchten Mo-Si-B-Ti-Fe Legierungen den Ni-Basislegierungen in Bezug auf die Kriecheneigenschaften bei 1200 °C überlegen sind, ist aufgrund des bei dieser Temperatur geringer werdenden  $\gamma'$ -Phasenanteils in ebenjenen, sowie des deutlich geringeren Schmelzpunktes dieser Legierungen nicht überraschend. Das gleiche gilt für Co-Basislegierungen und Co-Basislegierungen, für die eine Anwendungstemperatur von 1200 °C auch deutlich zu hoch ist. Nb-Silizide dagegen zeigen aufgrund ihrer geringen Dichte zum Teil niedrigere Dehnrates für die durch die Dichte normierte Spannung als Mo-Si-B-Ti-Fe Legierungen. Jedoch führt der Versuch die Oxidationsbeständigkeit von Nb-Siliziden durch weitere Legierungselemente dazu, dass die Kriechbeständigkeit abnimmt. Insgesamt bleibt festzuhalten, dass die Mo-Si-B-Ti-Fe Legierungen, unter Berücksichtigung der Oxidationsbeständigkeit [140], das größte Potential für einen Einsatz in Flugtriebwerken bei Einsatztemperaturen ab 1200 °C besitzen.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Ein Ziel dieser Arbeit war die Stabilisierung des Phasengebiets  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  in Mo-Si-B-Ti Legierungen. Dieses Phasengebiet ist im System Mo-Si-B thermodynamisch nicht stabil, da zwischen  $\text{Mo}(\text{Mk})$  und  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  die Phase  $\text{Mo}_3\text{Si}$  existiert und potenzielle Legierungen für die Hochtemperaturanwendung entweder im Phasengebiet  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_3\text{Si} + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  oder  $\text{Mo}_3\text{Si} + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  liegen. Der Literatur folgend können Ti-reiche Mo-Si-B Legierungen bereits das gewünschte Phasengleichgewicht aufweisen [25], es ist jedoch aufgrund des schmalen Ti-Konzentrationsbereichs zur Stabilisierung dieses Gleichgewichts schwierig zu reproduzieren [32]. Es kann stattdessen zur Stabilisierung der  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  Phase kommen, die sich auch durch eine Wärmebehandlung bei  $1600^\circ\text{C}$  für 150 h nicht mehr auflösen lässt. Um den möglichen Ti-Konzentrationsbereich zu vergrößern und so das Gleichgewicht aus  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  reproduzierbar einzustellen und die Bildung von  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  zu verhindern, wurde nach zusätzlichen Legierungselementen gesucht.

Eine Kombination aus computerunterstützter Legierungsentwicklung und experimenteller Verifikation sollte dieses Ziel erfüllen. Hierzu stand eine kommerziell erhältliche Datenbank zur Verfügung, die neben den Hauptelementen Mo, Si, B und Ti ebenso die Elemente Al, Cr, Fe, Hf, Mn, Re und Zr beinhaltet. Damit waren thermodynamische Berechnungen nach der CALPHAD-Methode möglich, um die Stabilität der unterschiedlichen Phasen miteinander zu vergleichen und den Effekt der zusätzlichen Legierungselemente auf die Stabilität des Phasengebiets  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  zu beurteilen. Das Ergebnis der Berechnungen ergab drei verschiedene Gruppen von Elementen. Zum ersten diejenige, die einen negativen Einfluss haben und das gewünschte Phasengebiet unterdrücken. Dazu zählen Al, Hf, Re und Zr. Die zweite Gruppe hat keinen Einfluss auf das Phasengleichgewicht aus  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$ . Zu dieser Gruppe gehört Cr. Zur Stabilität des Phasengebiets trägt die dritte Gruppe bei. Sie wird von Fe und Mn gebildet. Beide Elemente haben in etwa den gleichen Einfluss auf den zur Stabilisierung notwendigen Ti-Konzentrationsbereich. Sie weiten diesen um ungefähr 70 % aus. Deswegen musste anhand weiterer Kriterien beurteilt werden, welches der beiden Legierungselemente im Zuge dieser Arbeit untersucht werden sollte. Fe verbessert die Oxidationsbeständigkeit durch seinen positiven Einfluss auf die Viskosität der passivierenden Oxidschicht [170, 171]. Mn dagegen zeigt in der Schmelzmetallurgie bei verschiedenen anderen Legierungssystemen eine starke Verdampfungsneigung [174] und bringt in der Regel einen hohen Anteil an S als Begleitelement mit. Da es sich bei der schmelzmetallurgischen Herstellung um die für diese Arbeit gewählte Herstellungsrouten handelt und der positive Einfluss auf die Oxidationsbeständigkeit berücksichtigt werden sollte, wurde Fe als zusätzliches Legierungselement ausgewählt. Weiterhin haben die thermodynamischen Berechnungen ergeben, dass ein vielversprechender Legierungsanteil von

Fe lediglich 2 At.% beträgt.

Neben der Beschreibung der Stabilität von  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  im Vergleich zu  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  durch die freie Gibbs-Energie, wurden einige Kriterien der Hume-Rothery Regel untersucht. Dabei handelt es sich aufgrund der komplexen Kristallstruktur von  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  nur um eine näherungsweise Betrachtung. Als Kriterium wird der geometrische Faktor der einzelnen in  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  löslichen Elemente in Form der Gitterkonstanten, insbesondere das  $c/a$ -Verhältnis, betrachtet. Ein weiteres Kriterium ist das  $e/a$ -Verhältnis, welches die Anzahl der Valenzelektronen pro Atom beschreibt. Die Untersuchung hat gezeigt, dass es favorisierte  $c/a$ - und  $e/a$ -Verhältnisse sowohl für  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , als auch  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  gibt. In  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  sorgt Ti dafür, dass sich beide Verhältnisse zu Werten verschieben, bei denen  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  im Optimum liegt. Daraus kann geschlossen werden, dass das Phasengleichgewicht  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  eigentlich nicht durch Ti stabilisiert wird. Viel wahrscheinlicher ist es, dass Ti nur die  $\text{Mo}_3\text{Si}$  Phase stärker destabilisiert, so dass es überhaupt erst zur Bildung dieses Phasengebiets kommt. Dafür spricht unter anderem der sehr schmale Ti-Konzentrationsbereich, in dem  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  neben  $\text{Mo}(\text{Mk})$  und  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  stabil vorkommt und der je nach Si-Gehalt nur einige At.% Ti beträgt. Des Weiteren zeigten die Untersuchungen, dass Fe dem Effekt von Ti sowohl beim  $c/a$ -, als auch beim  $e/a$ -Verhältnis entgegen wirkt und somit die Kristallstruktur von  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  stabilisiert.

Die anschließende Untersuchung des Systems Mo-Si-B-Ti-Fe zeigte, dass die Berechnungen mit Hilfe der CALPHAD-Methode für den untersuchten Konzentrationsbereich von Ti und Si gut mit den experimentellen Befunden übereinstimmt. Die einzigen Ausnahmen waren der leicht unterschätzte notwendige Ti-Gehalt zur Bildung des Phasengleichgewichts  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$ , sowie das zusätzliche Auftreten von  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  in allen untersuchten Legierungen. Diese Phase bildet sich bereits bei der Erstarrung der Schmelze, wie die Berechnung und das Experiment zeigen konnten. Auch wenn der Phasenanteil in den meisten Legierungsvarianten weniger als 5 Vol.% beträgt, nimmt er doch mit zunehmendem Ti-Gehalt in der Legierung zu. Ein zunehmender Si-Gehalt dagegen führt zu einer Verringerung des Phasenanteils von  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ .

Ein weiteres Ergebnis der experimentellen Untersuchungen war die Entdeckung der eutektoiden Reaktionen  $\text{Mo}_3\text{Si} \leftrightarrow \text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3$  und  $\text{Mo}_3\text{Si} \leftrightarrow \text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Ti}_5\text{Si}_3$  bei entsprechend hohen Wärmebehandlungstemperaturen. Um  $\text{Mo}_3\text{Si}$  zu bilden, liegt die notwendige Temperatur im Falle der untersuchten Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe zwischen 1600 °C und 1700 °C. Es konnte nachgewiesen werden, dass es sich dabei tatsächlich um reversible Reaktionen handelt. Dies wird durch die thermodynamischen Berechnungen nicht abgebildet.

Das zweite Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Kriechverhaltens von Legierungen im Phasengleichgewicht  $\text{Mo}(\text{Mk}) + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$ . Ein dafür wichtiges Kriterium ist die Beschreibung des Gefüges. Der  $\text{Mo}(\text{Mk})$  verfügt nach der Wärmebehandlung über

sehr große Kolonien mit gleicher Kristallorientierung. Dazwischen liegen jedoch die intermetallischen Phasen  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  und  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ , zu kleinen Anteilen auch  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ . Der mittlere Abstand der Phasengrenzen ist daher wesentlich kleiner, als die Korngröße des Mo(Mk). Aus diesem Grund wurde die Phasengrenzflächendichte als Parameter gewählt, der das Gefüge beschreibt. Die Phasengrenzflächendichte ist sowohl von der Temperatur als auch von der Dauer der Wärmebehandlung abhängig. Dabei kommt es aber nach einer gewissen Zeit zu einem Stillstand der Vergrößerung. Das Gefüge ist dann auch bei längerer Wärmebehandlungsdauer stabil. Dies ist insofern wichtig, damit sich die Eigenschaften der Legierung bei einer Anwendung bei hohen Temperaturen nicht verändern. Dazu zählt neben der Kriech- auch die Oxidationsbeständigkeit.

Wie die Untersuchung zum Kriechverhalten zeigt, ist die Stabilität des Gefüges unter mechanischer Beanspruchung jedoch nicht mehr gegeben. Eine typische Kriechkurve der untersuchten Legierungen ist von einem charakteristischen Minimum geprägt, dem eine Zunahme der Dehnrate folgt. Ursache sind die durch mechanische Beanspruchung stattfindenden dynamischen Erholungs- und Rekristallisationsvorgänge, die zur Bildung von Subkörnern im Mo(Mk) führen. Sowohl diese im Gefüge ablaufenden Veränderungen, als auch die Untersuchungen zum spannungs- und temperaturabhängigen Kriechverhalten weisen auf einen Kriechmechanismus hin, bei dem das Klettern von Versetzungen geschwindigkeitsbestimmend ist. Für den Spannungsexponenten wurden Werte zwischen 2,7 und 4,5 beobachtet. Die Aktivierungsenergie für das Kriechen liegt zwischen 450–510 kJ/mol. Hinzu kommt, dass der wichtigste Verfestigungsmechanismus in Mo-Si-B-Ti und Mo-Si-B-Ti-Fe Legierungen die Ausscheidungsverfestigung ist. Ohne Versetzungsaktivität würde dieser nicht wirken. Bei den Ausscheidungen handelt es sich um  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , welches sich bei der Abkühlung nach der Wärmebehandlung bildet. Als die am Kriechen partizipierenden Phasen wurden Mo(Mk) und  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  identifiziert.  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  und  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  nehmen nicht an der Kriechverformung teil.

Die Kriechbeständigkeit der untersuchten Mo-Si-B-Ti-Fe Legierungen hängt stark von der Anzahl der  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ -Ausscheidungen im Mo(Mk) ab. Die Anzahl wiederum wird größtenteils durch die Wärmebehandlungstemperatur bestimmt. Je höher die Temperatur ist, desto mehr Si kann im Mo(Mk) gelöst werden und steht dann bei der Abkühlung durch die abnehmende Löslichkeit zur Bildung von  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  zur Verfügung. Die eutektoide Reaktion  $\text{Mo}_3\text{Si} \leftrightarrow \text{Mo(Mk)} + \text{Mo}_5\text{Si}_3$  begrenzt die maximal mögliche Wärmebehandlungstemperatur, da der dadurch gebildete Mo(Mk) keine Ausscheidungen besitzt und somit eine wesentlich geringere Kriechbeständigkeit aufweist. Die Verformung beim Kriechen konzentriert sich dann auf diesen geringen Phasenanteil, was die Bestimmung der Subkorngröße nach 50 % wahrer plastischer Dehnung bestätigt.

