

Gefüge und Eigenschaften von äquiatomaren Legierungen aus dem System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Hans Chen

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. Martin Heilmaier

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Uwe Glatzel

Tag der mündlichen Prüfung: 14.02.2020

Kurzfassung

Konfigurationsentropiestabilisierte Legierungen bestehen aus einer Vielzahl von Legierungselementen. Die Besonderheit bei diesen Legierungen ist, dass die Konzentration der Elemente nahezu konstant (= äquiatomare) ist und kein Basiselement, wie bei konventionellen Legierungen, vorhanden ist. Mehrkomponentige, nahe-äquiatomare Legierungen können als einphasiger Mischkristall vorliegen, indem konkurrierende, intermetallische Sekundärphasen prozesstechnisch unterdrückt werden. Bei diesen mehrkomponentigen Mischkristallen mit einer Vielzahl an verschiedenen Atomradien wird erwartet, dass starke Gitterverzerrungen zu einer signifikanten Mischkristallverfestigung im Material führen. Mithilfe eines Parameters, der die Abweichung vom mittleren Atomradius im Mischkristall beschreibt, soll es möglich sein, das Ausmaß der Gitterverzerrungen und somit die Festigkeitssteigerung durch Mischkristallverfestigung zu beschreiben. In dieser Arbeit wird bewertet, ob dieser Parameter für die Beschreibung der Mischkristallverfestigung in nahe-äquiatomaren Legierungen des Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al-Systems geeignet ist.

Die schmelzmetallurgisch hergestellten Legierungen wurden homogenisiert, um eine gleichmäßige Verteilung der Elemente im Gefüge zu gewährleisten. Intermetallische Sekundärphasen konnten nahezu vollständig unterdrückt werden. Sie waren durch röntgenografische Methoden nicht zu detektieren. Die Homogenität im Mischkristall wurde mithilfe der Kombination aus mikroskopischen und tomografischen Charakterisierungsmethoden auf verschiedenen Längenskalen nachgewiesen.

Die Bewertung des Parameters zur Beschreibung der Mischkristallverfestigung erfolgte durch Gegenüberstellung mit experimentell ermittelten Festigkeiten aus einer Legierungsreihe des Systems Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al. Hierfür wurden die Mikrohärtigkeit, Nanohärtigkeit und 0,2 %-Dehngrenze als Festigkeitskennwerte bestimmt. Die Gegenüberstellung des Parameters mit der Festigkeit zeigt eine lineare Korrelation. Weitere Verfestigungsmechanismen, die die Festigkeit in den vorliegenden Legierungen beeinflussen könnten, werden ebenfalls diskutiert.

Abstract

High entropy alloys consist of multiple alloying elements. Unlike conventional alloys with one principal alloying element, the element concentrations in high entropy alloys are almost equal. These multiple principal element alloys can form single-phase solid solutions by suppressing competing intermetallic, secondary phases. Combining atoms with different atomic radii in the solid solutions, it is expected that the lattice of these high entropy alloys is severely distorted and, hence, that the strength is significantly increased by solid solution strengthening. The so-called atomic size misfit is utilized as a parameter which describes the extent of lattice distortion in solid solutions and, thus, predicts the influence of solid solution strengthening in high entropy alloys. This work evaluates whether or not the atomic size misfit is able to characterize the strengthening in solid solutions of alloys from the Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al system.

The investigated alloys were cast and homogenized to ensure uniform element distribution. Intermetallic secondary phases were almost completely suppressed. They were not detected by X-ray diffraction experiments. The homogeneity within the solid solutions was confirmed by microscopy and tomography techniques on different length scales.

To evaluate the atomic size misfit as a parameter for describing solid solution strengthening in high entropy alloys, a correlation to the respective strengths for an alloy series from the Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al system was carried out. The microhardness, nanohardness and strength at 0.2 % plastic strain were determined for this purpose. The atomic size misfit and the strength exhibit a linear correlation. Further strengthening mechanisms that can vary the materials strengths in the investigated alloys are also discussed.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	3
Abstract	5
Inhaltsverzeichnis	7
Abkürzungsverzeichnis	9
Symbolverzeichnis	11
Farbenverzeichnis	15
1 Einleitung	17
2 Das System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al	21
2.1 Legierungen mit komplexer Zusammensetzung.....	21
2.2 Al- und refraktärmetallhaltige CCAs.....	25
2.2.1 Motivation und Legierungsentwicklung	25
2.2.2 Gefüge und Kristallstruktur von ARCCAs	27
2.3 Schmelzmetallurgische Herstellung	30
3 Gefüge und Kristallstruktur	33
3.1 Vorbemerkung	33
3.2 Methoden zur Gefüge- und Kristallstrukturcharakterisierung	33
3.3 Gusszustand.....	36
3.4 Homogenisierter Zustand	39
3.4.1 Prozess.....	39
3.4.2 Gefügebestandteile	40
3.4.3 Homogenität	44
3.4.4 Kristallstruktur und kristallografische Ordnung.....	49
4 Festigkeit und Mischkristallverfestigung	63
4.1 Vorbemerkungen.....	63
4.2 Modelle zur Beschreibung der Mischkristallverfestigung	63
4.2.1 Klassische Modelle.....	63
4.2.2 Konzentrierte Mischkristalle – HEAs	66
4.2.3 Theoretische Grundlagen des Parameters δ_j	70
4.3 Temperaturabhängige Festigkeit.....	72
4.3.1 Experimentelle Befunde	72
4.3.2 Einfluss von Schraubenversetzungen auf die Festigkeit	73
4.3.3 Kinkenpaarbildungsenthalpie.....	75
4.3.4 Scherraten- und Temperaturabhängigkeit.....	78

4.3.5	Athermische Festigkeit und Festigkeit bei hohen Temperaturen ...	79
4.4	Methoden zur Untersuchung der Mischkristallverfestigung	80
4.4.1	Legierungsentwicklung.....	80
4.4.2	Experimentelle Bestimmung von δ_j	81
4.4.3	Experimentelle Charakterisierung der Festigkeit.....	83
4.4.4	Texturanalyse und Schubmodul.....	85
4.5	Experimentelle Festigkeit.....	85
4.5.1	Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 400 °C	85
4.5.2	Temperaturbereich von 400 °C bis 1200 °C.....	89
4.6	Bewertung der Substitutionsmischkristallverfestigung.....	94
4.6.1	Atomradien.....	94
4.6.2	Korrelation zwischen δ_j und Festigkeit.....	98
4.6.3	Diskussion.....	100
5	Zusammenfassung.....	107
6	Literaturverzeichnis	111
7	Abbildungsverzeichnis.....	121
8	Tabellenverzeichnis.....	129
9	Anhang.....	131
9.1	Präparationsvorschrift.....	131
9.2	Druckversuche	132
9.3	Mikro- und Nanoindentation.....	135
	Eigenständigkeitserklärung	137
	Danksagung.....	139

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
APDG	Thermisch induzierte Antiphasendomängengrenze
APG	Verformungsinduzierte Antiphasengrenze
APT	Atomsondentomografie (engl. Atom Probe Tomography)
ARCCA	Al- und refraktärmetallhaltige Legierung mit komplexer Zusammensetzung (engl. Al-containing Refractory Compositionally Complex Alloy)
At.	Atom
ath.	Athermisch
BSE	Rückstreuelektronen (engl. Backscattered Electrons)
C _s	Sphärische Aberration
CCA	Legierung mit komplexer Zusammensetzung (engl. Compositionally Complex Alloy)
DF	Dunkelfeld
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry)
EBS	Rückstreuelektronenbeugung (engl. Electron Backscatter Diffraction)
ECCI	Orientierungskontrast (engl. Electron Channeling Contrast Imaging)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
engl.	Englisch
FFT	Fourier-Transformierte (engl. Fast Fourier Transform)
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (engl. Focused Ion Beam)
HAADF	Annularer Dunkelfelddetektor (engl. High Angle Annular Dark Field)
HEA	Konfigurationsentropiestabilisierte Legierung (engl. High Entropy Alloy)
HF	Hellfeld
ICP-OES	Optische Emissionsspektralanalyse (engl. Inductive Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy)
kfz	Kubisch flächenzentriert
krz	Kubisch raumzentriert
Ma.	Masse
MSAD	Mittlere Atomauslenkung (engl. Mean-Square Atomic Displacement)

RCCA	Refraktärmetallhaltige Legierung mit komplexer Zusammensetzung (engl. Refractory Compositionally Complex Alloy)
Ref.	Referenz
REM	Rasterelektronenmikroskop/-ie
RT	Raumtemperatur
SAD/P	Elektronenbeugung/-sbild mittels TEM (engl. Selected Area Diffraction/Pattern)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop/-ie (engl. Scanning Transmission Electron Microscopy)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop/-ie
UPS	Ultraschallphasenspektroskopie
Vol.	Volumen
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. X-Ray Diffraction)

Symbolverzeichnis










Symbol	Einheit	Bedeutung
a_i, a_j	m	Gitterkonstante
b	m	Burgersvektor
c_p	$\frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$	Spezifische Wärmekapazität
DAF	1	Diffraktometerausgleichsfunktion
$\frac{dH}{dT}$	$\frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$	Temperaturabhängige Ableitung der Enthalpie nach der Temperatur
$e_i(n)$	1	Experimentelle Konzentrationsverteilung
F	N	Kraft
F_{APG}	$\frac{\text{N}}{\text{m}}$	Kraft zur Bildung einer Antiphasengrenze
$ F_{\{hkl\}} $	1	Strukturfaktor
$f_i(n)$	1	Binomialverteilung
G_i	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	Freie Enthalpie
g	1	Beugungsvektor
H_i	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	Enthalpie
$(hkl), \{hkl\}$	1	Kristallografische Ebene, kristallografisch äquivalente Ebenen
i	1	Stoff, in dieser Arbeit meist ein reines Metall
j	1	Gemisch, in dieser Arbeit meist eine Legierung
k_B	$\frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$	Boltzmann-Konstante
L	m	Kinkenpaarabstand
M	$\frac{\text{Pa}}{(\text{kg}/\text{m}^3)}$	Werkstoffindex
m_D	1	Dehnratenempfindlichkeit
mH	Pa	Mikrohärte
N	1	Anzahl der Teilvolumina
N_a	mol^{-1}	Avogadro-Konstante
N_i	1	Teilchenzahl
n	1	Anzahl der Legierungselemente

n_b	1	Atomanzahl im Teilvolumen bei der Quantifizierung der Elementverteilung mittels APT
nH	Pa	Nanohärte
p	bar	Druck
q	1	Verfestigungsexponent
R	$\frac{J}{K \cdot mol}$	Universelle Gaskonstante
R^2	1	Bestimmtheitsmaß
R_{adj}^2	1	Modifiziertes Bestimmtheitsmaß
$R_p, R_{p0,2}$	Pa	Dehngrenze
r_i	m	Atomradius
\bar{r}_j	m	Mittlerer Atomradius
S_i	$\frac{J}{K \cdot mol}$	Entropie
SOF_i	1	Gitterplatzbelegung
T	K	Absolute Temperatur
$T_{Siede,i}$	°C	Siedetemperatur
$T_{Solidus}$	K	Solidustemperatur
$T_{Schmelz,i}$	K, °C	Schmelztemperatur
$U(y)$	$\frac{J}{mol}$	Peierlspotenzial
U_i	$\frac{J}{mol}$	Potenzial
U_0	$\frac{J}{mol}$	Linienenergie einer Versetzung
U_K	$\frac{J}{mol}$	Kinkenenergie
$[uvw], \langle uvw \rangle$	1	Kristallografische Richtung, kristallografisch äquivalente Richtungen
V	m^3	Volumen
w	m	Abstand zweier Versetzungssegmente
x_i	At.%	Atomare Konzentration
\bar{x}	m	Mittlere Abgleitdistanz
γ	1	Abgleitung
γ_{APG}	$\frac{J}{mm^2}$	Antiphasengrenzenenergie