Der Vergleich mit anderen potentiellen Hochtemperaturwerkstoffen zeigt, dass die Mo-Si-B-Ti-Fe Legierungen im Hinblick auf die Kriechbeständigkeit zu den Werkstoffen mit



dem größten Potential für den Einsatz bei hohen Temperaturen gehören. Nachdem das Versetzungskriechen als wirksamer Kriechmechanismus identifiziert wurde, könnte die Kriechbeständigkeit durch entsprechende Prozessführung weiter angepasst werden. Dies war aber nicht Ziel der vorliegenden Arbeit, sondern bleibt zukünftiger Forschung vorbehalten. Auch wurden im Zuge dieser Arbeit einige Punkte aufgedeckt, die weiterführender Untersuchungen bedürfen. Dazu zählt einerseits die Anpassung der thermodynamischen Modelle zur genaueren Beschreibung der sich bildenden Phasengleichgewichte. Andererseits ist bisher nicht endgültig geklärt, ob Ti tatsächlich das Phasengebiet  $\text{Mo(Mk)} + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  stabilisiert, oder dieses nur auftritt, da ein kritischer Ti-Gehalt die  $\text{Mo}_3\text{Si}$  Phase so stark destabilisiert, das  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  für einen kleinen Ti-Konzentrationsbereich stabil wird. An dieser Stelle könnten Berechnungen der Zustandsdichtefunktion für unterschiedliche Phasenzusammensetzungen weiterhelfen. Auch eine experimentelle Untersuchung der Gitterkonstanten in Verbindung mit der Betrachtung des  $e/a$ -Verhältnisses sollten hilfreich sein, wie dies schon für die  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  Phase gezeigt wurde. Für die Prozesstechnik kann das Auftreten der dynamischen Erholungs- und Rekristallisationsvorgänge von Bedeutung sein beispielsweise bei einer thermomechanischen Behandlung von Bauteilen. Das Kriechverhalten ist allerdings nicht die einzige, für die Hochtemperaturanwendung solcher Legierungen, ausschlaggebende Eigenschaft. Aus diesem Grund beschäftigt sich eine weitere Dissertation an der Universität Siegen mit der Beschreibung des Oxidationsverhaltens von Mo-Si-B-Ti-Fe Legierungen [29].

Im System Mo-Si-Ti eröffnet die eutektoide Umwandlung von  $\text{Mo}_3\text{Si}$  in  $\text{Mo(Mk)}$  und  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  eine weitere Möglichkeit für die Legierungsentwicklung neuer Hochtemperaturwerkstoffe. Diese werden in einer Dissertation am Karlsruher Institut für Technologie hinsichtlich ihrer Oxidations- und Kriechbeständigkeit untersucht. Erste Ergebnisse zum Kriechverhalten wurden in dieser Arbeit schon vorgestellt. Die Kriechbeständigkeit dieser Legierungen ist vergleichbar mit der in dieser Arbeit untersuchten Legierung im Wärmebehandlungszustand von  $1400^\circ\text{C}$ . Da sich durch die eutektoide Umwandlung ein ausscheidungsfreier  $\text{Mo(Mk)}$  bildet, bedarf die Steigerung der Kriechbeständigkeit noch zusätzlichen Forschungsaufwand. Dagegen sind die Oxidationseigenschaften sehr vielversprechend. Eine durch Mikrolegieren mit B modifizierte Legierung zeigt selbst im Temperaturbereich um  $800^\circ\text{C}$ , in dem üblicherweise Pesting auftritt, die Bildung einer passivierenden Oxidschutzschicht [210].

## Anhang

### Berechnung der Gibbs-Energie mit Hilfe der CALPHAD-Methode

Die molare Gibbs-Energie  $G_m$  ( $G$  bezogen auf die Stoffmenge) lässt sich als Summe verschiedener Terme der Gibbs-Energie bestimmen:

$$\Delta G = {}^0G_m + {}^{id}G_m + {}^{ex}G_m + {}^pG_m + {}^{mo}G_m \quad (13)$$

- ${}^0G_m$ : Gibbs-Energie der reinen Komponente oder Phase
- ${}^{id}G_m$ : Gibbs-Energie der idealen Lösung
- ${}^{ex}G_m$ : Gibbs-Energie des Exzessterms
- ${}^pG_m$ : Gibbs-Energie für Änderung des molaren Volumens
- ${}^{mo}G_m$ : Gibbs-Energie für die magnetische Ordnung

Die beiden letzten Terme werden aufgrund ihrer nicht chemischen Natur häufig vernachlässigt.  ${}^{ex}G_m$  hat im Gegensatz zu den anderen Termen zwar meistens nur relativ kleine Werte, ist jedoch notwendig für die Modellierung der chemischen Ordnung oder Unlöslichkeit [23, 211]. In einem binärem System berechnet sich diese zu:

$${}^{ex}G_m = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j L_{ij} \quad (14)$$

- $x_i, x_j$ : Stoffmengenanteil der Komponente
- $L_{ij}$ : Wechselwirkungskoeffizient

Oft reicht ein einzelner Koeffizient jedoch nicht aus, um alle experimentellen Daten zu beschreiben und die Modelle auf Systeme mit mehr Komponenten zu übertragen. Aus diesem Grund wird der Unterschied der Anteile der Komponenten  $i$  und  $j$  für den Wechselwirkungskoeffizienten angepasst mit:

$$L_{ij} = \sum_{i=1}^{n-1} {}^\nu L_{ij} (x_i - x_j)^\nu \quad (15)$$

Dieser Ausdruck wird auch als Redlich-Kister Polynom bezeichnet. O. Redlich und A. T. Kister haben diesen Term für die Verwendung von Mischkristallen in Systemen mit mehreren Komponenten vorgeschlagen [212]. Damit ergibt sich  ${}^{ex}G_m$  in einem binärem System zu:

$${}^{ex}G_m = x_i x_j \sum_{i=1}^{n-1} {}^\nu L_{ij} (x_i - x_j)^\nu \quad (16)$$

Für Mischkristalle mit mehr als einem Untergitter (im engl. sub-lattice model) wird

oftmals der Ansatz zur Gibbs-Energie einer Verbindung von M. Hillert und L.-I. Staffansson [213] verwendet:

$${}^{ex}G_m = \sum_s \sum_i \left( \sum y_i^s \right) L_{ij}^s \quad (17)$$

$y_i^s$ : Stoffmengenanteil der Komponente i aus Untergitter s

$L_{ij}^s$ : Wechselwirkungskoeffizient der Komponente i aus Untergitter s

Für einen tiefer gehenden Überblick über die verschiedenen anderen Modelle sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [211]. Stattdessen wird nachfolgend am Beispiel der Schmelze und der  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ -Phase gezeigt, wie die Berechnung der Gibbs-Energie in Pandat durchgeführt wird.

Für die Schmelze wurde dafür ein Mischkristallmodell der Form (Mo, Si, B) gewählt. Die Gibbs-Energie wird dann nach Gleichung 13 wie folgt bestimmt:

$$G_m^{Liq} = x_{Mo} {}^0G_{Mo}^{Liq} + x_{Si} {}^0G_{Si}^{Liq} + x_B {}^0G_B^{Liq} \quad (18)$$

$$+ RT(x_{Mo} \ln x_{Mo} + x_{Si} \ln x_{Si} + x_B \ln x_B) + {}^{ex}G_m^{Liq} \quad (19)$$

${}^0G_j^{Liq}$ : Molare Gibbs-Energie der Schmelze des jeweiligen Elements

Der Term  ${}^{ex}G_m^{Liq}$  berechnet sich nach Gleichung 16 zu:

$${}^{ex}G_m^{Liq} = x_{Mo} x_{Si} L_{Mo,Si}^{Liq} + x_{Mo} x_B L_{Mo,B}^{Liq} + x_{Si} x_B L_{Si,B}^{Liq} \quad (20)$$

$$+ x_{Mo} x_{Si} x_B L_{Mo,Si,B}^{Liq} \quad (21)$$

$L_{j,k}^{Liq}$ : Wechselwirkungsparameter der Schmelze aus dem System der Komponenten j und k

Der ternäre Wechselwirkungsparameter lässt sich normalerweise bestimmen durch:

$$L_{Si,B}^{Liq} = x_{Mo} L_{Mo}^{Liq} + x_{Si} L_{Si}^{Liq} + x_B L_B^{Liq} \quad (22)$$

$L_j^{Liq}$ : Wechselwirkungsparameter auf Liquidus-Fläche für Element j

Die Wechselwirkungsparameter auf der Liquidus-Fläche repräsentieren dabei die Mo-, Si-beziehungsweise B-reiche Ecke des Mo-Si-B Systems.

Für die Beschreibung der  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  Phase wird ein Mischkristallmodell mit zwei Untergittern in Form von  $(\text{Mo}, \text{Si})_{0,625}(\text{B}, \text{Mo}, \text{Si})_{0,375}$  verwendet. Mit Hilfe des Energieformalismus für Verbindungen nach Gleichung 17 lässt sich die Gibbs-Energie dieser Phase berechnen zu:

$$G_m^{Mo_5Si_3} = y_{Mo}^I y_B^{II} {}^0 G_{Mo:B}^{Mo_5Si_3} + y_{Mo}^I y_{Mo}^{II} {}^0 G_{Mo:Mo}^{Mo_5Si_3} + y_{Mo}^I y_{Si}^{II} {}^0 G_{Mo:Si}^{Mo_5Si_3} \quad (23)$$

$$+ y_{Si}^I y_B^{II} {}^0 G_{Si:B}^{Mo_5Si_3} + y_{Si}^I y_{Mo}^{II} {}^0 G_{Si:Mo}^{Mo_5Si_3} + y_{Si}^I y_{Si}^{II} {}^0 G_{Si:Si}^{Mo_5Si_3} \quad (24)$$

$$+ 0,625RT(y_{Mo}^I \ln x_{Mo}^I + y_{Si}^I \ln x_{Si}^I) \quad (25)$$

$$+ 0,375RT(y_B^{II} \ln x_B^{II} + y_{Mo}^{II} \ln x_{Mo}^{II} + y_{Si}^{II} \ln x_{Si}^{II}) + {}^{ex} G_m^{Mo_5Si_3} \quad (26)$$

${}^0 G_{j,k}^{Mo_5Si_3}$ : Molare Gibbs-Energie der stöchiometrischen  $j_{0,625}k_{0,375}$  Phase mit  $Mo_5Si_3$

${}^0 G_{j,k}^{Mo_5Si_3}$  kann wie folgt bestimmt werden:

$${}^0 G_{j,k}^{Mo_5Si_3} = 0,625 {}^0 G_j^{ref} + 0,375 {}^0 G_k^{ref} + \Delta_f G_m^{Mo_5Si_3} \quad (27)$$

$G_j^{ref}$ : Molare Gibbs-Energie des Elements j im Referenzzustand

$\Delta_f G_m^{Mo_5Si_3}$ : Standard Gibbs-Bildungsenergie von  $Mo_5Si_3$

Die Standard Gibbs-Bildungsenergie der  $Mo_5Si_3$  Phase kann bei konstanten  $\Delta C_p$  durch die Geradengleichung  $a + bT$  ausgedrückt werden. Die Anpassung der Parameter a und b erfolgt mit Hilfe experimenteller Daten. Zuletzt muss noch  ${}^{ex} G_m^{Mo_5Si_3}$  mittels der folgenden Formel bestimmt werden:

$${}^{ex} G_m^{Mo_5Si_3} = y_{Mo}^I y_{Si}^I y_B^{II} L_{Mo,Si:B} + y_{Mo}^I y_{Si}^I y_{Mo}^{II} L_{Mo,Si:Mo} \quad (28)$$

$$+ y_{Mo}^I y_{Si}^I y_{Si}^{II} L_{Mo,Si:Si} + y_{Mo}^I y_B^{II} y_{Mo}^{II} L_{Mo:B,Mo} \quad (29)$$

$$+ y_{Si}^I y_B^{II} y_{Mo}^{II} L_{Si:B,Mo} + y_{Mo}^I y_{Mo}^{II} y_{Si}^{II} L_{Mo:Mo,Si} \quad (30)$$

$$+ y_{Si}^I y_{Mo}^{II} y_{Si}^{II} L_{Si:Mo,Si} + y_{Mo}^I y_B^{II} y_B^{II} L_{Mo:B,Si} \quad (31)$$

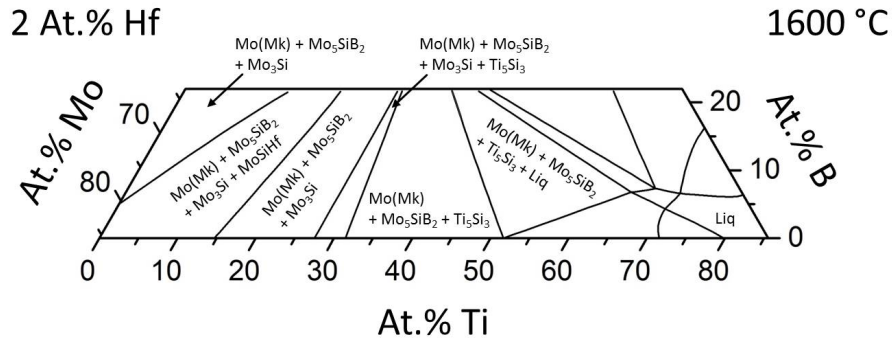
$$+ y_{Si}^I y_B^{II} y_{Si}^{II} L_{Si:B,Si} \quad (32)$$

$L_{i,j,k}$ : Wechselwirkungskoeffizient zwischen Komponente i und j, wenn nur k auf zweitem Untergitter