$\dot{\gamma}$	s^{-1}	Scherrate
$\Delta\tilde{E}_p(w)$	$\frac{J}{mol}$	Energie zur Bewegung eines Versetzungssegmentes
ΔG_{mix}	$\frac{J}{mol}$	Freie Mischungsenthalpie
ΔH_{mix}	$\frac{J}{mol}$	Mischungsenthalpie
ΔH_{KP}^*	$\frac{J}{mol}$	Kritische Kinkenpaarbildungsenthalpie
ΔS_{Konf}	$\frac{J}{mol}$	Konfigurationsentropie
ΔS_{mix}	$\frac{J}{mol}$	Mischungsentropie
ΔS_{th}	$\frac{J}{mol}$	Thermischer Anteil der Mischungsentropie
$\Delta\bar{V}_i$	m^3	Mittlere Volumenabweichung
δ_j	1	Parameter zur Beschreibung des Verzerrungsgrades im Mischkristallgitter
ε	1	Dehnung
$\dot{\varepsilon}$	s^{-1}	Dehnrate
$\varepsilon_a, \varepsilon_{\mu}, \varepsilon'_{\mu,i} $	1	Verfestigungsanteile
ζ	m	Länge des Versetzungssegmentes
$\theta/2\theta$	$^\circ$	Glanzwinkel
ϑ	$^\circ C$	Temperatur
λ	m	Abstand benachbarter Peierlstäler
$\lambda_{CuK\alpha_1}$	m	Wellenlänge der Cu $K\alpha_1$ -Röntgenstrahlung
μ_i	Pa	Schubmodul
$\mu_{Korr,i}$	1	Korrelationsfaktor
v_T	$\frac{m}{s}$	Ausbreitungsgeschwindigkeit
ρ_i	$\frac{kg}{m^3}$	Dichte
ρ_V	m^{-2}	Versetzungsdichte
σ_f	Pa	Fließgrenze
$\sigma_{\Delta\bar{V}_i}$	m^3	Standardabweichung der mittleren Volumenabweichung
τ_c	Pa	Kritische Schubspannung
Φ	$^\circ$	Rotationsachse des Diffraktometers

χ_i^2	1	Quadratische, normierte Abweichung von der mittleren atomaren Konzentration
ω_{Konf}	1	Ergebnisraum der möglichen Atomverteilungen

Farbenverzeichnis

Element / Legierung	Farbe	R, G, B
Tantal (Ta)		0, 0, 128
Niob (Nb)		128, 128, 0
Molybdän (Mo)		128, 0, 128
Chrom (Cr)		255, 128, 128
Titan (Ti)		0, 128, 128
Aluminium (Al)		128, 0, 0
NbMoTiAl		0, 0, 255
NbMoCrTiAl		0, 128, 0
MoCrTiAl		255, 0, 0
TaMoCrTiAl		64, 64, 64

1 Einleitung

Bei metallischen Konstruktionswerkstoffen handelt es sich meist um Legierungen, die auf einem bestimmten Hauptelement basieren [1,2]. Dieses bestimmt in erster Linie die Eigenschaften des Werkstoffs. Legierungselemente sind in vergleichsweise geringen Konzentrationen vorhanden und sollen die Eigenschaften des Basiselements anwendungsspezifisch positiv beeinflussen. Cantor et al. [1] machten 2004 erstmals darauf aufmerksam, dass vor allem die Randbereiche binärer und ternärer Phasendiagramme umfassend erforscht sind, jedoch mehrkomponentige Legierungen mit nahezu äquiatomarer Zusammensetzung kaum experimentell untersucht wurden. Dementsprechend sind die Eigenschaften solcher Legierungen bisher nahezu unbekannt. Die Entwicklung äquiatomarer Legierungen mit mindestens fünf Komponenten legt offen, dass manche dieser Legierungen bei Raumtemperatur als einphasiger Mischkristall mit einfacher, hochsymmetrischer Kristallstruktur vorliegen [1]. Yeh et al. [2] stellten im selben Jahr ebenfalls Legierungen mit fünf und mehr Komponenten in äquiatomarer Konzentration vor, die einphasig sind und eine kubisch flächenzentrierte (kfz) bzw. kubisch raumzentrierte (krz) Kristallstruktur aufweisen. Mischkristalle werden nach Ref. [2] stabilisiert, da die Erhöhung der Konfigurationsentropie durch den Einsatz von fünf oder mehr Elementen die Bildung intermetallischer Phasen unterdrückt [2]. Aus diesen Überlegungen ist der Begriff der konfigurationsentropiestabilisierten Legierungen (HEAs, engl. High Entropy Alloys [2]) entstanden. Experimentell konnte inzwischen jedoch nachgewiesen werden, dass nicht die Konfigurationsentropie alleine, sondern die freie Enthalpie und damit auch die Mischungsenthalpie der Legierungselemente darüber entscheiden, welche Phasen sich im thermodynamischen Gleichgewicht in mehrkomponentigen, äquiatomaren Legierungen bilden [3]. Deshalb liegen diese nicht zwangsweise als einphasiger Mischkristall vor, sondern können auch mehrphasig sein und intermetallische Phasen bilden [1,3]. Um im Rahmen der Entwicklung von äquiatomaren, mehrkomponentigen Legierungen auch mehrphasige Gefüge zuzulassen, wurden zur Erweiterung des HEA-Begriffs allgemeinere Bezeichnungen eingeführt, z. B. Legierungen mit komplexer Zusammensetzung (CCAs, engl. Compositionally Complex Alloy) [4].

Das Konzept von mehrkomponentigen Legierungen ohne Bindung an ein bestimmtes Basiselement erhöht die Flexibilität bei der Legierungsentwicklung und somit die Anzahl an möglichen Legierungszusammensetzungen für potenzielle Konstruktionswerkstoffe signifikant. Seit der Einführung von HEAs und CCAs wurden zahlreiche Systeme erforscht, deren mechanische Eigenschaften mit denjenigen von derzeit verwendeten Strukturwerkstoffen vergleichbar sind oder diese sogar übertreffen [5]. Hierbei zeichnen sich Al- und refraktärmetallhaltige CCAs (ARCCAs, engl. Al-containing Refractory Compositionally Complex Alloy) durch ihre vergleichsweise hohe spezifische Hochtemperaturfestigkeit aus [5] und sind deshalb geeignete Kandidaten für die Entwicklung von neuen Hochtemperaturwerkstoffen. Bei

diesen ARCCAs lassen sich generell komplexe Gefüge mit potenziell festigkeitssteigernden Ausscheidungen erzeugen [6]. Neben der Ausscheidungsverfestigung könnte aber speziell in HEAs und CCAs auch die Mischkristallverfestigung, deren Mechanismus auch bei hohen Temperaturen wirksam ist [7], einen signifikanten Einfluss auf die Festigkeit haben. Durch die hohe Anzahl an Legierungselementen und deren hoher Konzentration im Mischkristall ist dieser lokal stark verzerrt [8]. Somit ist von einer vergleichsweise starken Wechselwirkung des Verzerrungsfeldes der unterschiedlich großen Atome mit dem Verzerrungsfeld von Versetzungen auszugehen.

Wenn der Verzerrungsgrad im HEA-Mischkristall durch ein geeignetes Modell beschreibbar wäre, könnten Legierungen entwickelt werden, deren Festigkeit bezüglich Mischkristallverfestigung optimiert ist. Ziel dieser Arbeit ist es deshalb zu bewerten, inwiefern die Gitterverzerrungen in HEAs/CCAs durch Modelle der Mischkristallverfestigung abgebildet werden können. Für diese Untersuchungen werden mehrkomponentige, nahe-äquiatomare Legierungen schmelzmetallurgisch hergestellt, die für Hochtemperaturanwendungen geeignet sind. Bei diesen Legierungen sollen einphasige Mischkristalle prozesstechnisch einstellbar sein, um den Einfluss der Mischkristallverfestigung auf die Festigkeit in HEAs/CCAs isoliert von weiteren Verfestigungsmechanismen diskutieren zu können.

Die Verwendung der hochschmelzenden Refraktärmetalle Ta, Nb und Mo und der potenziell passivierenden Elemente Cr, Ti und Al könnte einen hohen Kriech- und Oxidationswiderstand bei vergleichsweise niedriger Dichte miteinander kombinieren. Die vorliegende Arbeit zeigt auf, ob die Stabilisierung eines homogenen Mischkristalls in Legierungen des Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al-Systems überhaupt möglich ist. Die Bewertung der Homogenität, die essentiell für die Untersuchung der Mischkristallverfestigung ist, wird als zentrales Thema diskutiert. Dafür ist eine detaillierte Charakterisierung des Gefüges und der darin auftretenden Kristallstrukturen auf verschiedenen Längenskalen notwendig.

Zur Beschreibung des Verzerrungsgrades in HEA-Mischkristallen kann in den Legierungen j der Parameter δ_j von Varvenne et al. [9] verwendet werden. Dieser hängt von der Konzentration x_i der entsprechenden Legierungselemente i , von deren individuellen Atomradien r_i und vom mittleren Atomradius \bar{r}_j des Mischkristalls in der Legierung j ab:

$$\delta_j = \sqrt{\frac{\sum_i x_i r_i^2}{\bar{r}_j^2} - 1}. \quad (1)$$

Der Parameter δ_j wurde speziell im Rahmen eines Modells zur Beschreibung der Mischkristallverfestigung in HEAs eingeführt. In der vorliegenden Arbeit wird erläutert, inwiefern sich Modelle zur Mischkristallverfestigung in konventionellen Legierungen und HEAs im Allgemeinen voneinander unterscheiden und wieso die Weiterentwicklung von klassischen Theorien notwendig ist, um die Gitterverzerrungen in konzentrierten Mischkristallen von HEAs

zu beschreiben. Aus dem Modell von Varvenne et al. [9] lässt sich ein Zusammenhang zwischen dem Parameter δ_j und der Festigkeit herleiten. Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften mithilfe geeigneter Methoden in dieser Arbeit wird zeigen, ob der Parameter δ_j und die Festigkeit von Legierungen aus dem Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al-System auch auf experimentelle Weise korreliert werden können. Hierbei werden die Randbedingungen zur Verwendung des Parameters δ_j dargelegt und die zusätzlichen, möglicherweise auftretenden Verfestigungsmechanismen in den Mischkristallen der untersuchten HEAs diskutiert.

2 Das System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al

2.1 Legierungen mit komplexer Zusammensetzung

Cantor et al. [1] und Yeh et al. [2] motivierten im Jahr 2004 die Entwicklung einiger äquiatomarer Legierungen mit mindestens fünf Legierungselementen damit, dass die Erforschung konventioneller Legierungen, welche derzeit als Konstruktionswerkstoffe eingesetzt werden, bereits weit fortgeschritten ist und sich wegen technologischer Barrieren einem Entwicklungsende annähern [1]. Mit konventionellen Legierungen sind solche gemeint, die ein einziges Basiselement besitzen, während Legierungselemente bei der Herstellung nur in vergleichsweise geringeren Konzentrationen zugegeben werden. Das Basiselement bestimmt bei konventionellen Legierungen überwiegend die Eigenschaften des Werkstoffs. Beispielsweise zeichnen sich Al-basierte Werkstoffe allesamt durch eine vergleichsweise geringe Dichte und gute Oxidationsbeständigkeit aus [10]. Die Legierungselemente beeinflussen einzelne Eigenschaften, welche für den Anwendungsfall des Werkstoffs von Vorteil sind. Die Zugabe von Mg als Legierungselement führt beispielsweise zur Festigkeitssteigerung durch Mischkristallverfestigung bei gleichzeitiger Schweißseignung [11], während Si als Legierungselement die Gießbarkeit von Al-Si-Legierungen durch eine eutektische Reaktion im Al-Si-Phasendiagramm verbessert [10,12]. Trotzdem legt das Basiselement in der Regel die Grenzen der möglichen Eigenschaftsbeeinflussungen durch Legierungselemente fest. Von der Entwicklung konventioneller Legierungen nahmen Cantor et al. [1] und Yeh et al. [2] Abstand und wiesen für einige nahe-äquiatomare Legierungen der Systeme Co-Cr-Fe-Mn-Ni [1] und Cu-Co-Ni-Cr-Fe-Al [2] mittels Röntgendiffraktometrie nach, dass bei diesen im Gusszustand ein einphasiger Mischkristall vorliegt. Yeh et al. [2] bezeichneten daraufhin mehrkomponentige Legierungen mit äquiatomarer oder nahe-äquiatomarer Zusammensetzung als konfigurationsentropiestabilisierte Legierungen/HEAs. Die Theorie hinter der Namensgebung dieser Legierungsgruppe wird im Folgenden näher erläutert.

Zur Herleitung der Konfigurationsentropie ΔS_{Konf} werden einige thermodynamische Grundlagen benötigt, welche größtenteils Ref. [13] entnommen sind. Die Konfigurationsentropie ΔS_{Konf} ist ein Entropieanteil, der beim Mischen mehrerer Komponenten entsteht, z. B. bei der Bildung eines Substitutionsmischkristalls aus seinen Reinelementen. Hierzu wird zunächst in diesem Abschnitt ein binäres System aus zwei Komponenten A und B betrachtet, welches vereinfacht in Abbildung 1 dargestellt ist. Jede dieser Komponenten besitzt eine freie Enthalpie G_i , welche sich aus der Enthalpie H_i und der Entropie S_i bei einer Temperatur T zusammensetzt zu:

$$G_i = H_i - TS_i. \quad (2)$$

Die Bildung eines Mischkristalls kann als zwei separate Schritte betrachtet werden: das Nebeneinandervorliegen zweier Elemente A und B (Zustand I in Abbildung 1) und der eigentliche Mischungsvorgang (Zustand II). Vor der Mischung lässt sich die freie Enthalpie G_I durch die Addition der einzelnen freien Enthalpien G_i mit Berücksichtigung der Konzentrationen x_i bestimmen durch

$$G_I = x_A G_A + x_B G_B. \quad (3)$$

Nach dem Mischungsvorgang setzt sich die freie Enthalpie G_{II} aus G_I und einem zusätzlichen Summanden, der freien Mischungsenthalpie ΔG_{mix} , zusammen:

$$G_{II} = G_I + \Delta G_{\text{mix}}. \quad (4)$$

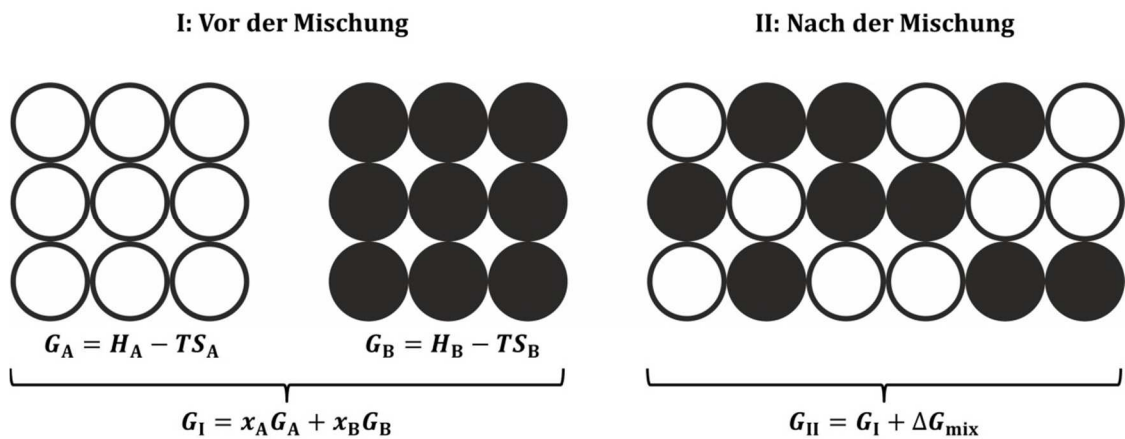


Abbildung 1: Veranschaulichung der freien Mischungsenthalpie ΔG_{mix} sinngemäß nach Ref. [13], die aus der Mischung zweier Elemente A und B entsteht. Im Zustand I vor der Mischung liegen die beiden Elemente nebeneinander vor, im Zustand II hat die Mischung der Elemente A und B stattgefunden.

Die freie Mischungsenthalpie beinhaltet die Mischungsenthalpie ΔH_{mix} und die Mischungsentropie ΔS_{mix} :

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (5)$$

Die Mischungsentropie besitzt wiederum einen thermischen Anteil ΔS_{th} , welcher mit dem Ergebnisraum der möglichen Verteilungen von Atomvibrationen im Mischkristall ω_{th} korreliert, und den Anteil der Konfigurationsentropie ΔS_{Konf} . Diese hängt vom Ergebnisraum der möglichen Atomverteilungen im Mischkristall ω_{Konf} ab. Für einen Substitutionsmischkristall

mit N_A A-Atomen und N_B B-Atomen, bei dem alle Atomanordnungen gleich wahrscheinlich sind, gilt:

$$\Delta S_{\text{Konf}} = S_{\text{Konf,II}} - S_{\text{Konf,I}} = k_B \cdot (\ln(\omega_{\text{Konf,II}}) - \ln(1)) = k_B \cdot \ln \left(\frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \right). \quad (6)$$

Unter der Betrachtung von 1 mol des Substitutionsmischkristalls gilt $N_i = x_i N_a$ (N_a : Avogadro-Konstante). Wird die universelle Gaskonstante $R = k_B \cdot N_a$ eingesetzt und die Stirling-Näherung angewandt, folgt für einen binären Substitutionsmischkristall allgemeiner Zusammensetzung:

$$\Delta S_{\text{Konf}} = -R \cdot (x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)). \quad (7)$$

Es wird noch der Sonderfall für nicht-binäre, sondern n -komponentige, äquiatomare Legierungen betrachtet. Die Konfigurationsentropie hängt dann nur noch von der Anzahl der Legierungselemente n ab, denn die Konzentrationen sind in diesem Fall konstant mit $x_i = n^{-1}$. Dies führt zu:

$$\Delta S_{\text{Konf}} = R \cdot \ln(n). \quad (8)$$

Die Theorie von Yeh et al. [2] besagt, dass die Konfigurationsentropie ΔS_{Konf} bei mehrkomponentigen Legierungen viel größer als die Mischungsenthalpie ΔH_{mix} und der thermische Anteil der Mischungsentropie ΔS_{th} ist und diese beiden Terme dadurch nahezu vernachlässigbar werden, wie es in einer idealen Mischung der Fall wäre. Für n -komponentige Legierungen könnte für die freie Mischungsenthalpie einer beliebigen HEA $\Delta G_{\text{mix,HEA}}$ gemäß Ref. [2] mit den Gleichungen (5) und (7) die Annahme getroffen werden, dass

$$\Delta G_{\text{mix,HEA}} \approx \Delta G_{\text{mix,ideal}} = RT \cdot \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i). \quad (9)$$

Diese These wurde kritisch hinterfragt, da eine Vielzahl an mehrkomponentigen, äquiatomaren Legierungen gar nicht einphasig, sondern mehrphasig ist [14]. Die relativen Effekte von ΔH_{mix} , ΔS_{th} und ΔS_{Konf} auf ΔG_{mix} wurden von Otto et al. [3] sowohl experimentell als auch mithilfe von thermodynamischen Berechnungen untersucht. Ausgangspunkt war hierbei die äquiatomare Legierung CoCrFeMnNi, von der bekannt ist, dass sie tatsächlich als einphasiger kfz Mischkristall vorliegt [1,15,16]. Sollte die Theorie von Yeh et al. [2] stimmen, müsste die hohe Konfigurationsentropie dazu führen, dass die tatsächliche freie Mischungsenthalpie $\Delta G_{\text{mix,HEA}}$ nahezu der freien Mischungsenthalpie einer idealen Mischung $\Delta G_{\text{mix,ideal}}$ entspricht. Die systematische Substitution der Elemente in der Legierung CoCrFeMnNi durch Elemente, die dieselbe Kristallstruktur, einen ähnlichen Atomradius und eine ähnliche Elekt-

ronegativität aufweisen (d. h. ersetze Co durch Ti, Cr durch V, Fe durch V und Ni durch Cu), führte zum Befund, dass keine der dadurch erhaltenen, wärmebehandelten Legierungen einphasig ist. Entgegen der Theorie bilden sich in diesen von CoCrFeMnNi abgeleiteten Legierungen mehrphasige Gefüge aus mindestens zwei, teils intermetallischen Phasen. Durch thermodynamische Berechnungen wurden $\Delta H_{\text{mix,binär}}$, $\Delta S_{\text{mix,binär}}$ und $\Delta G_{\text{mix,binär}}$ der binären Subsysteme der Legierung CoCrFeMnNi und aller durch Elementsubstitution abgeleiteten Legierungen ermittelt. Die Berechnungen zeigen, dass die Enthalpie- und Entropieterme der binären Systeme von CoCrFeMnNi mit den Werten eines idealen Mischkristalls nahezu übereinstimmen. Ausgenommen waren hierbei die Werte einiger binärer Systeme mit Mn. Im Gegensatz zu CoCrFeMnNi weisen die binären Systeme der Legierungen mit substituierten Elementen jedoch signifikante Abweichungen der Enthalpie- und Entropieterme von den entsprechenden Werten einer idealen Mischung auf. Es scheint, als ob die Konfigurationsentropie in mehrkomponentigen Legierungen unterstützend bei der Bildung eines einphasigen Mischkristalls wirken kann. Jedoch kann sie nicht mit der Mischungsenthalpie bzw. dem thermischen Anteil der Mischungsentropie konkurrieren, wenn, thermodynamisch betrachtet, unpassende Elemente für die Legierungsentwicklung gewählt werden. An dieser Stelle sei die zwanzigkomponentige, äquiatomare Legierung von Cantor et al. [1] erwähnt, bei der die Einstellung eines einphasigen Mischkristalls nicht möglich ist.

Der Begriff der HEA hat sich seit der Einführung des Konzeptes von Yeh et al. [2] etabliert, obwohl im Rahmen der Entwicklung von mehrkomponentigen Legierungen mit nahe-äquiatomaren Konzentrationen längst nicht bei allen Systemen die Einstellung eines einphasigen Gefüges im Vordergrund steht. Wie bereits diskutiert wurde, ist die Bildung eines Mischkristalls bei manchen Systemen aus thermodynamischen Gründen experimentell erst gar nicht möglich [3]. Deshalb werden im Rahmen dieser Arbeit HEAs, bei denen das Ziel die Einstellung eines einphasigen Mischkristalls ist, und Legierungen, bei der eine Optimierung der (mechanischen) Eigenschaften im Vordergrund steht und das Gefüge zweitrangig ist, separat diskutiert. In dieser Arbeit werden diese Legierungen CCAs genannt. Da HEAs ebenfalls eine komplexe Zusammensetzung besitzen, sind sie als Untergruppe der CCAs zu betrachten.

Seit 2004 wurden zahlreiche CCAs als Kandidaten für Konstruktionswerkstoffe entwickelt, welche sich in 3d-Übergangsmetall-, Refraktärmetall-, Leichtmetall-, Lanthanoid-CCAs und CCAs aus Legierungselementen der genannten Gruppen einteilen lassen [5]. Al- und refraktärmetallhaltige CCAs (ARCCAs) könnten Kandidaten für Hochtemperaturwerkstoffe sein. Im folgenden Kapitel werden das Gefüge und die Kristallstruktur bereits erforschter ARCCAs vorgestellt und diskutiert.

2.2 Al- und refraktärmetallhaltige CCAs

2.2.1 Motivation und Legierungsentwicklung

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben wurde, sind der Entwicklung von CCAs keine Grenzen durch die Festlegung eines Basiselements gesetzt. Die Elemente können bei CCAs anwendungsspezifisch und frei gewählt werden, um bisher noch nicht erforschte Legierungen zu entwickeln. Im Bereich des Gasturbinenbaus für Kraftwerke und Flugzeuge werden Werkstoffe mit Solidustemperaturen benötigt, welche diejenigen der derzeit eingesetzten Nickelbasislegierungen übertreffen [17]. Refraktärmetallhaltige CCAs (RCCAs) besitzen dieses Potenzial durch ihre hochschmelzenden Legierungselemente. Vor allem der Einsatz von W, Ta, Mo, Nb, und Hf mit Schmelztemperaturen zwischen $T_{\text{Schmelz,Hf}} = 1958 \text{ °C}$ und $T_{\text{Schmelz,W}} = 3422 \text{ °C}$ [18] könnte für eine signifikante Steigerung der Solidus- und Liquidustemperaturen der entsprechenden RCCAs sorgen. In diesem Fall könnte der Einsatz dieser Elemente die mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen (d. h. homologe Temperaturen, bei denen Diffusionsprozesse eine signifikante Rolle spielen: $T/T_{\text{Solidus}} \geq 0,5$ [19]) verbessern [20]. Die genannten Refraktärmetalle besitzen jedoch eine hohe Dichte zwischen $\rho_{\text{Nb}} = 8350 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ und $\rho_{\text{W}} = 19300 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ [18]. Das Legieren der RCCAs mit Refraktärmetallen geringerer Dichte (Ti, Zr, V, Cr; diese werden in dieser Arbeit ebenfalls noch als Refraktärmetalle bezeichnet, obwohl auch andere Definitionen für die Zugehörigkeit zu Refraktärmetallen existieren [21]) und Al könnten die Dichte der RCCAs senken und somit die spezifischen Eigenschaften verbessern. Um das Potenzial der mechanischen Eigenschaften einiger RCCAs und Al-haltigen RCCAs (ARCCAs) bei hohen Temperaturen zu charakterisieren, wurde die Hochtemperaturfestigkeit als notwendiges Kriterium für einen Hochtemperaturwerkstoff ermittelt [22–30]. Die Dehngrenzen bei 1000 °C $R_p^{1000 \text{ °C}}$ als Maß für die Festigkeit einiger RCCAs und Nickelbasis-Referenzlegierungen wurden in Werkstoffauswahldiagrammen in vereinfachter Weise verglichen und sind in Abbildung 2 dargestellt [5]. Die Zusammensetzungen der gezeigten Legierungen sind hierbei nicht spezifiziert, da die Betrachtung der drei Werkstoffgruppen (RCCAs, ARCCAs und Nickelbasislegierungen) als Gesamtheit im Vordergrund steht. In Abbildung 2 ist $R_p^{1000 \text{ °C}}$ über die Dichte ρ aufgetragen. Die $R_p^{1000 \text{ °C}}$ -Werte der (A)RCCAs liegen bis auf zwei Ausnahmen über denen der betrachteten Nickelbasis-Referenzlegierungen. Das Auswahlkriterium für möglichst leichte und feste Werkstoffe bei uniaxialer Belastung ist über den Werkstoffindex $M = R_p^{1000 \text{ °C}}/\rho$ definiert. Im $R_p^{1000 \text{ °C}}-\rho$ -Werkstoffauswahldiagramm wird M durch eine Geradenschar der Steigung 1 dargestellt. In Abbildung 2 ist der Werkstoffindex für die am besten geeignete Nickelbasis-Referenzlegierung dargestellt. Alle Werkstoffe, die oberhalb dieser Geraden liegen, sind besser für das betrachtete Kriterium einer hohen, spezifischen Festigkeit bei 1000 °C unter uniaxialer Belastung geeignet. Die

(A)RCCAs liegen bis auf zwei Legierungen oberhalb der Geraden. Dies bedeutet aufgrund des deutlich breiteren Anwendungsprofils nicht, dass (A)RCCAs geeignetere Hochtemperaturwerkstoffe als die bisher verwendeten Nickelbasislegierungen sind. Die Festigkeit bei 1000 °C soll lediglich ein Indikator dafür sein, dass (A)RCCAs das Potenzial besitzen, durch eine weiterführende Erforschung als neue Hochtemperaturwerkstoffe Anwendung zu finden. Es wurden weder weitere mechanische Eigenschaften, z. B. Kriecheigenschaften, noch die Oxidationseigenschaften oder die thermische Langzeitstabilität des Gefüges, welche ebenfalls Anforderungen für Hochtemperaturwerkstoffe sind, berücksichtigt [21].