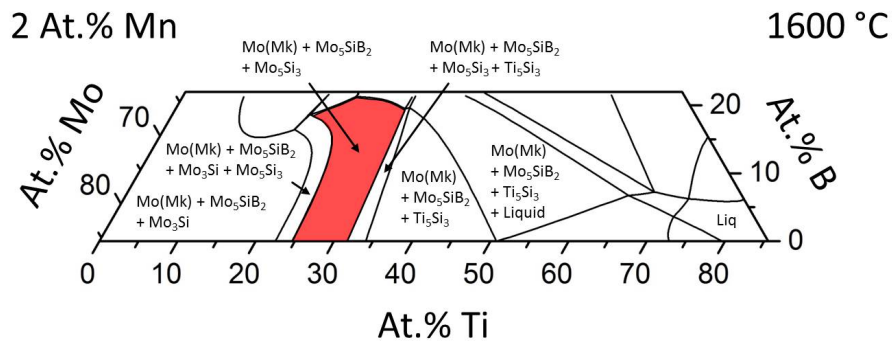
Der Term  $L_{i,j,k}$  ergibt sich durch:

$$L_{i,j,k} = {}^0 L_{i,j,k} + (y_i^I - y_j^I) {}^I L_{i,j,k} \quad (33)$$

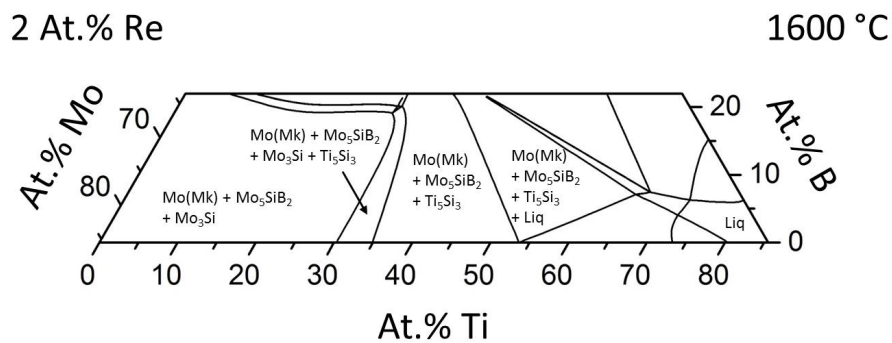
**Effekt zusätzlicher Legierungselemente auf das Phasengebiet Mo(Mk) + Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>**



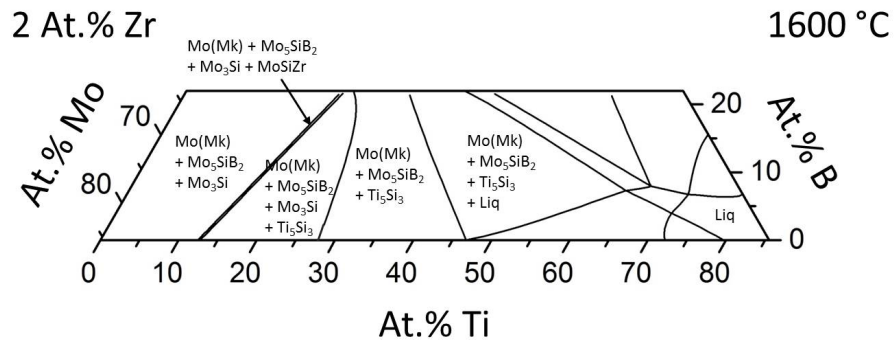
Berechnete Phasengleichgewichte bei 1600 °C für das System Mo-12,5Si-B-Ti-2Hf



Berechnete Phasengleichgewichte bei 1600 °C für das System Mo-12,5Si-B-Ti-2Mn



Berechnete Phasengleichgewichte bei 1600 °C für das System Mo-12,5Si-B-Ti-2Re



Berechnete Phasengleichgewichte bei 1600 °C für das System Mo-12,5Si-B-Ti-2Zr

## Literaturverzeichnis

- [1] DARECK, M.; EDELSTENN, C.; ENDER, T.; FERNANDE, E.; HARTMAN, P.; HERTEMAN, J.; KERKLOH, M.; KING, I.; KY, P.; MATHIEU, M. u. a.: Flightpath 2050 Europes Vision for Aviation. *Off. Eur* (2011)
- [2] *Airbus A350 XWB*. <http://www.airbus.com/aircraftfamilies/passengeraircraft/a350-xwbfamily/>, Zugriff: 13.01.2017
- [3] *Ceramic Matrix Composites Improve Engine Efficiency*. <http://www.geglobal-research.com/innovation/ceramic-matrix-composites-improve-engine-efficiency>, Zugriff: 13.01.2017
- [4] DIMIDUK, D. M.; PEREPEZKO, J. H.: Mo-Si-B alloys: Developing a revolutionary turbine-engine material. *MRS Bulletin* 28 (2003), Nr. 09, S. 639–645
- [5] SATO, J.; OMORI, T.; OIKAWA, K.; OHNUMA, I.; KAINUMA, R. ; ISHIDA, K.: Cobalt-base high-temperature alloys. *Science* 312 (2006), Nr. 5770, S. 90–91
- [6] BAUER, A.; NEUMEIER, S.; PYCZAK, F. ; GÖKEN, M.: Microstructure and creep strength of different  $\gamma/\gamma'$ -strengthened Co-base superalloy variants. *Scripta Materialia* 63 (2010), Nr. 12, S. 1197–1200
- [7] NEUMEIER, S.; FREUND, L. P. ; GÖKEN, M.: Novel wrought  $\gamma/\gamma'$  cobalt base superalloys with high strength and improved oxidation resistance. *Scripta Materialia* 109 (2015), S. 104–107
- [8] BEWLAY, B. P.; JACKSON, M. R. ; LIPSITT, H.A.: The balance of mechanical and environmental properties of a multielement niobium-niobium silicide-based In-Situ composite. *Metallurgical and Materials Transactions A* 27 (1996), Nr. 12, S. 3801–3808
- [9] BEWLAY, B. P.; JACKSON, M. R.; ZHAO, J.-C.; SUBRAMANIAN, P. R.; MENDIRATTA, M. G. ; LEWANDOWSKI, J.J.: Ultrahigh-temperature Nb-silicide-based composites. *MRS Bulletin* 28 (2003), Nr. 09, S. 646–653
- [10] JÉHANNO, P.; KESTLER, H.; VENSKUTONIS, A.; BÖNING, M.; HEILMAIER, M.; BEWLAY, B. ; JACKSON, M.: Assessment of a powder metallurgical processing route for refractory metal silicide alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A* 36 (2005), Nr. 3, S. 515–523
- [11] GANG, F.; HEILMAIER, M.: Influence of Directional Solidification on the Creep Properties of a Binary NbSi Eutectic Alloy. *JOM* 66 (2014), Nr. 9, S. 1908–1913

- [12] SMITH, R.: The development of oxidation-resistant niobium alloys. *Journal of the Less Common Metals* 2 (1960), Nr. 2-4, S. 191–206
- [13] GENG, J.; TSAKIROPOULOS, 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), Nr. 3, S. 382–395
- [14] GANG, F.; KLINSKI-WETZEL, K. von; WAGNER, J. N. ; 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), Nr. 1-2, S. 119–132
- [15] CHENG, J.; YI, S. ; PARK, J. S.: Simultaneous coating of Si and B on Nb–Si–B alloys by a halide activated pack cementation method and oxidation behaviors of the alloys with coatings at 1100 °C. *Journal of Alloys and Compounds* 644 (2015), S. 975–981
- [16] SCHNEIBEL, J. H.; LIU, C. T.; EASTON, DS ; CARMICHAEL, CA: Microstructure and mechanical properties of Mo–Mo<sub>3</sub>Si–Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> silicides. *Materials Science and Engineering: A* 261 (1999), Nr. 1, S. 78–83
- [17] BERCZIK, D. M.: *Method for enhancing the oxidation resistance of a molybdenum alloy, and a method of making a molybdenum alloy.* Januar 21 1997, US Patent 5,595,616
- [18] BERCZIK, D. M.: *Oxidation resistant molybdenum alloy.* Dezember 2 1997, US Patent 5,693,156
- [19] CHOE, H.; CHEN, D.; SCHNEIBEL, J. H. ; RITCHIE, R. O.: Ambient to high temperature fracture toughness and fatigue-crack propagation behavior in a Mo–12Si–8.5B (at.%) intermetallic. *Intermetallics* 9 (2001), Nr. 4, S. 319–329
- [20] PARTHASARATHY, T. A.; MENDIRATTA, M. G. ; DIMIDUK, D. M.: Oxidation mechanisms in Mo-reinforced Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> (T<sub>2</sub>)–Mo<sub>3</sub>Si alloys. *Acta Materialia* 50 (2002), Nr. 7, S. 1857–1868
- [21] KRÜGER, M.; FRANZ, S.; SAAGE, H.; HEILMAIER, M.; SCHNEIBEL, J. H.; JÉHANNO, P.; BÖNING, M. ; KESTLER, H.: Mechanically alloyed Mo–Si–B alloys with a continuous  $\alpha$ -Mo matrix and improved mechanical properties. *Intermetallics* 16 (2008), Nr. 7, S. 933–941
- [22] JÉHANNO, P.; HEILMAIER, M. ; KESTLER, H.: Characterization of an industrially processed Mo-based silicide alloy. *Intermetallics* 12 (2004), Nr. 7, S. 1005–1009



- [23] ERICKSON, G. L.: A new, third-generation, single-crystal, casting superalloy. *JOM* 47 (1995), Nr. 4, S. 36–39
- [24] CLEMENS, H.; MAYER, S.: Development status, applications and perspectives of advanced intermetallic titanium aluminides. In: *Materials Science Forum* Bd. 783 Trans Tech Publ, 2014, S. 15–20
- [25] YANG, Y.; BEI, H.; CHEN, S.; GEORGE, E. P.; TILEY, J. ; CHANG, Y. A.: Effects of Ti, Zr, and Hf on the phase stability of  $\text{Mo}_s\text{s} + \text{Mo}_3\text{Si} + \text{Mo}_5\text{SiB}_2$  alloys at 1600 °C. *Acta Materialia* 58 (2010), Nr. 2, S. 541–548
- [26] MEYER, M. K.; AKINC, M.: Oxidation Behavior of Boron-Modified  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  at 800–1300 °C. *Journal of the American Ceramic Society* 79 (1996), Nr. 4, S. 938–944
- [27] ROSALES, I.; MARTINEZ, H.; BAHENA, D.; RUIZ, J. A.; GUARDIAN, R. ; COLIN, J.: Oxidation performance of  $\text{Mo}_3\text{Si}$  with Al additions. *Corrosion Science* 51 (2009), Nr. 3, S. 534–538
- [28] BURK, S.; GORR, B.; CHRIST, H.-J.; SCHLIEPHAKE, D.; HEILMAIER, M.; HOCHMUTH, C. ; GLATZEL, U.: High-temperature oxidation behaviour of a single-phase  $(\text{Mo}, \text{Ti})_5\text{Si}_3$  (Mo–Si–Ti) alloy. *Scripta Materialia* 66 (2012), Nr. 5, S. 223–226
- [29] AZIM, M. A.: *Beitrag zur Entwicklung eines Mo-Si-Ti-basierten Höchsttemperaturwerkstoffs der ersten Generation mit dem Schwerpunkt Oxidation*, Zugl.: Siegen, Universität Siegen, Dissertation, in Vorbereitung
- [30] MEYER, M. K.; KRAMER, M. J. ; AKINCA, M.: Compressive creep behavior of  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  with the addition of boron. *Intermetallics* 4 (1996), Nr. 4, S. 273–281
- [31] AZIM, M.; BURK, S.; GORR, B.; CHRIST, H.-J.; SCHLIEPHAKE, D.; HEILMAIER, M.; BORNEMANN, R. ; BOLÍVAR, P. H.: Effect of Ti (Macro-) Alloying on the High-Temperature Oxidation Behavior of Ternary Mo–Si–B Alloys at 820–1,300 °C. *Oxidation of metals* 80 (2013), Nr. 3-4, S. 231–242
- [32] SCHLIEPHAKE, D.; AZIM, M.; KLINSKI-WETZEL, K. von; GORR, B.; CHRIST, H.-J.; BEI, H.; GEORGE, E. P. ; HEILMAIER, M.: High-Temperature Creep and Oxidation Behavior of Mo-Si-B Alloys with High Ti Contents. *Metallurgical and Materials Transactions A* 45 (2014), Nr. 3, S. 1102–1111
- [33] NOWOTNY, H.; DIMAKOPOULOU, E. ; KUDIELKA, H.: Investigations in the Ternary Systems: Molybdenum-Silicon-Boron, Tungsten-Silicon-Boron and System:  $\text{VSi}_2$ - $\text{TaSi}_2$ . *Monatsh. Chem* 88 (1957), S. 180–192