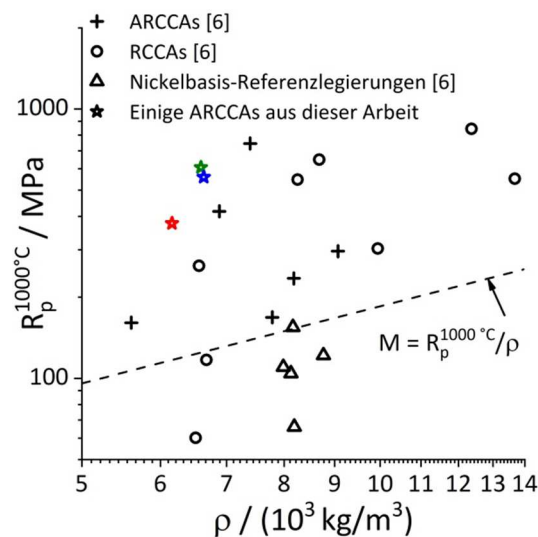


Abbildung 2: Werkstoffauswahldiagramm sinngemäß nach Ref. [5]; aufgetragen sind Dichte ρ und Festigkeit $R_p^{1000^\circ\text{C}}$ bei 1000 °C einiger (A)RCCAs und Nickelbasis-Referenzlegierungen; die gestrichelte Linie symbolisiert den Werkstoffindex $M = R_{p,1000^\circ\text{C}} / \rho$ für den am besten geeigneten Nickelbasiswerkstoff.

Die Kombination von Al und Refraktärmetallen wird auch in dieser Arbeit für die Entwicklung von ARCCAs aus dem System Ta-Mo-Nb-Cr-Ti-Al genutzt. Darin besitzen Ta, Mo und Nb die höchsten Schmelztemperaturen $T_{\text{Schmelz},i}$ (siehe Tabelle 1). Diese können die mechanischen Hochtemperatureigenschaften, z. B. die Hochtemperaturfestigkeit und die Kriecheigenschaften, verbessern. Ta und Nb besitzen neben der hohen Schmelztemperatur eine für krz Metalle hohe Raumtemperaturduktilität, da die Duktil-Spröd-Übergangstemperatur dieser beiden Refraktärmetalle unterhalb Raumtemperatur (RT) liegt [21,31]. Die prinzipielle Eignung von refraktärmetallbasierten Werkstoffen hinsichtlich der Kriechbeständigkeit wurde durch mehrphasige, gefügeoptimierte Mo- und Nb-Legierungen bestätigt, die teils signifikant reduzierte Kriechraten unter gleichen Bedingungen aufweisen im Vergleich zu

einkristallinen, mehrphasigen Ni-Basiswerkstoffen wie CMSX-4 [32]. Die ausscheidungsverfestigte Molybdänbasislegierung Mo-TZM besitzt beispielsweise bei einer Versuchstemperatur von 1000 °C eine höhere Zeitstandfestigkeit als die Ni-Basis-Superlegierung IN 713 LC [33]. Die Anwendung der drei Elemente unter den Bedingungen einer Gasturbine wird durch ihre Oxidationseigenschaften begrenzt. Mo bildet über 800 °C das flüchtige Oxid MoO₃. Somit ist bei Oxidationsversuchen von reinem Mo über 800 °C ein linearer Massenverlust über der Zeit zu beobachten [34]. Während Ti über einer Versuchstemperatur von 800 °C durch die Bildung einer TiO₂-Oxidschicht und das Eindiffundieren von Sauerstoff in das Substrat eine lineare Massenzunahme in Oxidationsversuchen aufweist [35], bilden Ta und Nb voluminöse, wenig dichte, Oxide, die dem Sauerstoff erlauben, ständig mit frischem, nicht-oxidiertem Substrat zu reagieren. Auch bei diesen beiden Refraktärmetallen ist daher eine lineare Massenzunahme bei Oxidationsversuchen festzustellen [36]. Durch das Hinzulegieren von Cr und Al könnte im System Ta-Mo-Nb-Cr-Ti-Al durch die Bildung einer geschlossenen Cr₂O₃- und Al₂O₃-Schicht die Oxidation von Mo, Ti, Ta und Nb unterbunden werden [37]. Hierbei könnte die Verteilung von Cr und Al in einem einphasigen, homogenen Mischkristall zur Bildung einer gleichmäßigen Oxid-Deckschicht führen. Selektive Oxidation würde somit unterbunden werden. Al hat zudem eine geringe Dichte und könnte gemeinsam mit Ti die spezifischen Eigenschaften der Legierungen erhöhen. Tabelle 1 fasst relevante Eigenschaften der verwendeten Legierungselemente zusammen.

Tabelle 1: Eigenschaften der verwendeten Legierungselemente. Die Schmelztemperaturen $T_{\text{Schmelz},i}$ und Dichten ρ_i sind Ref. [18] entnommen.

i	$T_{\text{Schmelz},i}$ / °C	ρ_i / $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Hochtemperatur-Oxidationseigenschaften
Ta	3020	16600	Bildung einer voluminösen Oxidschicht über 500 °C [36]
Nb	2469	8350	Bildung einer voluminösen Oxidschicht über 600 °C [38]
Mo	2623	10200	Bildung von flüchtigem MoO ₃ [34]
Cr	1860	7190	Bildung einer schützenden Cr ₂ O ₃ -Deckschicht [37]
Ti	1670	4500	Bildung von TiO ₂ und Eindiffundieren von O ins Substrat [35]
Al	660	2700	Bildung einer schützenden α -Al ₂ O ₃ -Deckschicht [37]

2.2.2 Gefüge und Kristallstruktur von ARCCAs

Wie in Kapitel 1 motiviert wurde, soll in dieser Arbeit der Einfluss der Mischkristallverfestigung auf die Festigkeit von ARCCAs untersucht werden. Andere potenzielle Verfestigungsmechanismen, vor allem Korngrenzenverfestigung und Ausscheidungsverfestigung, sollen

deshalb möglichst ausgeschlossen werden. Folglich ist das Ziel, durch geeignete Prozesse ein möglichst einphasiges Gefüge mit einer homogenen Elementverteilung auf unterschiedlichen Längenskalen einzustellen. Ein einphasiges Gefüge frei von Ausscheidungen ist nicht unbedingt geeignet für einen Hochtemperaturwerkstoff, jedoch liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der grundlegenden Erforschung der Einflüsse des Gefüges und der Kristallstruktur auf die mechanischen Eigenschaften in konzentrierten Mischkristallen von nahe-äquiatomaren Legierungen, nicht auf der Optimierung eines Hochtemperaturwerkstoffs. Mithilfe eines mechanismenbasierten Verständnisses der einphasigen Basiswerkstoffe soll vielmehr eine gezielte Entwicklung des Legierungskonzeptes einschließlich der Nutzung weiterer Verfestigungsmechanismen ermöglicht werden. Im Folgenden werden das Gefüge und die Kristallstruktur bereits erforschter CCAs vorgestellt, welche Aufschluss über Legierungen aus dem System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al geben. Der Fokus liegt auf folgenden Fragestellungen:

- Welche Prozessschritte führen zu einem homogenen Gefüge in ARCCAs?
- Welche Kristallstruktur weist die Hauptphase in ARCCAs auf?
- Welche Sekundärphasen können sich im System Ta-Mo-Nb-Cr-Ti-Al bilden?
- Welche Charakterisierungsmethoden wurden verwendet?

Die meisten bisher erforschten ARCCAs wurden schmelzmetallurgisch hergestellt und weisen im Gusszustand ein dendritisches Gefüge auf. Die Legierungselemente mit höherem Schmelzpunkt liegen hierbei meist in den dendritischen Bereichen vor, wie für AlNbTiMoV mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) nachgewiesen wurde [39]. Durch eine Wärmebehandlung ist es möglich die Dendriten aufzulösen [22], jedoch können je nach Legierungszusammensetzung Sekundärphasen entstehen. In dieser Arbeit wird der Wärmebehandlungsprozess zur Auflösung der Dendriten als „Homogenisierung“ bezeichnet, um diese Art Wärmebehandlung genauer zu spezifizieren. Mit steigender Cr-Konzentration bildet sich beispielsweise nach einer Wärmebehandlung bei 1200 °C für 24 h die hexagonale Laves-Phase Cr_2Nb (Zn_2Mg Prototyp, Strukturbericht C14) in $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$ [25]. In dieser Arbeit werden die zuvor schmelzmetallurgisch hergestellten Proben ebenfalls homogenisiert. Je nach Probengröße bzw. Bauteilgröße und -komplexität würden ohne Homogenisierung ansonsten die Dendritenarmabstände und Konzentrationsunterschiede in dendritischen und interdendritischen Bereichen signifikant variieren. Schwankungen des Einflusses auf die Mischkristallverfestigung zwischen verschiedenen Chargen und auch zwischen den Legierungszusammensetzungen wären die Folge.

Die Kristallstruktur der Hauptphase nahezu aller ARCCAs ist entweder vom W-Strukturtyp (Strukturbericht A2) oder CsCl-Strukturtyp (Strukturbericht B2) [40]. Die Charakterisierung

erfolgt mittels Röntgendiffraktometrie (XRD, engl. X-ray Diffraction). Die B2-Überstrukturreflexe im Diffraktogramm der Legierung AlNbTiZr weisen geringe Intensitäten auf und verschwinden bei höheren Glanzwinkeln im Untergrund [41]. Folglich ist die Unterscheidung zwischen A2-Mischkristall und B2-Überstrukturphase mittels XRD kritisch zu betrachten. Die Kristallstruktur der Hauptphase von AlNbTiV ist ebenfalls vom B2-Strukturtyp [42]. Bei dieser Legierung ist lediglich der {100}-Reflex im Diffraktogramm deutlich sichtbar. Diffraktogramme sollten folglich vor allem bei kleinen Glanzwinkeln auf möglicherweise auftretende Überstrukturreflexe mit geringen Intensitäten untersucht werden. Bei AlNbTiV wurde zunächst von einer A2-Kristallstruktur ausgegangen, da das Diffraktogramm vermutlich erst bei Glanzwinkeln beginnend mit dem {110}-Reflex ausgewertet wurde [24]. Die Bildung einer Kristallüberstruktur sollte daher auch bei Legierungen aus dem System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al detailliert untersucht werden, auch wenn diese zunächst mithilfe konventioneller Röntgenbeugung nicht augenfällig ist.

Neben der Bildung von Cr_2Nb können im System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al weitere intermetallische Sekundärphasen entstehen. So konnte ebenfalls in $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$ die Sekundärphase Nb_2Al (σ -CrFe-Prototyp, Strukturbericht D8_b) nachgewiesen werden [25]. Weitere Sekundärphasen, welche die Elemente Ta, Nb, Mo, Cr, Ti oder Al enthalten, konnten mithilfe der Literatur nicht zugeordnet werden und wurden deshalb lediglich mithilfe ihrer Kristallstruktur und chemischen Zusammensetzung beschrieben, jedoch blieb die Elementverteilung auf den Kristallgitterplätzen ungeklärt. Beispielsweise weist die Legierung $\text{Al}_{0,3}\text{NbTaTi}_{1,4}\text{Zr}_{1,3}$ eine Nb-reiche Korngrenzenphase auf, die nicht weiter spezifiziert wurde [22]. Eine Identifizierung von intermetallischen Phasen ist bei CCAs mithilfe einer quantitativen, chemischen Analyse erschwert, da die Phasen nicht nur binär oder ternär sind, sondern vermutlich sämtliche Legierungselemente zumindest in geringer Konzentration in den intermetallischen Phasen gelöst werden. Rückschlüsse auf bekannte binäre und ternäre Stöchiometrien können dadurch deutlich schwerer gezogen werden.

Als Methoden für die Charakterisierung des Gefüges und der Kristallstruktur von ARCCAs wurden in erster Linie REM, EDX und XRD verwendet [22,24,29]. Eine darüberhinausgehende, skalenübergreifende Charakterisierung fand an der Legierung $\text{AlMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ im homogenisierten Zustand statt. XRD weist bei dieser Legierung nach einer Wärmebehandlung bei 1400 °C für 24 h auf zwei Phasen vom W-Strukturtyp (Strukturbericht A2) hin, da keine Überstrukturreflexe im Diffraktogramm zu erkennen sind [23]. Die beiden Phasen sind mittels REM auf der 100 µm-Längenskala nicht zu erkennen. Erst bei hohen Vergrößerungen lassen sich die beiden lamellaren Phasen mit einer Lamellenbreite von ca. 70 nm auflösen. Eine dritte Zr- und Al-reiche Phase war trotz eines Volumenanteils von 11 Vol.% nicht im Röntgendiffraktogramm zu beobachten [23]. Eine Kombination aus REM und XRD für die Identifizierung aller auftretenden Phasen ist folglich sinnvoll. Jensen et al. [43] wiesen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nach, dass die beiden, anscheinend lamel-

lar vorliegenden A2-Phasen tatsächlich eine diskontinuierliche, würfelförmige A2-Phase und eine kontinuierliche, kanalartige B2-Phase sind. Das Elektronenbeugungsbild (SADP, engl. Selected Area Diffraction Pattern) der kontinuierlichen Phase zeigt unter Betrachtung einer $\langle 001 \rangle$ -Zonenachse Überstruktureflexe, welche mittels XRD nicht beobachtbar waren [43]. Eine Dunkelfeldaufnahme (DF-Aufnahme) auf einem der Überstruktureflexe lässt darüber hinaus die kontinuierliche B2-Überstrukturphase hell erscheinen, während die ungeordnete A2-Phase durch das Nichterfüllen der Beugungsbedingung dunkel ist. Raster-TEM (STEM, engl. Scanning Transmission Electron Microscopy)-EDX-Linienanalyse wurde durchgeführt, um die chemische Zusammensetzung der beiden auf Nanometerskala fein verteilten Phasen zu bestimmen [43]. Ref. [44] stellt heraus, dass Atomsondentomografie (APT, engl. Atom Probe Tomography) für Elementanalysen im einstelligen Nanometerbereich sinnvoll ist. Zusammenfassend hängt die zu wählende Charakterisierungsmethode von der betrachteten Längenskala ab. Außerdem ist strukturelle Ordnung offensichtlich mithilfe Elektronenbeugung nachweisbar, während mittels XRD nicht unbedingt ein eindeutiger Beweis für eine Kristallüberstruktur erbracht werden kann.

2.3 Schmelzmetallurgische Herstellung

Die in dieser Arbeit charakterisierten Proben wurden schmelzmetallurgisch hergestellt. Hierfür kam ein Lichtbogenschmelzofen AM/0.5 der Edmund Bühler GmbH zum Einsatz. Die Ausgangselemente wurden in Kompaktform bei der CHEMPUR Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH erworben. Die metallische Elementreinheit beträgt für die Elemente Ta, Nb, Mo, Cr, Ti, und Al jeweils 99,9 %, 99,9 %, 99,96 %, 99 %, 99,8 % und 99,9 %. Für die Legierungsherstellung wurden die Reinelemente zunächst im gewünschten Verhältnis in der Ofenkammer in einem wassergekühlten Cu-Tiegel platziert. Die Herstellung erfolgte dann unter Ar-Schutzgasatmosphäre mit einer Reinheit $x_{Ar,0}$ von 99,996 At.%. Zur Einstellung der Schutzgasatmosphäre, welche aus vier Prozessschritten besteht, kamen zwei Pumpentypen zum Einsatz: eine Vorpumpe, welche ein Vorvakuum p_{Vor} von $5 \cdot 10^{-2}$ mbar erzeugt, und eine Turbopumpe, die ein Hochvakuum p_{Turbo} von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar erreicht. Die Kammer wird zwischen den Pumpvorgängen mit Ar auf einen Druck p_{Fluten} von 800 mbar und schließlich auf einen Arbeitsdruck p_{Arbeit} von 600 mbar geflutet. Die Abschätzung der Ar-Konzentration nach dem i-ten Prozessschritt $x_{Ar,i}$ in der Ofenkammer aus Tabelle 2 zeigt, dass die Ar-Konzentration in der Ofenkammer nach dem vierten Prozessschritt $x_{Ar,4}$ mit der Ar-Reinheit $x_{Ar,0}$ übereinstimmt und theoretisch bereits nach dem zweiten Prozessschritt erreicht wird.

Tabelle 2: Abgeschätzte Ar-Konzentrationen $x_{Ar,i}$ in der Ofenkammer während der Einstellung der Schutzgasatmosphäre nach den Prozessschritten i von 1 bis 4. Die Schutzgasatmosphäre lässt sich durch die charakteristischen Drücke p_{Vor} , p_{Turbo} , p_{Fluten} und p_{Arbeit} reproduzierbar einstellen. Die Ar-Reinheit $x_{Ar,0}$ beträgt 99,996 %.

i	Prozessbeschreibung	$x_{Ar,i}$
1	Vorvakuum & Fluten	$x_{Ar,1} = \frac{p_{Fluten} - p_{Vor}}{p_{Fluten}} \cdot x_{Ar,0} = 99,990 \%$
2	Vorvakuum & Fluten	$x_{Ar,2} = \frac{p_{Vor}}{p_{Fluten}} \cdot x_{Ar,1} + x_{Ar,1} = 99,996 \%$
3	Vorvakuum & Fluten	$x_{Ar,3} = \frac{p_{Vor}}{p_{Fluten}} \cdot x_{Ar,2} + x_{Ar,1} = 99,996 \%$
4	Hochvakuum & Einstellen des Arbeitsdrucks	$x_{Ar,4} = \frac{p_{Turbo}}{p_{Arbeit}} \cdot x_{Ar,3} + \frac{p_{Arbeit} - p_{Turbo}}{p_{Arbeit}} \cdot x_{Ar,0} = 99,996 \%$

Vor jedem Schmelzvorgang wurde ein Zr-Stück aufgeschmolzen, das den Restsauerstoff aus der Ofenkammer bindet. Die ellipsoiden Proben wurden nach jedem Aufschmelzvorgang gewendet. Insgesamt erfolgten mindestens fünf Aufschmelzvorgänge, um eine homogene Elementverteilung in der Probe zu gewährleisten. Im letzten Prozessschritt wurde die Probe in eine zylinderförmige Cu-Kokille mit einer Innenformlänge von 85 mm und einem Durchmesser von 12 mm gegossen. Die so erhaltenen stabförmigen Proben dienten zur weiteren Materialcharakterisierung.

Die stark unterschiedlichen Schmelz- und Siedepunkte der verwendeten Legierungselemente (siehe Abbildung 3) führen dazu, dass die tatsächliche Legierungszusammensetzung nach dem Herstellungsprozess signifikant von der nominellen, ursprünglich eingewogenen Zusammensetzung abweichen kann. Für die Herstellung Ta-haltiger Proben wird die Schmelztemperatur von Ta $T_{Schmelz,Ta}$ von 3020 °C [18] überschritten (gestrichelte Linie in Abbildung 3). Hierbei werden die Siedetemperaturen von Cr und Al, $T_{Siede,Cr}$ und $T_{Siede,Al}$ übertroffen (Doppelpfeile in Abbildung 3), sodass ein Verdampfen dieser beiden Elemente möglich ist. Ist die Probentemperatur während des Schmelzvorgangs geringer als $T_{Schmelz}$ des höchstschmelzenden Elements, werden Partikel der verwendeten, hochschmelzenden Elemente gegebenenfalls nicht aufgeschmolzen und bleiben als Makrogussfehler im Material zurück. Weitere Faktoren, die die Legierungszusammensetzung beeinträchtigen, sind denkbar. Das Herausschleudern kleinster Elementpartikel aus dem Tiegel beim Kontakt mit dem Lichtbogen könnte die Zusammensetzung ebenfalls beeinflussen. Eine chemische Analyse der Gussproben ist somit notwendig.

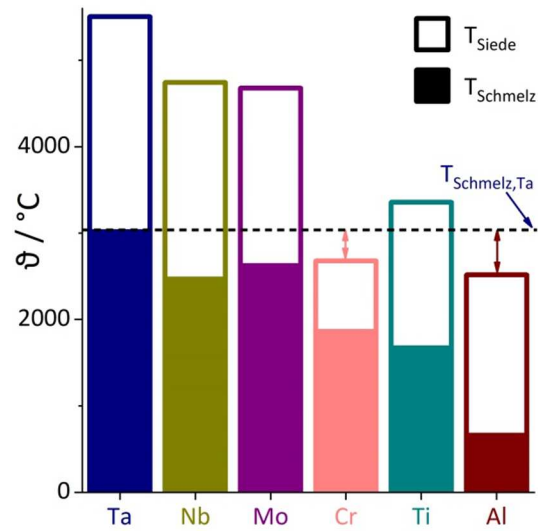


Abbildung 3: Schmelz- und Siedetemperaturen der verwendeten Legierungselemente [18]; Doppelpfeile heben den Temperaturunterschied zwischen relevanten Siedetemperaturen und dem Probestemperaturbereich bei der Herstellung Ta-haltiger Legierungen hervor.

3 Gefüge und Kristallstruktur

3.1 Vorbemerkung

Die Ergebnisse aus Kapitel 3 wurden teilweise in den Ref. [45,46] veröffentlicht.

3.2 Methoden zur Gefüge- und Kristallstrukturcharakterisierung

Die Charakterisierung des Gefüges und der Kristallstruktur erfolgte an vier äquiatomaren Referenzlegierungen: MoCrTiAl, NbMoCrTiAl, NbMoTiAl und TaMoCrTiAl. Die Homogenität der ersten drei Referenzlegierungen spielt für diese Arbeit eine wichtige Rolle, da an ihnen in Kapitel 4 die mechanischen Eigenschaften diskutiert werden. TaMoCrTiAl zeigt im Gegensatz zu den restlichen Referenzlegierungen signifikante Unterschiede bei röntgendiffraktometrischen Experimenten und wird deswegen als Vergleichslegierung ebenfalls untersucht. Für die Charakterisierung des Gefüges mittels REM und EDX wurden zylindrische Scheiben mit einer Höhe von ca. 3 mm aus den Gussproben getrennt, eingebettet und metallografisch präpariert. Die Proben wurden hierfür geschliffen und nacheinander mit Diamantsuspensionen der Korngröße 3 μm und 1 μm sowie einer SiO_2 -Suspension (pH-Wert von 9,8) poliert. Um eine verformungsfreie Probenoberfläche zu erhalten, folgten ein Ätzschritt in einer Lösung aus Ammoniak, Wasserstoffperoxid und Wasser bei RT für 5 min [47] und ein Vibrationspolierschritt mit derselben SiO_2 -Suspension für 8 h. Die Gefügaufnahmen mittels Rückstreuelektronendetektor (BSE-Detektor, engl. Backscattered Electrons) aus Abbildung 4 verdeutlichen, welchen Einfluss die Entfernung der durch das mechanische Abtragen eingebrachten Verformungsschicht auf den Orientierungskontrast (ECCI, engl. Electron Channeling Contrast Imaging) hat.

Das Gefüge wurde auf der 100 μm -Längenskala mittels BSE-Detektor an einem evo50-REM der Carl Zeiss AG untersucht. Um kontrastreiche Aufnahmen zu erzeugen, wurden eine Beschleunigungsspannung von 10 kV, ein Arbeitsabstand von 5 bis 6 mm und eine Strahlstromstärke von 4 bis 6 nA gewählt. Für EDX-Analysen kamen dasselbe evo50-REM mit einem Thermo Fisher Scientific EDX-System für Punkt- und Rasteranalysen (Beschleunigungsspannung 20 kV, Aufnahmezeit 120 s, Arbeitsabstand 8 mm, Strahlstromstärke 1 bis 2 nA) und ein Auriga 60 Crossbeam-REM der Carl Zeiss AG mit einem EDAX Octane Siliziumdrift-detektor zur Erstellung von EDX-Karten (Beschleunigungsspannung 20 kV, Arbeitsabstand 6 mm, Schrittweite 2 μm , Detektionszeit 200 μs pro Schritt) zum Einsatz.