- [34] NUNES, C. A.; SAKIDJA, R. ; PEREPEZKO, J. H.: Phase stability in high temperature Mo-rich Mo-B-Si alloys. *Structural intermetallics* (1997), S. 831–839
- [35] MEYER, M.; KRAMER, M. ; AKINC, M.: Boron-doped molybdenum silicides. *Advanced Materials* 8 (1996), Nr. 1, S. 85–88
- [36] AKINC, M.; MEYER, M. K.; KRAMER, M. J.; THOM, A. J.; HUEBSCH, J. J. ; COOK, B.: Boron-doped molybdenum silicides for structural applications. *Materials Science and Engineering: A* 261 (1999), Nr. 1, S. 16–23
- [37] MANDAL, P.; THOM, A. J.; KRAMER, M. J.; BEHRANI, V. ; AKINC, M.: Oxidation behavior of Mo–Si–B alloys in wet air. *Materials Science and Engineering: A* 371 (2004), Nr. 1, S. 335–342
- [38] MEYER, M. K.; THOM, A. J. ; AKINC, M.: Oxide scale formation and isothermal oxidation behavior of Mo–Si–B intermetallics at 600–1000 °C. *Intermetallics* 7 (1999), Nr. 2, S. 153–162
- [39] ZHAO, H. L.; KRAMER, M. J. ; AKINC, M.: Thermal expansion behavior of intermetallic compounds in the Mo–Si–B system. *Intermetallics* 12 (2004), Nr. 5, S. 493–498
- [40] KRAMER, M. J.; THOM, A. J.; AKINC, M.; MANDAL, P. ; BEHRANI, V.: *Effects of Wet Air and Synthetic Combustion Gas Atmospheres on the Oxidation Behavior of Mo-Si-B Alloys*. United States. Office of Fossil Energy., 2003
- [41] BEHRANI, V.; THOM, A. J.; KRAMER, M. J. ; AKINC, M.: Microstructure and oxidation behavior of Nb–Mo–Si–B alloys. *Intermetallics* 14 (2006), Nr. 1, S. 24–32
- [42] BECKMAN, S.; COOK, B. A. ; AKINC, M.: An analysis of electrical resistivity of compositions within the Mo–Si–B ternary system part II: Multi-phase composites. *Materials Science and Engineering: A* 299 (2001), Nr. 1, S. 94–104
- [43] SCHNEIBEL, J. H.; KRIZIC, J. J. ; RITCHIE, R. O.: Mo-Si-B alloy development. In: *Oak Ridge. In: Proceedings of the 17th Annual Conference on Fossil Energy Materials*, 2003
- [44] SCHNEIBEL, J. H.; LIU, C. T.; HEATHERLY, L. ; KRAMER, M. J.: Assessment of processing routes and strength of a 3-phase molybdenum boron silicide ( $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{-Mo}_5\text{Si}_2\text{-Mo}_3\text{Si}$ ). *Scripta materialia* 38 (1998), Nr. 7, S. 1169–1176
- [45] SCHNEIBEL, J. H.; KRAMER, M. J. ; EASTON, D. S.: A Mo–Si–B intermetallic alloy with a continuous  $\alpha$ -Mo matrix. *Scripta Materialia* 46 (2002), Nr. 3, S. 217–221

- [46] KRUZIC, J. J.; SCHNEIBEL, J. H. ; RITCHIE, R. O.: Role of microstructure in promoting fracture and fatigue resistance in Mo-Si-B alloys. In: *MRS Proceedings* Bd. 842 Cambridge Univ Press, 2004, S. S2–9
- [47] SCHNEIBEL, J. H.: High temperature strength of Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Mo<sub>3</sub>Si-Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> molybdenum silicides. *Intermetallics* 11 (2003), Nr. 7, S. 625–632
- [48] CHOE, H.; SCHNEIBEL, J. H. ; RITCHIE, R. O.: On the fracture and fatigue properties of Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Mo<sub>3</sub>Si-Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> refractory intermetallic alloys at ambient to elevated temperatures (25 °C to 1300 °C). *Metallurgical and materials transactions A* 34 (2003), Nr. 2, S. 225–239
- [49] KRUZIC, J. J.; SCHNEIBEL, J. H. ; RITCHIE, R. O.: Ambient-to elevated-temperature fracture and fatigue properties of Mo-Si-B alloys: Role of microstructure. *Metallurgical and Materials Transactions A* 36 (2005), Nr. 9, S. 2393–2402
- [50] KRUZIC, J. J.; SCHNEIBEL, J. H. ; RITCHIE, R. O.: Fracture and fatigue resistance of Mo–Si–B alloys for ultrahigh-temperature structural applications. *Scripta Materialia* 50 (2004), Nr. 4, S. 459–464
- [51] KRÜGER, M.; SAAGE, H.; HEILMAIER, M.; BÖNING, M. ; KESTLER, H.: Influence of processing on the microstructure and mechanical behaviour of Mo-Si-B alloys. In: *Journal of Physics: Conference Series* Bd. 240 IOP Publishing, 2010, S. 012087
- [52] KRÜGER, M.; SCHLIEPHAKE, D.; JAIN, P.; KUMAR, K. S.; SCHUMACHER, G. ; HEILMAIER, M.: Effects of Zr Additions on the Microstructure and the Mechanical Behavior of PM Mo-Si-B Alloys. *JOM* 65 (2013), Nr. 2, S. 301–306
- [53] KRÜGER, M.: *Pulvermetallurgische Herstellung und Charakterisierung von oxidationsbeständigen Molybdänbasislegierungen für Hochtemperaturanwendungen*, Zugl.: Magdeburg, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Dissertation, 2010
- [54] HASEMANN, G.; BOGOMOL, I.; SCHLIEPHAKE, D.; LOBODA, P. I. ; KRÜGER, M.: Microstructure and creep properties of a near-eutectic directionally solidified multi-phase Mo–Si–B alloy. *Intermetallics* 48 (2014), S. 28–33
- [55] HASEMANN, G.; KAPLUNENKO, D.; BOGOMOL, I. ; KRÜGER, M.: Near-Eutectic Ternary Mo-Si-B Alloys: Microstructures and Creep Properties. *JOM* 68 (2016), Nr. 11, S. 2847–2853
- [56] JAIN, P.; KUMAR, K. S.: Tensile creep of Mo–Si–B alloys. *Acta Materialia* 58 (2010), Nr. 6, S. 2124–2142

- [57] ALUR, A. P.; CHOLLACOOP, N. ; KUMAR, K. S.: High-temperature compression behavior of Mo–Si–B alloys. *Acta materialia* 52 (2004), Nr. 19, S. 5571–5587
- [58] ALUR, A. P.; SAKIDJA, R.; WANG, P.; JAIN, P.; PEREPEZKO, J. H. ; KUMAR, K. S.: Deformation Behavior of a Quaternary Mo-Nb-Si-B Alloy. In: *MRS Proceedings* Bd. 1295 Cambridge Univ Press, 2011, S. 1289–1295
- [59] *Kapitel 13*. In: PEREPEZKO, J. H.; SAKIDJA, R. ; KUMAR, K. S.: *Mo–Si–B Alloys for Ultrahigh Temperature Applications*. CRC Press, 2006
- [60] LEMBERG, J. A.; MIDDLEMAS, M. R.; WEINGÄRTNER, T.; GLUDOVATZ, B.; COCHRAN, J. K. ; RITCHIE, R. O.: On the fracture toughness of fine-grained Mo-3Si-1B (wt.%) alloys at ambient to elevated (1300 °C) temperatures. *Intermetallics* 20 (2012), Nr. 1, S. 141–154
- [61] LEMBERG, J. A.; RITCHIE, R. O.: Mo-Si-B Alloys for Ultrahigh-Temperature Structural Applications. *Advanced Materials* 24 (2012), Nr. 26, S. 3445–3480
- [62] PEARSON, W. B.; VILLARS, P. ; CALVERT, L. D.: *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. Bd. 1. American Society of Metals, Cleveland, OH, 1985
- [63] HAYNES, W. M.: *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, New York, NY, 2014
- [64] BERNUY-LOPEZ, C.; ALLIX, M.; BRIDGES, C. A.; CLARIDGE, J. B. ; ROSSEINSKY, M. J.: Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6</sub>-δ: Structure, phase stability, and cation site order control of reduction. *Chemistry of materials* 19 (2007), Nr. 5, S. 1035–1043
- [65] CHRISTENSEN, A. N.: Preparation and Characterization of Mo<sub>3</sub>Si and Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. *Acta Chemica Scandinavica A* 37 (1983), Nr. 6
- [66] RAWN, C. J.; SCHNEIBEL, J. H.; HOFFMANN, C. M. ; HUBBARD, C. R.: The crystal structure and thermal expansion of Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>. *Intermetallics* 9 (2001), Nr. 3, S. 209–216
- [67] FARRARO, R.; MCLELLAN, R. B.: Temperature dependence of the Young's modulus and shear modulus of pure nickel, platinum, and molybdenum. *Metallurgical Transactions A* 8 (1977), Nr. 10, S. 1563–1565
- [68] ITO, K.; IHARA, K.; TANAKA, K.; FUJIKURA, M. ; YAMAGUCHI, M.: Physical and mechanical properties of single crystals of the T<sub>2</sub> phase in the Mo–Si–B system. *Intermetallics* 9 (2001), Nr. 7, S. 591–602

- [69] ROSALES, I.; SCHNEIBEL, J. H.: Stoichiometry and mechanical properties of Mo<sub>3</sub>Si. *Intermetallics* 8 (2000), Nr. 8, S. 885–889
- [70] THOM, A. J.; MEYER, M. K.; KIM, Y.; AKINC, M.: Evaluation of A<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>Z<sub>x</sub> intermetallics for use as high temperature structural materials. In: *Processing and fabrication of advanced materials III*. 1994, S. 413–438
- [71] IHARA, K.; ITO, K.; TANAKA, K.; YAMAGUCHI, M.: Mechanical properties of Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> single crystals. *Materials Science and Engineering: A* 329 (2002), S. 222–227
- [72] YOSHIMI, K.; NAKATANI, S.; SUDA, T.; HANADA, S.; HABAZAKI, H.: Oxidation behavior of Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>-based alloy at elevated temperatures. *Intermetallics* 10 (2002), Nr. 5, S. 407–414
- [73] FIELD, R. D.; THOMA, D. J.; COOLEY, J. C.; CHU, F.; FU, C. L.; YOO, M. H.; HULTS, W. L.; CADY, C. M.: Dislocations in Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> T<sub>2</sub> phase. *Intermetallics* 9 (2001), Nr. 10, S. 863–868
- [74] CHU, F.; THOMA, D. J.; MCCLELLAN, K.; PERALTA, P.; HE, Y.: Synthesis and properties of Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> single crystals. *Intermetallics* 7 (1999), Nr. 5, S. 611–620
- [75] CLAUER, A. H.; WILCOX, B. A.; HIRTH, J. P.: Dislocation substructure induced by creep in molybdenum single crystals. *Acta metallurgica* 18 (1970), Nr. 3, S. 381–397
- [76] *Molybdän Plansee*. <https://www.plansee.com/de/werkstoffe/molybdaen.html#c640>, Zugriff: 08.12.2016
- [77] NOWOTNY, H.; KIEFFER, R.; BENESOVSKY, F.: Silicoboride der Übergangsmetalle Vanadin, Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram (Silicoborides of the transition metals vanadium, niobium, tantalum, molybdenum and tungsten). *Planseeber Pulvermetall* 5 (1957), S. 86–93
- [78] STURM, D.; HEILMAIER, M.; SCHNEIBEL, J. H.; JÉHANNO, P.; SKROTZKI, B.; SAAGE, H.: The influence of silicon on the strength and fracture toughness of molybdenum. *Materials Science and Engineering: A* 463 (2007), Nr. 1, S. 107–114
- [79] SAAGE, H.; KRÜGER, M.; STURM, D.; HEILMAIER, M.; SCHNEIBEL, J. H.; GEORGE, E.; HEATHERLY, L.; SOMSEN, C.; EGGELER, G.; YANG, Y.: Ductilization of Mo–Si solid solutions manufactured by powder metallurgy. *Acta Materialia* 57 (2009), Nr. 13, S. 3895–3901
- [80] JAIN, P.; KUMAR, K. S.: Dissolved Si in Mo and its effects on the properties of Mo–Si–B alloys. *Scripta Materialia* 62 (2010), Nr. 1, S. 1–4

- [81] NORTHCOTT, L.: *Molybdenum*. Bd. 5. Butterworths Scientific Publications, London, 1956
- [82] YU, X. J.; KUMAR, K. S.: The tensile response of Mo, Mo–Re and Mo–Si solid solutions. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 41 (2013), S. 329–338
- [83] METALS, American S.: *Binary alloy phase diagrams ; Vol. 3: Hf-Re to Zn-Zr*. ASM International, Ohio, 1992
- [84] KUMAR, A.; EYRE, B. L.: Grain boundary segregation and intergranular fracture in molybdenum. In: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* Bd. 370 The Royal Society, 1980, S. 431–458
- [85] YAO, Z.; STIGLICH, J. ; SUDARSHAN, T. S.: Molybdenum silicide based materials and their properties. *Journal of Materials Engineering and Performance* 8 (1999), Nr. 3, S. 291–304
- [86] BURK, S.: *Hochtemperaturoxidation Molybdän-basierter Legierungen unter Berücksichtigung von Einflüssen aus Umgebungsatmosphäre und legierungstechnischen Maßnahmen*, Zugl.: Siegen, Universität Siegen, Dissertation, 2011
- [87] RIOULT, F. A.; IMHOFF, S. D.; SAKIDJA, .R ; PEREPEZKO, J. H.: Transient oxidation of Mo–Si–B alloys: effect of the microstructure size scale. *Acta Materialia* 57 (2009), Nr. 15, S. 4600–4613
- [88] HOCHMUTH, C.: *Der Einfluss von Zirkonium auf Mikrostruktur und Kriechigenschaften von Mo-Si-B-Legierungen*, Zugl.: Bayreuth, Universität Bayreuth, Dissertation, 2013
- [89] SAKIDJA, R.; PEREPEZKO, J. H.: Phase stability and alloying behavior in the Mo-Si-B system. *Metallurgical and Materials Transactions A* 36 (2005), Nr. 3, S. 507–514
- [90] MENDIRATTA, M. G.; PARTHASARATHY, T. A. ; DIMIDUK, D. M.: Oxidation behavior of  $\alpha$ Mo–Mo<sub>3</sub>Si–Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> (T<sub>2</sub>) three phase system. *Intermetallics* 10 (2002), Nr. 3, S. 225–232
- [91] RIOULT, F.; SEKIDO, N.; SAKIDJA, R. ; PEREPEZKO, J. H.: Aluminum Pack Cementation on Mo–Si–B Alloys Kinetics and Lifetime Prediction. *Journal of the Electrochemical Society* 154 (2007), Nr. 11, S. C692–C701
- [92] SUPATARAWANICH, V.; JOHNSON, D. R. ; LIU, C. T.: Effects of microstructure on the oxidation behavior of multiphase Mo–Si–B alloys. *Materials Science and Engineering: A* 344 (2003), Nr. 1, S. 328–339

- [93] SUPATARAWANICH, V.; JOHNSON, D. R.; LIU, C. T.: Oxidation behavior of multi-phase Mo–Si–B alloys. *Intermetallics* 12 (2004), Nr. 7, S. 721–725
- [94] DAS, J.; MITRA, R.; ROY, S. K.: Oxidation behaviour of Mo–Si–B–(Al, Ce) ultrafine-eutectic dendrite composites in the temperature range of 500–700 °C. *Intermetallics* 19 (2011), Nr. 1, S. 1–8
- [95] DAS, J.; MITRA, R.; ROY, S. K.: Effect of Ce addition on the oxidation behaviour of Mo–Si–B–Al ultrafine composites at 1100 °C. *Scripta Materialia* 64 (2011), Nr. 6, S. 486–489
- [96] PARK, J. S.; SAKIDJA, R.; PEREPEZKO, J. H.: Coating designs for oxidation control of Mo–Si–B alloys. *Scripta materialia* 46 (2002), Nr. 11, S. 765–770
- [97] DHEERADHADA, V. S.; JOHNSON, D. R.; DAYANANDA, M. A.: Diffusional analysis of a multiphase oxide scale formed on a Mo–Mo<sub>3</sub>Si–Mo<sub>5</sub>–SiB<sub>2</sub> alloy. *Journal of phase equilibria and diffusion* 27 (2006), Nr. 6, S. 582–589
- [98] HELMICK, D. A.; MEIER, G. H.; PETTIT, F. S.: The development of protective borosilicate layers on a Mo–3Si–1B (weight percent) alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A* 36 (2005), Nr. 12, S. 3371–3383
- [99] TANG, Z.; THOM, A. J.; KRAMER, M. J.; AKINC, M.: Characterization and oxidation behavior of silicide coating on multiphase Mo–Si–B alloy. *Intermetallics* 16 (2008), Nr. 9, S. 1125–1133
- [100] YANG, Y.; BEI, H.; TILEY, J.; GEORGE, E. P.: Re effects on phase stability and mechanical properties of Mo<sub>s</sub>s+ Mo<sub>3</sub>Si+ Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 556 (2013), S. 32–38
- [101] SCHNEIBEL, J. H.; KRAMER, M. J.; ÜNAL, Ö.; WRIGHT, R. N.: Processing and mechanical properties of a molybdenum silicide with the composition Mo–12Si–8.5 B (at.%). *Intermetallics* 9 (2001), Nr. 1, S. 25–31
- [102] BEHRANI, V.; THOM, A. J.; KRAMER, M. J.; AKINC, M.: Chlorination treatment to improve the oxidation resistance of Nb–Mo–Si–B alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A* 36 (2005), Nr. 3, S. 609–615
- [103] ITO, K.; KUMAGAI, M.; HAYASHI, T.; YAMAGUCHI, M.: Room temperature fracture toughness and high temperature strength of T<sub>2</sub>/Mo<sub>s</sub>s and (Mo, Nb)<sub>s</sub>s/T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub> eutectic alloys in the Mo–Si–B system. *Scripta materialia* 49 (2003), Nr. 4, S. 285–290
- [104] ITO, K.; MURAKAMI, T.; ADACHI, K.; YAMAGUCHI, M.: Oxidation behavior of Mo–9Si–18B alloy pack-cemented in a Si-base pack mixture. *Intermetallics* 11 (2003), Nr. 8, S. 763–772

- [105] WANG, F.; SHAN, A.; DONG, X. ; WU, J.: Microstructure and oxidation behavior of directionally solidified Mo–Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> (T<sub>2</sub>)–Mo<sub>3</sub>Si alloys. *Journal of alloys and compounds* 462 (2008), Nr. 1, S. 436–441
- [106] SAKIDJA, R.; SIEBER, H. ; PEREPEZKO, J. H.: The formation of Mo precipitates in a supersaturated Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> intermetallic phase. *Philosophical magazine letters* 79 (1999), Nr. 6, S. 351–357
- [107] NIEH, T. G.; WANG, J. G. ; LIU, C. T.: Deformation of a multiphase Mo–9.4 Si–13.8 B alloy at elevated temperatures. *Intermetallics* 9 (2001), Nr. 1, S. 73–79
- [108] JÉHANNO, P.; BÖNING, M.; KESTLER, H.; HEILMAIER, M.; SAAGE, H. ; KRÜGER, M.: Molybdenum alloys for high temperature applications in air. *Powder Metallurgy* 51 (2008), Nr. 2, S. 99–102
- [109] JAIN, P.; ALUR, A. P. ; KUMAR, K. S.: High temperature compressive flow behavior of a Mo–Si–B solid solution alloy. *Scripta materialia* 54 (2006), Nr. 1, S. 13–17
- [110] ALUR, A. P.; KUMAR, K. S.: Monotonic and cyclic crack growth response of a Mo–Si–B alloy. *Acta materialia* 54 (2006), Nr. 2, S. 385–400
- [111] JÉHANNO, P.; HEILMAIER, M.; SAAGE, H.; BÖNING, M.; KESTLER, H.; FREUDENBERGER, J. ; DRAWIN, S.: Assessment of the high temperature deformation behavior of molybdenum silicide alloys. *Materials Science and Engineering: A* 463 (2007), Nr. 1, S. 216–223
- [112] HEILMAIER, M.; KRÜGER, M.; SAAGE, H.; RÖSLER, J.; MUKHERJI, D.; GLATZEL, U.; VÖLKL, R.; HÜTTNER, R.; EGGELER, G.; SOMSEN, C. u. a.: Metallic materials for structural applications beyond nickel-based superalloys. *Jom* 61 (2009), Nr. 7, S. 61–67
- [113] KASSNER, M. E.: *Fundamentals of creep in metals and alloys*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2015
- [114] HASSOMERIS, O.; SCHUMACHER, G.; KRÜGER, M.; HEILMAIER, M. ; BANHART, J.: Phase continuity in high temperature Mo–Si–B alloys: a FIB-tomography study. *Intermetallics* 19 (2011), Nr. 4, S. 470–475
- [115] HOCHMUTH, C.; SCHLIEPHAKE, D.; VÖLKL, R.; HEILMAIER, M. ; GLATZEL, U.: Influence of zirconium content on microstructure and creep properties of Mo–9Si–8B alloys. *Intermetallics* 48 (2014), S. 3–9
- [116] SAKIDJA, R.; PEREPEZKO, J. H.; KIM, S. ; SEKIDO, N.: Phase stability and structural defects in high-temperature Mo–Si–B alloys. *Acta Materialia* 56 (2008), Nr. 18, S. 5223–5244



- [117] RAY, P. K.; YE, Y. Y.; AKINC, M. ; KRAMER, M. J.: Effect of Nb and W substitutions on the stability of the A15 Mo<sub>3</sub>Si phase. *Journal of Alloys and Compounds* 537 (2012), S. 65–70
- [118] YANG, Y.; CHANG, Y. A.; TAN, L. ; CAO, W.: Multiphase equilibria in the metal-rich region of the Mo–Ti–Si–B system: thermodynamic prediction and experimental validation. *Acta materialia* 53 (2005), Nr. 6, S. 1711–1720
- [119] YANG, Y.; CHANG, Y. A.; TAN, L. ; DU, Y.: Experimental investigation and thermodynamic descriptions of the Mo–Si–Ti system. *Materials Science and Engineering: A* 361 (2003), Nr. 1, S. 281–293
- [120] YANG, Y.: *Thermodynamic Modeling and Experimental Investigation of the Mo-Si-B-Ti Quaternary System*, University of Wisconsin–Madison, Dissertation, 2004
- [121] YANG, Y.; CHANG, Y. A. ; TAN, L.: Thermodynamic modeling and experimental investigation of the Ti-rich corner of the Ti–Si–B system. *Intermetallics* 13 (2005), Nr. 10, S. 1110–1115
- [122] SAKIDJA, R.; PEREPEZKO, J. H.: Alloying and microstructure stability in the high-temperature Mo–Si–B system. *Journal of nuclear materials* 366 (2007), Nr. 3, S. 407–416
- [123] YANG, Y.; CHANG, Y. A.: Thermodynamic modeling of the Mo–Si–B system. *Intermetallics* 13 (2005), Nr. 2, S. 121–128
- [124] CHEN, S.-L.; DANIEL, S.; ZHANG, F.; CHANG, Y. A.; YAN, X.-Y.; XIE, F.-Y.; SCHMID-FETZER, R. ; OATES, W. A.: The PANDAT software package and its applications. *Calphad* 26 (2002), Nr. 2, S. 175–188
- [125] GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A.: *Chemistry of the Elements*. Elsevier, Oxford, 2012
- [126] LIU, Y.; KRAMER, M. J.; THOM, A. J. ; AKINC, M.: Oxidation behavior of multiphase Nb–Mo–Si–B intermetallics. *Metallurgical and Materials Transactions A* 36 (2005), Nr. 3, S. 601–607
- [127] NORTON, F. H.: *The creep of steel at high temperatures*. McGraw-Hill Book Company, Incorporated, 1929 (35)
- [128] COBLE, R. L.: A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials. *Journal of Applied Physics (US)* 34 (1963)
- [129] NABARRO, F. R. N.: Report of a Conference on the Strength of Solids. *The Physical Society, London* 75 (1948)

- [130] HERRING, C.: Diffusional viscosity of a polycrystalline solid. *Journal of applied physics* 21 (1950), Nr. 5, S. 437–445
- [131] FROST, H. J.; ASHBY, M. F.: Deformation mechanism maps: the plasticity and creep of metals and ceramics. (1982)
- [132] WEERTMAN, J.: Theory of Steady-State Creep Based on Dislocation Climb. *Journal of Applied Physics* 26 (1955), Nr. 10, S. 1213–1217
- [133] WEERTMAN, J.: Steady-state creep through dislocation climb. *Journal of Applied Physics* 28 (1957), S. 362–364
- [134] MUKHERJEE, A. K.; BIRD, J. E. ; DORN, J. E.: Experimental Correlations for High-Temperature Creep / California Univ., Berkeley. Lawrence Radiation Lab. 1968, Forschungsbericht
- [135] SEEMÜLLER, C.: *Evaluation of Powder Metallurgical Processing Routes for Multi-Component Niobium Silicide-Based High-Temperature Alloys*, Zugl.: Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie, Dissertation, 2016
- [136] CHOKSHI, A. H.: Diffusion creep in oxide ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002), Nr. 14, S. 2469–2478
- [137] KAMARAJ, M.: Rafting in single crystal nickel-base superalloys—an overview. *Sadhana - Academy Proceedings in Engineering Sciences* 28 (2003), Nr. 1-2, S. 115–128
- [138] REED, R. C.; MATAN, N.; COX, D. C.; RIST, M. A. ; RAE, C. M. F.: Creep of CMSX-4 superalloy single crystals: effects of rafting at high temperature. *Acta materialia* 47 (1999), Nr. 12, S. 3367–3381
- [139] SCHNEIBEL, J. H.; TORTORELLI, P. F.; RITCHIE, R. O. ; KRUZIC, J. J.: Optimization of Mo-Si-B intermetallic alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A* 36 (2005), Nr. 3, S. 525–531
- [140] AZIM, M. A.; SCHLIEPHAKE, D.; HOCHMUTH, C.; GORR, B.; CHRIST, H.-J.; GLATZEL, U. ; HEILMAIER, M.: Creep Resistance and Oxidation Behavior of Novel Mo-Si-B-Ti Alloys. *JOM* 67 (2015), Nr. 11, S. 2621–2628
- [141] SCHNEIBEL, J. H.; LIN, H. T.: Creep properties of molybdenum silicide intermetallics containing boron. *Materials at High Temperatures* 19 (2002), Nr. 1, S. 25–28
- [142] HAYASHI, T.; ITO, K.; IHARA, K.; FUJIKURA, M. ; YAMAGUCHI, M.: Creep of single crystalline and polycrystalline T<sub>2</sub> phase in the Mo–Si–B system. *Intermetallics* 12 (2004), Nr. 7, S. 699–704