Die Bestimmung des Volumengehaltes der Gefügebestandteile, z. B. der Porosität und Sekundärphasen, wurde durch Binarisieren der Gefügaufnahmen und mithilfe der Software ImageJ 1.47v (National Institutes of Health, USA) bestimmt

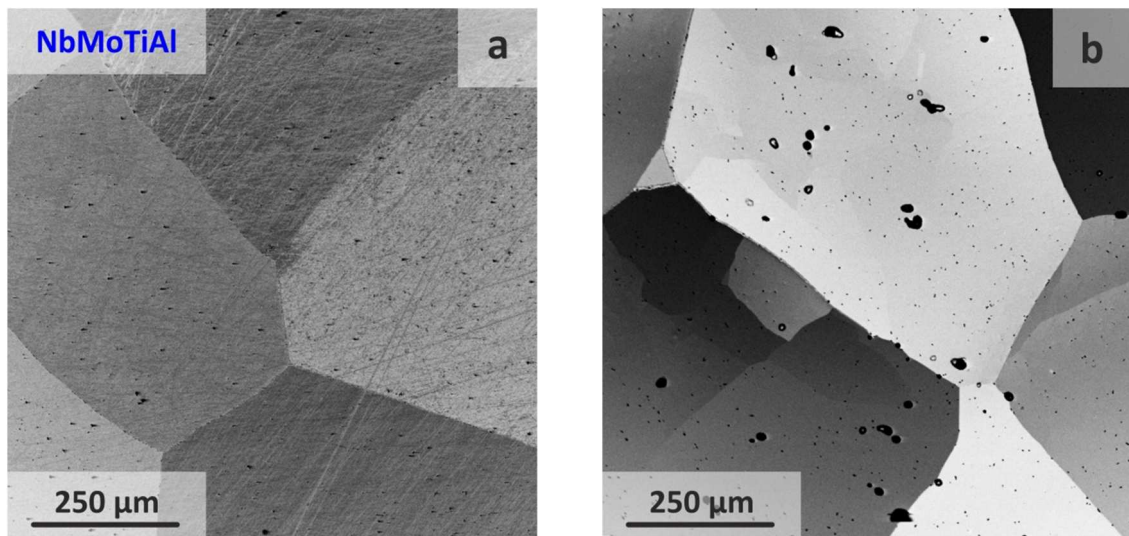


Abbildung 4: Einfluss des Ätzens und Vibrationspolierens auf die Probenoberfläche am Beispiel von NbMoTiAl. REM-Aufnahme mithilfe des BSE-Detektors zeigt ECCI-Kontrast: a) Schleifen und Polieren ohne Ätzen und Vibrationspolieren, b) Präparationsvorgehen wie beschrieben an derselben Probe führt zu stärkerem ECCI-Kontrast.

Kristallografische Untersuchungen erfolgten an einem D2 Phaser- und einem D8 Discover-Röntgendiffraktometer der Bruker Corp., welche jeweils mit einem LynxEye-1D-Detektor ausgestattet sind. Zylindrische XRD-Kompaktproben mit einem Durchmesser von 12 mm wurden vor der Messung plangeschliffen, während XRD-Pulverproben in einem Achatmörser gemahlen, eingebettet und metallografisch präpariert wurden, um die Reflexintensitäten zu erhöhen. Die Cu-Röntgenröhren waren bei 30 kV und 10 mA bzw. 40 kV und 40 mA im Betrieb. Die Röntgendiffraktogramme wurden in einer Bragg-Brentano-Anordnung mit θ/θ -Geometrie zwischen $2\theta = 10^\circ$ und 145° unter rotierender Φ -Achse mit einer Schrittweite von $2\theta = 0,01^\circ$ und einer akkumulierten Messdauer von 384 s bzw. 576 s pro Schritt aufgenommen. Die Bestimmung der Gitterkonstanten $a_{\{hkl\}}$ mithilfe der Netzebenenschar $\{hkl\}$ erfolgte anhand der Reflexpositionen $2\theta_{\{hkl\}}$ aus den Diffraktogrammen, der Wellenlänge der Cu $K\alpha_1$ -Röntgenstrahlung $\lambda_{CuK\alpha_1} = 1,5406 \text{ \AA}$ und der Bragg'schen Gleichung [48]:

$$a_{\{hkl\}} = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot \left(\frac{\lambda_{CuK\alpha_1}}{\sin\left(\frac{2\theta_{\{hkl\}}}{2}\right)} \right). \quad (10)$$

Die Auswirkung eines fehlerhaft gemessenen Beugungswinkels $2\theta_{\{hkl\}}$ auf die Gitterkonstante $a_{\{hkl\}}$ wurde durch eine Diffraktometerausgleichsfunktion $DAF(2\theta_{\{hkl\}})$ berücksichtigt [49,50]:

$$DAF(2\theta_{\{hkl\}}) = \frac{1}{2} \left(\cot^2 \left(\frac{2\theta_{\{hkl\}}}{2} \right) + \cot \left(\frac{2\theta_{\{hkl\}}}{2} \right) \cdot \cos \left(\frac{2\theta_{\{hkl\}}}{2} \right) \right). \quad (11)$$

Nach der Auftragung von $a_{\{hkl\}}$ über $DAF(2\theta_{\{hkl\}})$ und einer linearen Regression der Messpunkte ist die korrigierte Gitterkonstante a_j am Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Ordinate abzulesen.

Für die lokale Untersuchung der Kristallstruktur mittels Rückstreuungselektronenbeugung (EBSD, engl. Electron Backscatter Diffraction) kamen am Auriga 60 Crossbeam-REM (Beschleunigungsspannung von 20 kV, Arbeitsabstand von 14 mm) eine EDAX DigiView Kamera der AMETEK GmbH und die Software OIM Data Collection (EDAX Inc.) zum Einsatz.

Für TEM-Experimente wurden zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Höhe von 500 μm aus den Gussstäben erodiert. Nach dem mechanischen Dünnen der Proben folgte ein elektrolytischer Polierschritt mithilfe einer Tenupol-5-Elektropolieranlage der Struers GmbH und eines Elektrolyts aus Schwefelsäure und Methanol im Verhältnis 1:4. Hellfeld-Aufnahmen (HF) und TEM-SAD erfolgten an einem CM20 von FEI-Philips Electron Optics und einem JEM-2100 der Firma JEOL Ltd. Die Experimente erfolgten bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV. Für Dunkelfeld-Aufnahmen (DF), STEM-Untersuchungen mit annularem Dunkelfelddetektor (HAADF, engl. High Angle Annular Dark Field) und STEM-EDX-Linienanalysen kam ein Cs-korrigiertes Titan Themis 60-300 von FEI Thermo Fisher Scientific bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV zum Einsatz, das mit einem Vierdetektoren-ChemiSTEM EDX-System ausgestattet ist. Die Bildgebung mittels HAADF fand bei einer Strahlstromstärke von 80 pA und einem Detektionswinkelbereich von 73 bis 350 mrad statt. Für STEM-EDX-Analysen wurde die Strahlstromstärke auf 150 bis 250 pA erhöht.

Die Präparation von Probenspitzen für APT-Untersuchungen erfolgte mithilfe eines fokussierten Ionenstrahls (FIB, engl. Focused Ion Beam) an einem Strata Rasterelektronen- und -ionenmikroskop (Ga-Ionen) von FEI Thermo Fisher Scientific. Details zur Präparation der Probenspitzen sind Ref. [51] zu entnehmen. Für die APT-Untersuchungen kam eine LEAP 4000X HR der Cameca SAS zum Einsatz, welche im gepulsten Spannungsmodus betrieben wurde. Die Spannungspulse wiesen eine Pulsfrequenz von 200 kHz bei einer Pulsamplitude von 20 % der stationären Spannung auf. Die Detektionsrate (= Anteil der Spannungspulse, die zu einem Signal auf dem Detektor führen) lag bei 0,5 bis 1 %. Für die Rekonstruktion und die Analysen der Probenspitzen wurde die Software IVAS 3.6.14 der Cameca SAS verwendet.

3.3 Gusszustand

Wie in Kapitel 2.3 erläutert wurde, ist die Bestimmung der Legierungszusammensetzung nach der schmelzmetallurgischen Herstellung notwendig, da bestimmte Elemente potenziell während des Prozesses verdampfen können. Da die Charakterisierung der Legierungen in dieser Arbeit an mehreren Chargen erfolgte, war die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung für jede Charge nötig. Hierzu wurde zunächst eine Standardprobe für jede Legierung festgelegt, welche nominell eine äquiatomare Zusammensetzung besitzt. Deren Zusammensetzung wurde mittels nasschemischen Aufschlusses und optischer Emissionsspektalanalyse (ICP-OES, engl. Inductive Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy) mithilfe des iCAP 7600 DUO von Thermo Fisher Scientific ermittelt (siehe Tabelle 3). Die Abweichung von der nominellen Zusammensetzung beträgt hierbei maximal 1,1 At.%.

Tabelle 3: Mittels ICP-OES ermittelte Legierungszusammensetzungen der nominell äquiatomaren Standardproben; der Mittelwert und die Standardabweichung wurden jeweils aus drei ICP-OES-Proben bestimmt.

Legierung	x_i / At. %					
	Ta	Nb	Mo	Cr	Ti	Al
MoCrTiAl	-	-	25,0 ± 0,2	25,0 ± 0,1	24,6 ± 0,1	25,5 ± 0,2
NbMoCrTiAl	-	20,1 ± 0,0	19,8 ± 0,0	19,8 ± 0,0	19,8 ± 0,0	20,5 ± 0,1
NbMoTiAl	-	25,2 ± 0,1	24,9 ± 0,1	-	25,1 ± 0,1	24,8 ± 0,2
TaMoCrTiAl	20,1 ± 0,4	-	19,5 ± 0,3	19,8 ± 0,9	20,4 ± 0,7	20,2 ± 0,8

Das Gefüge von ARCCAs weist im Gusszustand ein dendritisches Gefüge mit signifikanten Elementkonzentrationsschwankungen auf [30]. Ein dendritisches Gefüge im Gusszustand wird auch bei allen untersuchten Legierungen des Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al-Systems beobachtet. Abbildung 5a zeigt beispielhaft das Gefüge der Legierung NbMoCrTiAl im Gusszustand. In der BSE-Aufnahme ist das dendritische Gefüge durch die hellen, dendritischen und dunklen, interdendritischen Bereiche zu beobachten. Qualitativ lässt sich feststellen, dass die Elemente mit einer hohen Ordnungszahl bevorzugt in den Dendriten vorliegen, weil diese im BSE-Kontrast hell erscheinen. Neben dem chemischen Kontrast ist zusätzlich ein ECCI-Kontrast zu beobachten. Dieser lässt sich durch aneinander grenzende, interdendritische Bereiche feststellen (Pfeile im vergrößert dargestellten Bildausschnitt von Abbildung 5a).

Zur Ermittlung der Gefügezusammensetzung wurden zunächst EDX-Spektren des Gesamtgefüges aus einer gerasterten Fläche von > 1 mm² gewonnen. Die abgetastete Fläche erfasst sowohl dendritische als auch interdendritische Bereiche und gibt folglich die gemittelte Zu-

sammensetzung wieder. EDX-Punktanalysen ergaben die Zusammensetzungen jeweils im dendritischen und interdendritischen Bereich. Die Zusammensetzungen des gesamten Bildausschnitts und der einzelnen Gefügebereiche sind Tabelle 4 zu entnehmen. Die EDX-Punktanalyse ergibt ebenfalls, dass die Konzentration der höherschmelzenden Elemente (also auch derjenigen mit hoher Ordnungszahl) tendenziell in den dendritischen Bereichen höher ist. Dies zeigt zusätzlich beispielhaft die Intensitätsverteilung der Mo L-Strahlung in der entsprechenden EDX-Karte in Abbildung 5b. Es lässt sich schlussfolgern, dass das Gefüge im Gusszustand nicht homogen ist. Die signifikant unterschiedliche Legierungszusammensetzung in dendritischen und interdendritischen Bereichen führt zu der Fragestellung, ob ein mehrphasiges Gefüge vorliegt oder ob es sich lediglich um Konzentrationsschwankungen in einer einzigen Phase handelt. Eine Analyse der Kristallstruktur soll Aufschluss über den Strukturtyp und die Anzahl der auftretenden Phasen geben.