- [143] PUGH, J. W.: The tensile properties of molybdenum at elevated temperatures. *Trans. ASM* 47 (1955), S. 984
- [144] KUMAR, K. S.; ALUR, A. P.: Deformation behavior of a two-phase Mo–Si–B alloy. *Intermetallics* 15 (2007), Nr. 5, S. 687–693
- [145] JÉHANNO, P.; HEILMAIER, M.; SAAGE, H.; HEYSE, H.; BÖNING, M.; KESTLER, H.; SCHNEIBEL, J. H.: Superplasticity of a multiphase refractory Mo–Si–B alloy. *Scripta materialia* 55 (2006), Nr. 6, S. 525–528
- [146] KAUFMAN, L.; BERNSTEIN, H.: *Computer calculation of phase diagrams. With special reference to refractory metals*. Academic Press, New York, NY, 1970
- [147] ANDERSSON, J.-O.; HELANDER, T.; HÖGLUND, L.; SHI, P.; SUNDMAN, B.: Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. *Calphad* 26 (2002), Nr. 2, S. 273–312
- [148] S. YELLOWSTONE DR. MADISON, WI 5.: *Winphad*. 1999
- [149] KÖNIGSBERGER, E.; ERIKSSON, G.: A new optimization routine for ChemSage. *Calphad* 19 (1995), Nr. 2, S. 207–214
- [150] LUKAS, H. L.; WEISS, J.; HENIG, E.-T.: Strategies for the calculation of phase diagrams. *Calphad* 6 (1982), Nr. 3, S. 229–251
- [151] BALE, C. W.; CHARTRAND, P.; DEGTEROV, S. A.; ERIKSSON, G.; HACK, K.; MAHFOUD, R. B.; MELANÇON, J.; PELTON, A. D.; PETERSEN, S.: FactSage thermochemical software and databases. *Calphad* 26 (2002), Nr. 2, S. 189–228
- [152] DINSDALE, A. T.: SGTE data for pure elements. *Calphad* 15 (1991), Nr. 4, S. 317–425
- [153] LIU, Y.; SHAO, G.; TSAKIROPOULOS, P.: Thermodynamic reassessment of the Mo–Si and Al–Mo–Si systems. *Intermetallics* 8 (2000), Nr. 8, S. 953–962
- [154] ANSARA, I.; DINSDALE, AT; RAND, MH: COST 507 Definition of Thermochemical and Thermophysical Properties to Provide a Database for the Development of New Light Alloys: Thermochemical Database for Light Metal Alloys. *Office for Official Publications of the European Communities* (1998)
- [155] SEIFERT, H. J.; LUKAS, H. L.; PETZOW, G.: Thermodynamic optimization of the Ti–Si system. *Zeitschrift fuer Metallkunde* 87 (1996), Nr. 1, S. 2–13
- [156] FRIES, S.; LUKAS, H. L.: System B–Si. *Thermochemical Database for Light Metal Alloys* 2 (1998), S. 126–128

- [157] BÄTZNER, C.: *Konstitutionsanalyse der Systeme Al-(B, C)-Ti und Verallgemeinerung der Methode auf Mehrkomponentensysteme*. na, 1994
- [158] SPEAR, K. E.; LIAO, P. K.: The B- Mo (Boron-Molybdenum) system. *Journal of Phase Equilibria* 9 (1988), Nr. 4, S. 457–466
- [159] RUDY, E; WINDISCH, St: Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems / Technical Report, AFML-TR-62. 1981, Forschungsbericht
- [160] GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG JR, A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C. ; LIFSHIN, E.: *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists*. Springer Science & Business Media, New York, NY, 2012
- [161] SCHWARTZ, A. J.; KUMAR, M.; ADAMS, B. L. ; FIELD, D. P.: *Electron backscatter diffraction in materials science*. Bd. 2. Springer, New York, NY, 2009
- [162] WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B.: The transmission electron microscope. In: *Transmission electron microscopy*. Springer, New York, NY, 1996, S. 3–17
- [163] *ImageJ*. <http://imagej.net/Welcome>, Zugriff: 01.11.2016
- [164] OHSER, J.; MÜCKLICH, F.: *Statistical analysis of microstructures in materials science*. Wiley, Chichester, 2000
- [165] SCHUMANN, H.: *Metallographie: mit 91 Tabellen*. Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1991
- [166] 643, DIN EN I.: *Mikrophotographische Bestimmung der scheinbaren Korngröße*. 2015
- [167] BURK, S.; GORR, B.; KRÜGER, M.; HEILMAIER, M. ; CHRIST, H.-J.: Oxidation behavior of Mo-Si-B-(X) alloys: Macro-and microalloying (X= Cr, Zr, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). *JOM* 63 (2011), Nr. 12, S. 32–36
- [168] PASWAN, S.; MITRA, R. ; ROY, S. K.: Oxidation behaviour of the Mo–Si–B and Mo–Si–B–Al alloys in the temperature range of 700–1300 °C. *Intermetallics* 15 (2007), Nr. 9, S. 1217–1227
- [169] PASWAN, S.; MITRA, R. ; ROY, S. K.: Isothermal oxidation behaviour of Mo–Si–B and Mo–Si–B–Al alloys in the temperature range of 400–800 °C. *Materials Science and Engineering: A* 424 (2006), Nr. 1, S. 251–265
- [170] SOSSAMAN, T.; SAKIDJA, R. ; PEREPEZKO, J. H.: Influence of minor Fe addition on the oxidation performance of Mo–Si–B alloys. *Scripta Materialia* 67 (2012), Nr. 11, S. 891–894

- [171] SOSSAMAN, T.; PEREPEZKO, J. H.: Viscosity control of borosilica by Fe doping in Mo–Si–B environmentally resistant alloys. *Corrosion Science* 98 (2015), S. 406–416
- [172] HELMICK, D. A.: *High temperature oxidation behavior of Mo-Si-B base alloys*, University of Pittsburgh, Dissertation, 2003
- [173] BURK, S.; GORR, B.; TRINDADE, V. B. ; CHRIST, H.-J.: Effect of Zr addition on the high-temperature oxidation behaviour of Mo–Si–B alloys. *Oxidation of metals* 73 (2010), Nr. 1-2, S. 163–181
- [174] OTTO, F.; DLOUHÝ, A.; SOMSEN, C.; BEI, H.; EGGELER, G. ; GEORGE, E. P.: The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Acta Materialia* 61 (2013), Nr. 15, S. 5743–5755
- [175] CHIAROTTI, G.: Crystal structures and bulk lattice parameters of materials quoted in the volume. In: *Electronic and Vibrational Properties*. Springer, 1995, S. 21–26
- [176] ANTONOVA, N. V.; TRETYACHENKO, L. A.; GALADZHY, O. P. ; VELIKANOVA, T. Y.: Isothermal section of the Ti–Si–Ga system in the Ti-rich corner at 1350 °C. *Journal of alloys and compounds* 267 (1998), Nr. 1, S. 167–170
- [177] ZHU, J. H.; LIU, C. T. ; LIAW, P. K.: Phase stability and mechanical behavior of NbCr<sub>2</sub>-based Laves phases. *Intermetallics* 7 (1999), Nr. 9, S. 1011–1016
- [178] HARRISON, W. A.: *Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond*. Dover Publications, New York, NY, 2012
- [179] PETTIFOR, D. G.: Theory of energy bands and related properties of 4d transition metals. I. Band parameters and their volume dependence. *Journal of Physics F: Metal Physics* 7 (1977), Nr. 4, S. 613
- [180] MROTZEK, T.; HOFFMANN, A. ; MARTIN, U.: Hardening mechanisms and recrystallization behaviour of several molybdenum alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 24 (2006), Nr. 4, S. 298–305
- [181] PRIMIG, S.; LEITNER, H.; CLEMENS, H.; LORICH, A.; KNABL, W. ; STICKLER, R.: On the recrystallization behavior of technically pure molybdenum. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 28 (2010), Nr. 6, S. 703–708
- [182] PRIMIG, S.; LEITNER, H.; KNABL, W.; LORICH, A.; STICKLER, R.: Static Recrystallization of Molybdenum After Deformation Below 0.5\* T<sub>M</sub> (K). *Metallurgical and Materials Transactions A* 43 (2012), Nr. 12, S. 4806–4818

- [183] HIRSCHHORN, J. S.: Stacking faults in the refractory metals and alloys—a review. *Journal of the Less Common Metals* 5 (1963), Nr. 6, S. 493–509
- [184] VITEK, V.; PERRIN, R. C. ; BOWEN, D. K.: The core structure of 1/2 (111) screw dislocations in bcc crystals. *Philosophical Magazine* 21 (1970), Nr. 173, S. 1049–1073
- [185] LAGNEBORG, R.; BERGMAN, B.: The stress/creep rate behaviour of precipitation-hardened alloys. *Metal Science* 10 (1976), Nr. 1, S. 20–28
- [186] HEILMAIER, M.: *Modellkompatible Beschreibung des Kriech- und Zeitstandverhaltens oxiddispersionsgehärteter Nickelbasissuperlegierungen*, Zugl.: Erlangen, Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 1992
- [187] KALE, G. B.; PATIL, R. V.: Chemical diffusion in titanium-molybdenum system. *Materials Transactions, JIM* 35 (1994), Nr. 7, S. 439–444
- [188] NOHARA, K.; HIRANO, K.-I.: Impurity diffusion of iron in molybdenum. *Japan Institute of Metals, Journal* 37 (1973), S. 731–736
- [189] CONG, X.: *Oxidation and Creep Resistance in Mo-Si-Ti alloys*, Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie, Dissertation, in Vorbereitung
- [190] SADANANDA, K.; FENG, C. R.; MITRA, R. ; DEEVI, S. C.: Creep and fatigue properties of high temperature silicides and their composites. *Materials Science and Engineering: A* 261 (1999), Nr. 1, S. 223–238
- [191] ROSENKRANZ, R.; FROMMEYER, G. ; SMARSLY, W.: Microstructures and properties of high melting point intermetallic  $Ti_5Si_3$  and  $TiSi_2$  compounds. *Materials Science and Engineering: A* 152 (1992), Nr. 1-2, S. 288–294
- [192] SMOLIK, G. R.; PETTI, D. A. ; SCHUETZ, S. T.: Oxidation and volatilization of TZM alloy in air. *Journal of nuclear materials* 283 (2000), S. 1458–1462
- [193] PEREPEZKO, J. H.; SAKIDJA, R.: Oxidation-resistant coatings for ultra-high-temperature refractory Mo-based alloys. *JOM* 62 (2010), Nr. 10, S. 13–19
- [194] SCHLIEPHAKE, D.; GOMBOLA, C.; KAUFFMANN, A.; HEILMAIER, M. ; PEREPEZKO, J. H.: *Enhanced Oxidation Resistance of Mo-Si-B-Ti Alloys by Pack-Cementation*, angenommen zur Publikation in *Oxidation of Metals*, DOI: 10.1007/s11085-017-9730-8
- [195] NABARRO, F. R. N.: Rafting in superalloys. *Metallurgical and Materials transactions A* 27 (1996), Nr. 3, S. 513–530

- [196] EPISHIN, A.; LINK, T.: Mechanisms of high-temperature creep of nickel-based superalloys under low applied stresses. *Philosophical Magazine* 84 (2004), Nr. 19, S. 1979–2000
- [197] BRUNNER, M.; HÜTTNER, R.; BÖLITZ, M.-C.; VÖLKL, R.; MUKHERJI, D.; RÖSLER, J.; DEPKA, T.; SOMSEN, C.; EGGELER, G.; GLATZEL, U.: Creep properties beyond 1100 °C and microstructure of Co–Re–Cr alloys. *Materials Science and Engineering: A* 528 (2010), Nr. 2, S. 650–656
- [198] GANG, F.: *Mechanische und oxidative Eigenschaften eutektischer Nb-Si-Cr - Legierungen*, Zugl.: Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie, Dissertation, 2016
- [199] SÜSS, F.: *Beeinflussung der Kriechbeständigkeit von Niobsilizid-Legierungen durch das Legierungselement Vanadium*, Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie, Bachelorarbeit, 2015
- [200] BAUER, A.; NEUMEIER, S.; PYCZAK, F.; GÖKEN, M.: Influence of Iridium on the Properties of  $\gamma'$ -Strengthened Co-Base Superalloys. *Advanced Engineering Materials* 17 (2015), Nr. 6, S. 748–754
- [201] KEAR, B. H.; LEVERANT, G. R.; OBLAK, J. M.: AN ANALYSIS OF CREEP-INDUCED INTRINSIC/EXTRINSIC FAULT PAIRS IN A PRECIPITATION HARDENED NICKEL-BASE ALLOY. / Pratt and Whitney Aircraft, Middletown, Conn. 1969, Forschungsbericht
- [202] LEVERANT, G. R.; KEAR, B. H.; OBLAK, J. M.: Creep of precipitation-hardened nickel-base alloy single crystals at high temperatures. *Metallurgical Transactions* 4 (1973), Nr. 1, S. 355–362
- [203] SUZUKI, A.; INUI, H.; POLLOCK, T. M.: L1<sub>2</sub>-Strengthened Cobalt-Base Superalloys. *Annual Review of Materials Research* 45 (2015), S. 345–368
- [204] TITUS, M. S.; SUZUKI, A.; POLLOCK, T. M.: Creep and directional coarsening in single crystals of new  $\gamma$ - $\gamma'$  cobalt-base alloys. *Scripta Materialia* 66 (2012), Nr. 8, S. 574–577
- [205] MUKHERJI, D.; RÖSLER, J.; KRÜGER, M.; HEILMAIER, M.; BÖLITZ, M.-C.; VÖLKL, R.; GLATZEL, U.; SZENTMIKLÓSI, L.: The effects of boron addition on the microstructure and mechanical properties of Co–Re-based high-temperature alloys. *Scripta Materialia* 66 (2012), Nr. 1, S. 60–63
- [206] DEPKA, T.; SOMSEN, C.; EGGELER, G.; MUKHERJI, D.; RÖSLER, J.; KRÜGER, M.; SAAGE, H.; HEILMAIER, M.: Microstructures of Co–Re–Cr,

- Mo–Si and Mo–Si–B high-temperature alloys. *Materials Science and Engineering: A* 510 (2009), S. 337–341
- [207] GORR, B.; WANG, L.; BURK, S.; AZIM, M.; MAJUMDAR, S.; CHRIST, H.-J.; MUKHERJI, D.; RÖSLER, J.; SCHLIEPHAKE, D. ; HEILMAIER, M.: High-temperature oxidation behavior of Mo–Si–B-based and Co–Re–Cr-based alloys. *Intermetallics* 48 (2014), S. 34–43
- [208] SAKIDJA, R.; KIM, S.; PARK, J. S. ; PEREPEZKO, J. H.: Transition Metal Alloying and Phase Stability in the Mo-Si-B System. In: *MRS Proceedings* Bd. 753 Cambridge Univ Press, 2002, S. BB2.3.1–BB2.3.6
- [209] MAIER, K.; MEHRER, H. ; REIN, G.: Self-Diffusion in Molybdenum. *Zeitschrift für Metallkunde* 70 (1979), Nr. 4, S. 271–276
- [210] AZIM, M.: *Oxidation behavior of a two-phase Mo-Si-Ti alloy with additions of boron*, unveröffentlichte Ergebnisse
- [211] LUKAS, H. L.; FRIES, S. G. ; SUNDMAN, B.: *Computational thermodynamics: the Calphad method*. Bd. 131. Cambridge University Press, Cambridge, 2007
- [212] REDLICH, O.; KISTER, A. T.: Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Industrial & Engineering Chemistry* 40 (1948), Nr. 2, S. 345–348
- [213] HILLERT, M.; STAFFANSSON, L. I.: Regular-solution model for stoichiometric phases and ionic melts. *Acta Chemica Scandinavica* 24 (1970), Nr. 10, S. 3618–3626



## Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des isothermer Schnitt bei 1600 °C (modifiziert nach [33, 34]) . . . . .	11
2.2	Einfluss von verschiedenen Elementen auf die mechanischen Eigenschaften des Mo(Mk) [81] . . . . .	15
2.3	Schematische Darstellung des Gefüges für die Optimierung an verschiedene Anforderungen (dargestellt ist der Mo(Mk) hell und die intermetallischen Phasen dunkel, modifiziert nach [43]) . . . . .	16
2.4	Vergleich des Gefüges unterschiedlich hergestellter Mo-Si-B Legierungen: (a) schmelzmetallurgisch hergestelltes Mo-9Si-8B nach einer Homogenisierung bei 1600 °C mit kontinuierlicher intermetallischer Matrix, (b) Mo-6Si-8B nach He-Rascherstarrung und anschließender Wärmebehandlung bei 1300 °C mit kontinuierlicher Mo(Mk)-Matrix [17, 18], (c) pulvermetallurgisch mit uniaxialem Heißpressen aus reinen Elementen hergestelltes Mo-9,4Si-13,8B [107] und (d) pulvermetallurgisch unter Verwendung mechanischen Legierens erzeugtes Mo-9Si-8B [53] . . . . .	18
2.5	Schematische Übersicht über mögliche Legierungskonzepte für Mo-Si-B Legierungen (modifiziert nach [116] und mit Daten aus [25]) . . . . .	19
2.6	Mit Pandat [124] berechnete Phasenanteile der Legierung Mo-12,5Si-8,5B bei 1600 °C mit zunehmendem Ti-Gehalt (modifiziert nach [25]) . . . . .	21
2.7	Schematische Darstellung zweier Kriechkurven bei unterschiedlicher Spannung als (a) plastische Dehnung über Zeit und (b) Dehnrates über plastische Dehnung . . . . .	22
2.8	Darstellung der Verformungsmechanismen in Abhängigkeit von der Temperatur und der angelegten Schubspannung (schematisch nach [131]) . . . . .	24
2.9	Abhängigkeit der Dehnrates von der Dehnung für die Legierung CMSX-4 bei 1150 °C und 100MPa [138] . . . . .	26
2.10	Abhängigkeit der Kriechrates von der Spannung für Mo-Si-B Legierungen im Vergleich zu einer einkristallinen Ni-Basissuperlegierung CMSX-4 bei 1200 °C (volle Symbole schmelzmetallurgisch und offene Symbole pulvermetallurgisch hergestellt), Daten aus [32, 53, 56, 111, 112, 139] . . . . .	27
3.1	Beispiel für eine BSE-Aufnahme mit entsprechendem Histogramm zur Grauwertanalyse der Phasenanteile, der Wert null bezieht sich auf schwarz und 255 auf weiß der jeweiligen Gefügebilder, die Fläche der jeweiligen Peaks in Bezug auf die Gesamtfläche aller Peaks wird dem Volumenanteil der entsprechenden Phase zugeordnet . . . . .	39

3.2	Schematischer Aufbau des Prüfstandes für Druckkriechen mit 1) der Probe zwischen 2) den SiC-Druckstempeln, 3) den Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Taststäben des Dehnungsaufnehmers, 4) den Belastungsplatten, 5) den Heizelementen und 6) dem Thermolement zur Messung der Temperatur an der Probe . . . . .	40
4.1	Berechnetes Phasendiagramm für Mo-12,5Si-B-Ti bei 1600 °C, dargestellt sind die Mo- und Ti-reichen Ecken . . . . .	42
4.2	Berechnete Phasengleichgewichte bei 1600 °C für das System Mo-12,5Si-B-Ti-X (X = konstant = 2 at.%) für X ist (a) Al, (b) Cr und (c) Fe . . . . .	44
4.3	Einfluss des Fe-Gehalts in den Legierungen Mo-37,5Si und Mo-37,5Si-20Ti auf die Gitterkonstante (schwarze Datenpunkte) und das c/a Verhältnis (rote Datenpunkte) . . . . .	48
4.4	Übersicht über das e/a-Verhältnis in Abhängigkeit des c/a-Verhältnis der Gitterkonstanten für verschiedene M <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> Phasen . . . . .	49
4.5	Berechnete Phasenanteile für variierende Ti-Gehalte der Legierung Mo-12,5Si-8,5B mit (a) 1 At.% Fe, (b) 2 At.% Fe und (c) 3 At.% Fe bei jeweils 1600 °C . . . . .	51
4.6	REM-Aufnahme im BSE-Modus zeigt die Umwandlung von Mo <sub>3</sub> Si in M(Mk) und Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> bei 1300 °C für 17 h für die Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti [140]	54
4.7	Röntgendiffraktogramm der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe im Gusszustand, Abhängigkeit der (logarithmischen) Intensität vom Beugungswinkel	55
4.8	REM-Aufnahme im BSE-Modus der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe im Gusszustand (hell dargestellt ist der Mo(Mk), hellgrau die Phase Mo <sub>3</sub> Si, grau die Phase Mo <sub>5</sub> SiB <sub>2</sub> , dunkelgrau die Phase Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> und schwarz die Phase Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> ) . . . . .	55
4.9	Berechnete Abhängigkeit der Phasenanteile vom Ti Gehalt bei (a) 1300 °C und (b) 1600 °C der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-2Fe . . . . .	57
4.10	Röntgendiffraktogramme der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe nach der Wärmebehandlung für 100 h bei (a) 1300 °C und (b) 1600 °C, Abhängigkeit der (logarithmischen) Intensität vom Beugungswinkel . . . . .	59
4.11	Repräsentative REM-Aufnahmen der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe nach jeweils 100 h für verschiedene Wärmebehandlungstemperaturen von (a) 1300 °C, (b) 1400 °C, (c) 1500 °C und (d) 1600 °C (hell dargestellt ist der Mo(Mk), grau die Phase Mo <sub>5</sub> SiB <sub>2</sub> , dunkelgrau die Phase Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> und schwarz die Phase Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> ) . . . . .	60
4.12	Experimentell ermittelte Phasenanteile in der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe nach einer Wärmebehandlung von 100 h für unterschiedliche Temperaturen im Vergleich zu den berechneten Phasenanteilen . . . . .	61

4.13	Abhängigkeit der Phasengrenzflächendichte der Legierung Mo <sub>12,5</sub> Si-8,5B-27,5Ti-2Fe von der Temperatur bei einer Haltezeit von 100 h (schwarze Datenpunkte) und von der Haltezeit bei 1400 °C (rote Datenpunkte) . . . . .	62
4.14	Abhängigkeit der Phasenanteile von der Wärmebehandlungsdauer für die Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe bei 1400 °C . . . . .	63
4.15	REM-Aufnahme der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe nach einer Wärmebehandlung von 1400 °C für 10 h . . . . .	64
4.16	REM-Aufnahme der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe nach (a) einer Wärmebehandlung bei 1400 °C, gefolgt von einer weiteren Auslagerung bei 1700 °C jeweils für 100 h und (b) nach einer nachfolgenden Auslagerung bei 1400 °C für 20 h . . . . .	64
4.17	Gegenüberstellung der berechneten mit den experimentell gemessenen Phasenanteilen der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-2Fe mit variierendem Ti-Gehalt bei 1400 °C . . . . .	66
4.18	Berechneter Phasenanteil von Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> in Abhängigkeit des Ti-Gehalts für Legierungen mit variabler Si-Konzentration und konstantem Gehalt an B = 8,5 At.% und Fe = 2 At.% mit Rest = Mo bei 1400 °C . . . . .	68
4.19	Gegenüberstellung der berechneten mit den experimentell gemessenen Phasenanteilen der Legierung Mo-8,5B-25Ti-2Fe mit variierendem Si-Gehalt bei 1400 °C . . . . .	69
4.20	Berechneter Phasenanteil von Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> in Abhängigkeit des Ti-Gehalts für Legierungen mit variabler B-Konzentration und konstantem Gehalt an Si = 12,5 At.% und Fe = 2 At.% mit Rest = Mo bei 1400 °C . . . . .	70
4.21	Abhängigkeit der Phasengrenzflächendichte vom Ti-Gehalt für die Legierung Mo-12,5Si-8,5B-xTi-2Fe (schwarz) sowie vom Si-Gehalt der Legierung Mo-xSi-8,5B-25Ti-2Fe (rot) jeweils im Wärmebehandlungszustand 1400 °C und 20 h . . . . .	71
5.1	Typische Kriechkurven der untersuchten Legierungen, in diesem Fall für Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe bei 200 MPa in Abhängigkeit von (a) unterschiedlichen Versuchstemperaturen und (b) unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen bei 1200 °C, die gestrichelte Linie markiert das Minimum . . . . .	76
5.2	REM-Aufnahmen im BSE-Modus für unterschiedliche Kriechverformungen bei 1200 °C mit 200 MPa mit (a) Dehnung bis zum Minimum, (b) bis 30 % Dehnung, (c) bis 50 % Dehnung und (d) bis 100 % Dehnung . . . . .	77
5.3	Abhängigkeit der Phasengrenzflächendichte von der Kriechverformung bei 1200 °C und 200 MPa für die Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe im Wärmebehandlungszustand 1400 °C für 150 h . . . . .	78