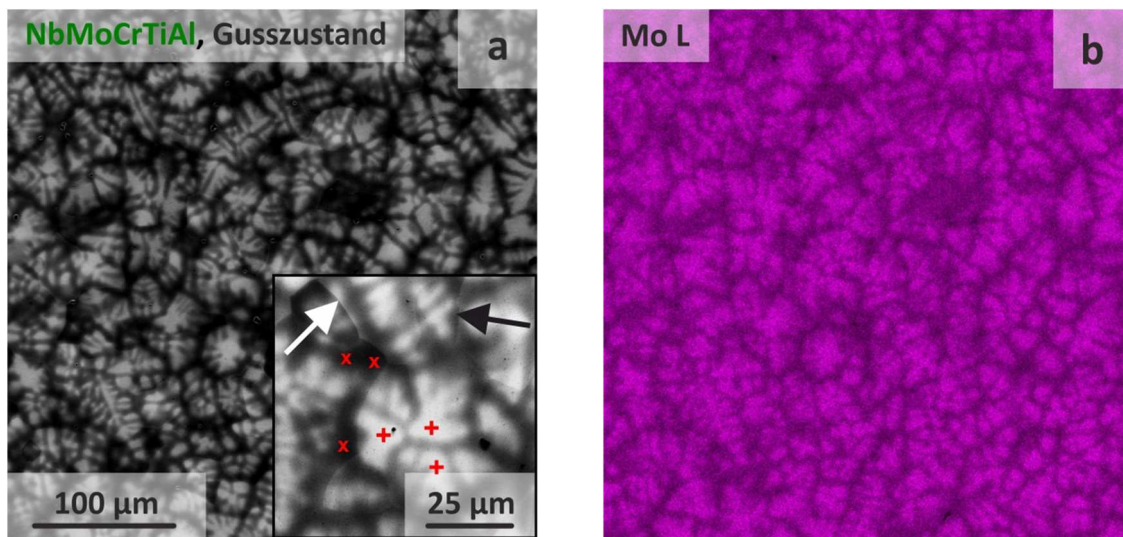


Abbildung 5: REM-Untersuchungen an NbMoCrTiAl im Gusszustand; a) Aufnahme im BSE-Kontrast; Bildeinsatz zeigt einen vergrößerten Bereich des Gefüges. „+“ kennzeichnet die EDX-Analysepunkte im dendritischen, „x“ die Analysepunkte im interdendritischen Bereich. Zusätzlich zum Materialkontrast sind mithilfe des ECCI-Kontrastes Korngrenzen zu erkennen (gekennzeichnet durch Pfeile im vergrößert dargestellten Bildausschnitt). b) EDX-Karte der Mo L-Strahlung des in a) gezeigten Ausschnitts.

Tabelle 4: Legierungszusammensetzung des Gusszustands von NbMoCrTiAl im gesamten Gefüge mittels standardbezogener EDX-Rasteranalyse (gerasterte Fläche > 1 mm²), im dendritischen und interdendritischen Bereich mittels EDX-Punktanalyse; EDX-Analysepunkte sind in Abbildung 5 mit + und x gekennzeichnet; der Mittelwert aus jeweils drei Analysen wurde auf die ICP-OES-Proben standardbezogen; die Standardabweichung der EDX-Analyse beträgt maximal 0,8 At.%.

Bereich	x_i / At.%				
	Nb	Mo	Cr	Ti	Al
Gesamt	20,1	19,8	19,8	19,8	20,5
Dendritisch (x)	22,9	29,5	14,2	17,6	15,8
Interdendritisch (+)	17,5	11,3	26,3	21,7	23,2

Das Pulverröntgendiffraktogramm von NbMoCrTiAl im Gusszustand in Abbildung 6 deutet eine Kristallstruktur vom W-Strukturtyp (Strukturbericht A2, gefüllte Rauten in Abbildung 6) oder CsCl-Strukturtyp (Strukturbericht B2, ungefüllte Rauten) an. Von den Überstrukturreflexen ist jedoch nur der {100}-Reflex zu beobachten. Die Bildung einer Überstruktur wird in Kapitel 3.4.3 im Detail diskutiert.

Mithilfe der Elementkonzentrationen x_i in den dendritischen und interdendritischen Gefügebereichen (siehe Tabelle 4), der Anwendung der Vegard'schen Regel [52]

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^5 x_i r_i \quad (12)$$

und eines Vorgriffs auf die individuellen Atomradien r_i der Legierungselemente i aus Kapitel 4.6.1 ($r_{\text{Nb}} = 1,4297 \text{ \AA}$, $r_{\text{Mo}} = 1,3627 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cr}} = 1,2488 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ti}} = 1,4474 \text{ \AA}$, $r_{\text{Al}} = 1,3172 \text{ \AA}$) lassen sich die Gitterkonstanten und die Reflexpositionen des dendritischen (a_d) und interdendritischen (a_{id}) Bereichs von NbMoCrTiAl abschätzen. Diese sind in Abbildung 6b hervorgehoben. Der Glanzwinkel des Maximums des {110}-Reflexes befindet sich zwischen den beiden abgeschätzten Reflexpositionen und ist somit vermutlich durch die Superpositionen zweier Maxima der beiden Gefügebereiche erklärbar. Es handelt sich trotzdem um eine einzige Phase, die Variationen sowohl in der Zusammensetzung als auch in den Gitterkonstanten aufweist.

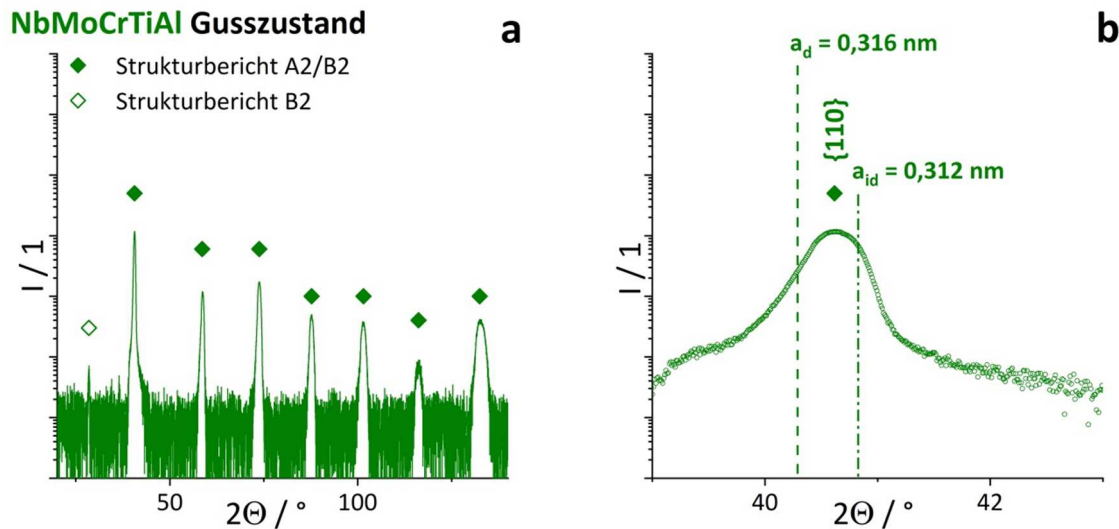


Abbildung 6: XRD-Analyse von NbMoCrTiAl im Gusszustand; a) $2\theta = 20^\circ - 140^\circ$ zeigt eine relevante Anzahl an Reflexen der Kristallstruktur; b) $2\theta = 39^\circ - 43^\circ$ hebt den $\{110\}$ -Reflex der A2/B2-Kristallstruktur hervor; gestrichelte Linie markiert die Reflexposition der abgeschätzten Gitterkonstante des dendritischen Bereichs a_d , Strich-Punkt-Linie die des interdendritischen Bereichs a_{id} . Die Intensität I ist logarithmisch aufgetragen.

3.4 Homogenisierter Zustand

3.4.1 Prozess

Die Homogenisierung erfolgte an aus den Gussproben entnommenen Scheiben mit einer Höhe von mindestens 3 mm. Diese fand in einem HTRH Rohrofen der Firma Carbolite Gero GmbH unter Ar-Atmosphäre statt. Für die Homogenisierung wurde das Arbeitsrohr durch Pump- und Ar-Spülvorgänge in die gewünschte Atmosphäre versetzt. Die Homogenisierungstemperaturen betragen zwischen 1200°C und 1500°C bei einer Haltezeit von 20 h und einer Heiz- und Kühlrate von maximal 250 K/h.

Die Qualität der Schutzgasatmosphäre während der Homogenisierung lässt sich indirekt über die Sauerstoffkonzentrationen der Legierungen vor und nach dem Prozessschritt abschätzen. Die Sauerstoffkonzentration der vier Referenzlegierungen im Gusszustand und im homogenisierten Zustand (siehe Tabelle 5) wurde mittels Heißgasextraktion an einem kalibrierten TC500 der Leco Instrumente GmbH ermittelt. Der Mittelwert und die Standardabweichung der Sauerstoffkonzentrationen errechnen sich aus Messungen desselben Zustands unterschiedlicher Chargen. Die chargenübergreifenden Sauerstoffkonzentrationen der einzelnen Zustände weisen hohe Standardabweichungen auf. Wurde hingegen lediglich eine Charge untersucht (Mittelwert und Standardabweichung aus drei Messungen desselben Zu-

stands und derselben Charge; gekennzeichnet mit „*“), ist die Standardabweichung vergleichsweise gering. Es kann also geschlussfolgert werden, dass die Sauerstoffkonzentrationen in den Reinmetallen unterschiedlicher Chargen sich stark voneinander unterscheiden.

Tabelle 5: Chargenübergreifende Sauerstoffkonzentrationen $x_{O,j}$ in den Referenzlegierungen im Gusszustand und im homogenisierten Zustand. Der Mittelwert und die Standardabweichung wurden aus den Mittelwerten der einzelnen Chargen der entsprechenden Legierung j ermittelt. Bei den mit „*“ gekennzeichneten Zuständen wurde lediglich eine Charge untersucht.

Legierung	$x_{O,j}$ / Ma.ppm	
	Gusszustand	Homogenisierter Zustand
MoCrTiAl	250 ± 77	440 ± 6*
NbMoCrTiAl	107 ± 83	73 ± 38*
NbMoTiAl	79 ± 64	193 ± 148
TaMoCrTiAl	38 ± 4*	89 ± 8*

3.4.2 Gefügebestandteile

Die Gefügebestandteile in den Referenzlegierungen wurden mittels kombinierten BSE-, EDX-, XRD- und EBSD-Untersuchungen ermittelt. Das Vorgehen bei der Charakterisierung wird beispielhaft an einem homogenisierten Zustand von NbMoCrTiAl (1200 °C, 20 h) veranschaulicht. Die BSE-Aufnahme aus Abbildung 7a zeigt neben der Hauptphase, welche ECCI-Kontrast aufweist, zwei weitere Phasen, die mit weißen und schwarzen Pfeilen gekennzeichnet sind. Die Zusammensetzungen der Sekundärphasen wurden durch EDX-Punktanalysen an den in Abbildung 7b markierten Stellen ermittelt und sind in Tabelle 6 aufgeführt. Während die im BSE-Kontrast dunkel erscheinende Phase nur an den Korngrenzen vorliegt, bildet sich die helle Phase auch im Korninneren der Hauptphase. Poren sind sowohl an den Korngrenzen als auch im Korninneren zu beobachten. Diese wurden durch Vergleich mit Sekundärelektronenaufnahmen (hier nicht gezeigt) von dunkel erscheinenden Sekundärphasen abgegrenzt. Eine Diskussion der Porosität erfolgt im Verlauf des Kapitels.

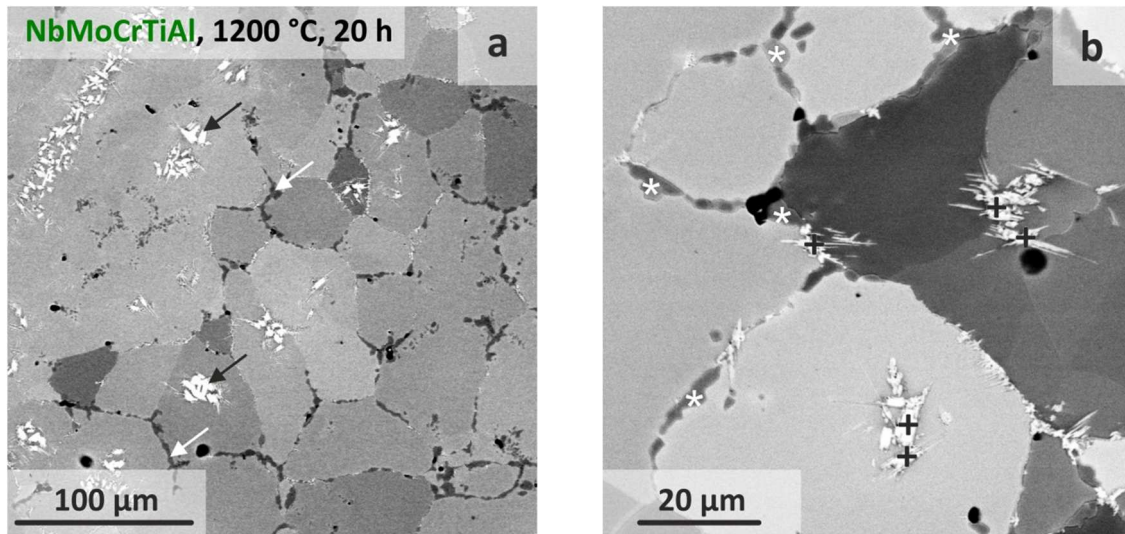


Abbildung 7: REM/BSE-Aufnahmen von NbMoCrTiAl im homogenisierten Zustand (1200 °C, 20 h). a) Übersichtsaufnahme weist auf drei Phasen hin; b) Aufnahme bei höherer Vergrößerung; „*“ markiert die Punkte für die Analyse der dunkel erscheinenden Phase, „+“ die für die hell erscheinende Phase.