5.4	EBSD Orientierungskarten des Mo(Mk) in der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe im Wärmebehandlungszustand 1400 °C für 150 h im (a) Ausgangszustand und (b) mit Kriechverformung von $\epsilon_w = 0,5$ . . . . .	79
5.5	Doppellogarithmische Auftragung der minimalen Dehnrate über der angelegten Spannung der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe im Wärmebehandlungszustand 1400 °C für 150 h, Vergleich der Dehnraten bei 1100 °C und 1200 °C . . . . .	80
5.6	Doppellogarithmische Auftragung der Dehnrate über der angelegten Spannung bei 1200 °C, Vergleich unterschiedlicher Wärmebehandlungszustände der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe . . . . .	81
5.7	Korngrößenverteilung nach einer Kriechverformung von $\epsilon_w = 0,5$ bei 1200 °C und 200 MPa für die Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe in unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen . . . . .	82
5.8	EBSD Orientierungskarte des Mo(Mk) in der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe im Wärmebehandlungszustand 1700 °C für 100 h mit einer Kriechverformung von $\epsilon_w = 0,5$ . . . . .	83
5.9	Doppellogarithmische Auftragung der Dehnrate über der angelegten Spannung bei 1200 °C für Mo-12,5Si-8,5B-23Ti-2Fe im Wärmebehandlungszustand 1400 °C für 20 h und 150 h . . . . .	83
5.10	Doppellogarithmische Auftragung der Dehnrate über die der angelegten Spannung bei 1200 °C, Vergleich der Legierungen Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe und Mo-12,5Si-8,5B-23Ti-2Fe . . . . .	84
5.11	Abhängigkeit der minimalen Dehnraten über den Titangehalt bei 1200 °C der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-xTi-2Fe, jeweils vier Versuche pro Legierung . . . . .	85
5.12	STEM-Aufnahme des Mo(Mk) der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe im Wärmebehandlungszustand 1600 °C für 100 h . . . . .	86
5.13	REM-Aufnahmen im BSE-Modus der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe mit den durch die Präparation sichtbar gemachten Ausscheidungen im Mo(Mk) für die Wärmebehandlungszustände (a) 1400 °C, (b) 1600 °C und (c) 1700 °C, beispielhaft sind einige Ausscheidungen durch Pfeile gekennzeichnet . . . . .	87
5.14	Logarithmische Auftragung der minimalen Dehnrate über die Temperatur zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für das Kriechen bei 200 MPa . . . . .	89
5.15	Doppellogarithmische Auftragung der Dehnrate über der angelegten Spannung bei 1200 °C in Abhängigkeit vom Phasengleichgewicht und für $Ti_5Si_3$ , Daten aus [57, 189, 190] . . . . .	91
5.16	Logarithmische Auftragung der minimalen Dehnrate über die Temperatur zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für das Kriechen für verschiedene Phasengleichgewichte, Daten aus [47, 57, 115, 189] . . . . .	92

5.17	Doppellogarithmische Auftragung der Dehnrates über die angelegte Spannung bei 1200 °C für Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe im Wärmebehandlungszustand 1400 °C für 150 h, Vergleich der Dehnrates nach unterschiedlichen plastischen Dehnungen . . . . .	94
5.18	Abhängigkeit der Kriechrate von der Spannung bei 1100 °C und 1200 °C für verschiedene Mo-Basislegierungen im Vergleich zu der in dieser Arbeit untersuchten Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe Legierung in unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen (offene Symbole 1100 °C und volle Symbole 1200 °C Prüftemperatur), Daten aus [57, 76] . . . . .	96
5.19	Abhängigkeit der Kriechrate von der Spannung bei 1200 °C für verschiedene Mo-Si-B Legierungen im Vergleich zu der in dieser Arbeit untersuchten Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe Legierung im Wärmebehandlungszustand 1600 °C für 100 h (offene Symbole stellen pulvermetallurgisch hergestellte Legierungen, volle Symbole schmelzmetallurgisch hergestellte Legierungen und halbe Symbole gerichtet erstarrte Legierungen dar), die gestrichelte Linie markiert die durch [9] gesetzte Anforderung neuer Hochtemperaturwerkstoffe für Flugturbinen bei 1200 °C, Daten aus [32, 53, 54, 56, 111, 112, 139] . . . . .	97
5.20	STEM-Aufnahmen des Mo(Mk) in der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti im Wärmebehandlungszustand 1600 °C für 150 h . . . . .	98
5.21	Abhängigkeit der Kriechrate von der Spannung bei 1100 °C und 1200 °C für die Ni-Basis-Superlegierung CMSX-4 im Vergleich zu der in dieser Arbeit untersuchten Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe Legierung in unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen (offene Symbole bei 1100 °C und volle Symbole bei 1200 °C Prüftemperatur), die gestrichelte Linie markiert die durch [9] gesetzte Anforderung neuer Hochtemperaturwerkstoffe für Flugturbinen bei 1200 °C, Daten aus [109] . . . . .	99
5.22	Abhängigkeit der Kriechrate von der Spannung bei 1100 °C und 1200 °C für verschiedene potentielle Hochtemperaturwerkstoffe im Vergleich zu der in dieser Arbeit untersuchten Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe Legierung (offene Symbole bei 1100 °C und volle Symbole bei 1200 °C), die gestrichelte Linie markiert die durch [9] gesetzte Anforderung neuer Hochtemperaturwerkstoffe für Flugturbinen bei 1200 °C, Daten aus [135, 197–199] . . . . .	100

## Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über die Eigenschaften der relevanten Einzelphasen im System Mo-Si-B (Daten aus [19, 20, 26, 27, 30, 62–75]) . . . . .	13
2.2	Übersicht über die Aktivierungsenergie für Kriechen verschiedener Mo-Si-B Legierungen . . . . .	29
3.1	Übersicht über die relevanten Phasen und die verwendeten thermodynamischen Beschreibungen im System Mo-Si-B-Ti nach [118] und wie sie in Pandat für das System Mo-Si-B-Ti-X (X = Al, Cr, Fe, Hf, Mn, O, Re, Zr) verwendet werden . . . . .	33
3.2	Empfohlener Bereich der Legierungsanteile der verschiedenen Elemente aus der PanMolybdenum Datenbank . . . . .	34
3.3	Übersicht über die Präparationsschritte in Zusammenhang mit den Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung des Gefüges . . . . .	37
4.1	Übersicht über die Kristallstruktur, Atomradien und Elektronenkonfiguration der möglichen Legierungselemente der $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ Phase [63, 175] . . . . .	46
4.2	Übersicht über die Kristallstrukturdaten und das e/a-Verhältnis von $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ und $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ . . . . .	47
4.3	Zusammenfassung der durch die Rietveld-Analyse bestimmten Besetzungswahrscheinlichkeiten in Mo-37,5Si und Mo-37,5Si-20Ti Legierungen mit variierendem Fe-Gehalt . . . . .	47
4.4	Übersicht über verschiedene $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ - und $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ -Phasen bezüglich der Zusammensetzung und des resultierenden e/a . . . . .	50
4.5	Übersicht über die berechneten Erstarrungspfade für Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti mit und ohne 2 at.% Fe . . . . .	53
4.6	Übersicht über die Phasenanteile nach der Scheil-Gleichung und dem Gusszustand für die Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe . . . . .	56
4.7	Übersicht über den Ti-Gehalt in den verschiedenen Phasen für die Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti nach einer Wärmebehandlung bei 1600 °C für 150 h . . . . .	58
4.8	Übersicht über den Ti-Gehalt in den verschiedenen Phasen für die Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti nach einer Wärmebehandlung bei 1600 °C für 150 h . . . . .	61
4.9	Übersicht über die Phasenanteile der Legierung Mo-12,5Si-8,5B-27,5Ti-2Fe nach der Umwandlung von Mo(Mk) und $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ in $\text{Mo}_3\text{Si}$ und umgekehrt . . . . .	65
4.10	Gegenüberstellung der e/a Verhältnisse für die $\text{Mo}_3\text{Si}$ -Phase . . . . .	68
5.1	Übersicht über die für Mo-12,5Si-8,5B-xTi-2Fe mit Pandat berechneten Solidus- und Liquidustemperaturen, sowie die bestimmten homologen Temperaturen für das Kriechen bei 1200 °C . . . . .	85

5.2 Übersicht über die Aktivierungsenergie für das Kriechen in Mo-Si-B Legierungen mit unterschiedlichen Phasengleichgewichten, Daten aus [47, 57, 115, 189, 191] . . . . . 93

## Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich gemäß § 5 Abs. 2 der Promotionsordnung der Fakultät Maschinenbau des Karlsruher Instituts für Technologie, dass ich die vorliegende Arbeit zum Thema:

### **Der Einfluss von Fe auf Ti-haltige Mo-Si-B Legierungen: Phasenbildung, Gefüge und Kriechverhalten**

selbstständig und ohne die Verwendung unzulässiger Hilfsmittel angefertigt habe. Alle verwendeten Quellen und Hilfsmittel, sowie das geistige Eigentum Dritter wurden als solche gekennzeichnet. Die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit erfolgte durch Prof. Dr.-Ing. M. Heilmaier. Die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie zur Sicherung guter wissenschaftlicher Arbeit wurde beachtet.

Karlsruhe, 24. August 2017

Ort, Datum

\_\_\_\_\_  
Unterschrift



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich zuallererst recht herzlich bei Prof. Martin Heilmaier bedanken. Er hat mir nicht nur die Möglichkeit gegeben, meine Dissertation in einem ausgezeichneten wissenschaftlichem Arbeitsumfeld anzufertigen, sondern auch die Freiheit eingeräumt meine eigenen Ideen zu verwirklichen. Ebenso bin ich für seine stetigen Anregungen und inspirierenden Diskussionen dankbar.

Darüber hinaus möchte ich Prof. Jens Freudenberger danken, der sich durch sein Interesse an meiner Arbeit selbst als Zweitgutachter ins Spiel gebracht hat.

Der DFG danke ich für die Finanzierung der Projekte, in deren Rahmen diese Dissertation entstanden ist (HE 1872/28-1 und 28-2). Ebenso danke ich an dieser Stelle dem Karlsruher House of Young Scientists (KHYS) für die finanzielle Unterstützung meines 2-monatigem Forschungsaufenthalt an der University of Wisconsin - Madison in Form eines Stipendiums.

Mein ausdrücklicher Dank gilt unseren Projektpartnern der Universität Siegen Prof. Hans-Jürgen Christ, Dr.-Ing Bronislava Gorr und Maria Azim, die durch fruchtbare Diskussionen unsere gemeinsame Arbeit vorangebracht haben.

Des Weiteren danke ich meinen Kollegen am Institut für Angewandte Materialien für das angenehme Arbeitsklima. Im besonderen danke ich dabei Simone Schuster, mit der mich eine wunderbare Freundschaft verbindet.

Dank gilt auch allen Mitarbeitern, die direkt oder indirekt durch ihre Hilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Stellvertretend für die mechanische Werkstatt danke ich Thomas Eble, Tobias Unger und Sven Burkhardt für die Bearbeitung meiner Proben. Bei Michaela Nagel möchte ich mich für die Unterstützung in der Metallographie bedanken. Immer Zeit für meine Probleme an den Prüfmaschinen hatte Ralf Rössler, wofür ich ihm sehr dankbar bin. Auch bei Hans Chen und Dr.-Ing. Christoph Seemüller möchte ich mich für die experimentelle Unterstützung bedanken. Dr.-Ing. Alexander Kauffmann danke ich für die Hilfe und fachliche Unterstützung durch seine Erfahrung mit EBSD.

Ebenso danke ich Dr.-Ing. Christian Hochmuth, Uta Gerhards und Anton Kolyshkin für die Unterstützung am TEM und der Mikrosonde.

Meinen ehemaligen und aktuellen Bürokollegen Dr.-Ing. Daniel Janda und Anke Schmitt danke ich für die schönen Momente in der gemeinsamen Zeit.

Nicht vergessen möchte ich an dieser Stelle die Studenten, die zum experimentellen Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Vielen Dank an Helena Selle, Camelia Gombola, Alexander Flaum und Erika Bárcena!

Ein besonders herzlicher Dank gebührt meiner Familie, die im Laufe dieser Arbeit immer größer geworden ist. Judith, Hannah und Charlotte, ihr seid immer in meinem Herzen! Und danke Ella.