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung der drei durch REM identifizierten Phasen von NbMoCrTiAl im homogenisierten Zustand (1200 °C, 20 h). Die EDX-Analyse der Hauptphase erfolgte an Bereichen, die weder die helle noch die dunkle Phase an der Probenoberfläche enthalten.

Bereich	x_i / At.%				
	Nb	Mo	Cr	Ti	Al
Hauptphase	20,0 ± 0,3	20,5 ± 0,2	18,9 ± 0,2	20,3 ± 0,4	20,3 ± 0,2
Dunkle Phase (*)	25,0 ± 0,4	5,9 ± 0,9	39,6 ± 0,9	9,7 ± 0,6	19,8 ± 0,2
Helle Phase (+)	25,3 ± 1,4	23,8 ± 2,4	14,9 ± 3,4	14,9 ± 0,7	21,1 ± 0,5

Die lokalen Untersuchungen der Kristallstruktur mittels EBSD ergibt, dass die Hauptphase vom W- (Strukturbericht A2), die helle Phase vom Cr₃Si- (Strukturbericht A15) und die dunkle Phase vom Mg₂Zn-Strukturtyp (Strukturbericht C14) ist. Die Pole in den Beugungsbildern der einzelnen Phasen in Abbildung 8 sind entsprechend indiziert.

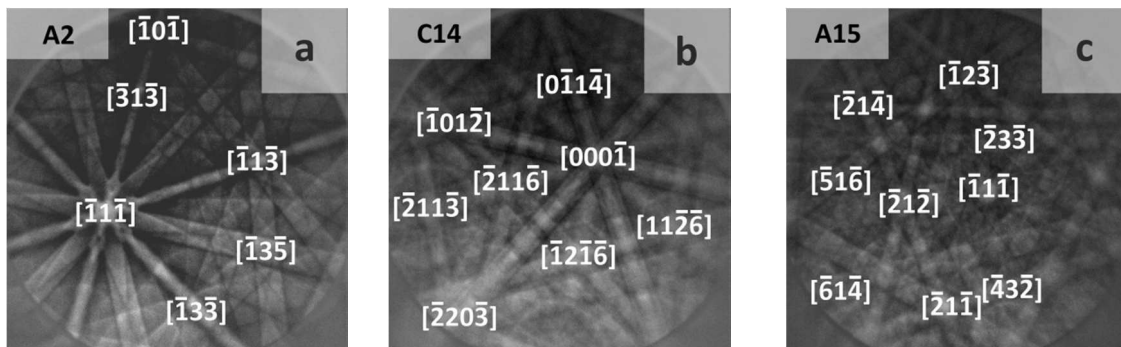


Abbildung 8: EBSD-Beugungsmuster der drei beobachteten Phasen mit indizierten Polen. a) Hauptphase, b) im BSE-Kontrast dunkel erscheinende Sekundärphase, c) im BSE-Kontrast hell erscheinende Phase.

Die Betrachtung der Legierungszusammensetzung (Tabelle 6) und der Kristallstruktur (Abbildung 8) lässt auf den Typ der Phasen schließen. Demnach handelt es sich bei den im BSE-Kontrast dunkel erscheinenden Gefügebereichen um eine von der hexagonalen Laves-Phase Cr_2Nb [53] abgeleitete Phase. Die hell erscheinenden Bereiche lassen sich einer von $\text{Al}(\text{Mo},\text{Nb})_3$ [54] abgeleiteten Phase zuordnen. EDX deutet an, dass diese intermetallischen Phasen die verbleibenden Legierungselemente zu einem gewissen Anteil lösen. Die mögliche Gitterplatzbelegung der Legierungselemente wird am Beispiel von der von Cr_2Nb abgeleiteten Phase unter Verwendung der Literatur über die entsprechenden binären Systeme diskutiert. Ti und Nb sind bis Raumtemperatur vollständig ineinander löslich [55], während Cr und Ti Laves-Phasen mit hexagonalem Kristallsystem bilden (Strukturbericht C14 und C36 [56]). Ti belegt folglich wahrscheinlich Nb-Gitterplätze. Bei der Homogenisierungstemperatur von 1200 °C liegt die Löslichkeit von Al in Nb bei < 10 At.% [57], während die maximale Löslichkeit von Al in Cr ca. 45 At.% beträgt [58]. Al belegt somit vermutlich Cr-Gitterplätze. Mo zeigt bei 1200 °C sowohl in Nb als auch in Cr vollständige Löslichkeit [59,60]. Eine Abschätzung der Gitterplatzbelegung ist über die Diskussion der binären Systeme für dieses Legierungselement nicht möglich. Das Verhältnis der Gitterplätze Cr:Nb beträgt laut EDX-Zusammensetzung zwischen 65,3 At.:%:34,7 At.:% (Mo belegt vollständig Cr-Gitterplätze in $(\text{Cr},\text{Al},\text{Mo})_2(\text{Nb},\text{Ti})$) und 59,4 At.:%:40,6 At.:% (Mo belegt ausschließlich Nb-Plätze in $(\text{Cr},\text{Al})_2(\text{Nb},\text{Ti},\text{Mo})$). Eine Abweichung vom erwarteten Verhältnis 2:1 kann zustande kommen, wenn mittels EDX neben der zu untersuchenden Phase auch die Hauptphase im Sondenvolumen vorliegt.

Die Reflexe der verschiedenen, vorliegenden Phasen sind bei ausreichendem Volumengehalt auch global mittels XRD detektierbar (siehe Abbildung 9). Neben den indizierten Reflexen, die der A2-, C14- bzw. A15-Phase zuzuordnen sind, ist im Diffraktogramm ein weiterer Reflex zu beobachten (Bildeinsatz in Abbildung 9), welcher nicht auf eine der lokal identifizierten Phasen zurückzuführen ist. Es könnte sich hierbei um eine Phase handeln, die sich von

der kubischen, intermetallischen Phase $(Al,Cr)_3Ti$ [61] ableitet. Diese wurde in anderen Legierungen (MoCrTiAl, 1200 °C, 20 h) auch lokal mittels EBSD nachgewiesen.

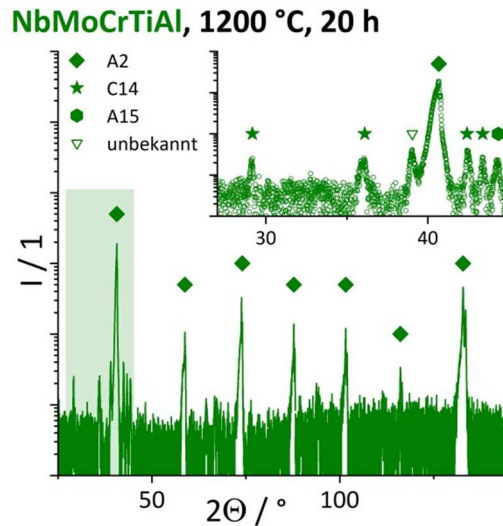


Abbildung 9: Röntgendiffraktogramm von NbMoCrTiAl im homogenisierten Zustand (1200 °C, 20 h). Die Reflexe der beobachtbaren Phasen sind indiziert. Der Glanzwinkelbereich von 27° bis 45° ist vergrößert dargestellt, um die Reflexe hervorzuheben.

Im homogenisierten Zustand sind Poren in den Proben aller Referenzlegierungen zu erkennen. Durch die unterschiedliche Diffusivität in den dendritischen und interdendritischen Gefügebereichen des Gusszustandes könnte während des Homogenisierungsprozesses ein einseitiger Diffusionsstrom entstehen. Dann könnte es sich bei den beobachteten Poren um Kirkendallporosität handeln [62]. Die nicht-äquiatomare Legierung MoCrTiAl_{0,25} wurde zur Untersuchung der Porosität ausgewählt, da sich in dieser Legierung bei einer Wärmebehandlungstemperatur von 1200 °C weder Ausscheidungen bilden noch die Dendriten aufgelöst werden. Bei dieser Legierung kann also nicht von „Homogenisierung“ die Rede sein, da die Konzentrationsunterschiede des dendritischen Gefüges offensichtlich auch nach der Wärmebehandlung bestehen. Jedoch kann dadurch ermittelt werden, in welchen Gefügebereichen sich die beobachteten Poren bilden. Das Gefüge im wärmebehandelten Zustand in Abbildung 10 zeigt, dass die Poren ausschließlich im interdendritischen Bereich des Gefüges vorliegen. Diese Beobachtung legt nahe, dass die Ursache der Porosität in einem höheren Diffusionsstrom der Legierungselemente aus dem interdendritischen Bereich liegt. Die Porenmorphologie und -größe hängt bei dieser spezifischen Legierung vom Dendritenarmabstand und der Länge der Dendritenarme ab. Diese bestimmen die Grenzen, in denen sich die Poren bilden können. Da die Dendritenarmlänge signifikant größer als der Dendritenarmab-

stand ist, bilden sich in $\text{MoCrTiAl}_{0,25}$ teilweise Poren mit einem Aspektverhältnis > 1 . Dabei ist das Aspektverhältnis als das Verhältnis des Porendurchmessers entlang des Dendritenarms zum Porendurchmesser zwischen zwei Dendritenarmen definiert. Eine gleichmäßige Verteilung der Elemente im Gefüge als Folge der Homogenisierung in den Referenzlegierungen führt dazu, dass sich die Poren einformen und vergrößern. Ein bevorzugter Diffusionsstrom ist dann nicht mehr vorhanden.

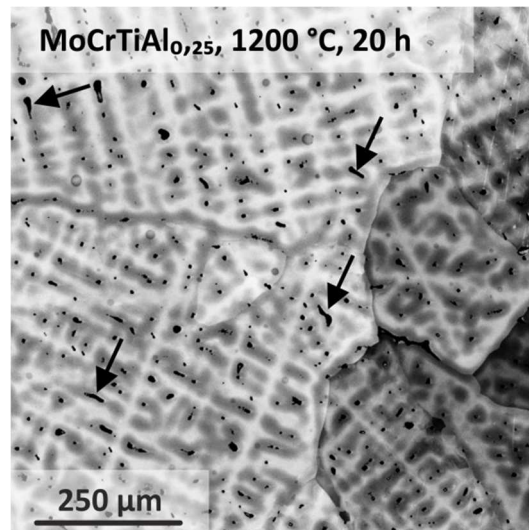


Abbildung 10: BSE-Aufnahme: Durch die Homogenisierung entstehende Kirkendallporosität, beispielhaft untersucht an $\text{MoCrTiAl}_{0,25}$ (1200 °C , 20 h). Poren, die ein Aspektverhältnis besitzen, das signifikant von 1 abweicht, sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

3.4.3 Homogenität

Für jede der Referenzlegierungen wurden experimentell Homogenisierungstemperaturen ermittelt, die die Bildung von Sekundärphasen nahezu komplett unterdrücken und bei der sich trotzdem das dendritische Gefüge des Gusszustandes auflöst. In diesem Kapitel findet eine Bewertung der Homogenität mithilfe einer längenskalenübergreifenden Charakterisierung mittels geeigneter Methoden statt. Die Bewertung der Homogenität wird genutzt, um die Einflüsse des Gefüges auf die mechanischen Eigenschaften in Kapitel 4 zu diskutieren. Das Gefüge im Längenskalenbereich zwischen 1 und $1000\text{ }\mu\text{m}$ mittels BSE-Aufnahmen und EDX-Karten ist in Abbildung 11 dargestellt. Das Gefüge der vier Referenzlegierungen weist eine Hauptphase auf, deren Körner im ECCI-Kontrast sichtbar sind. Die Sekundärphasen im Gefüge von NbMoCrTiAl , NbMoTiAl und TaMoCrTiAl liegen ausschließlich an den Korngrenzen vor (Pfeile in Abbildung 11) und besitzen einen Volumenanteil von $(0,2 \pm 0,2)$, $(0,7 \pm 0,3)$

und $(0,4 \pm 0,1)$ Vol.%. Es handelt sich um Varianten der C14-Phasen Cr_2Nb (NbMoCrTiAl) und Cr_2Ta ([63], TaMoCrTiAl) sowie der A15-Phase $\text{Al}(\text{Mo,Nb})_3$ (NbMoCrTiAl und NbMoTiAl). Außer den bereits diskutierten Kirkendallporen weist das Gefüge auf der betrachteten Längenskala keine weiteren chemischen Inhomogenitäten auf.

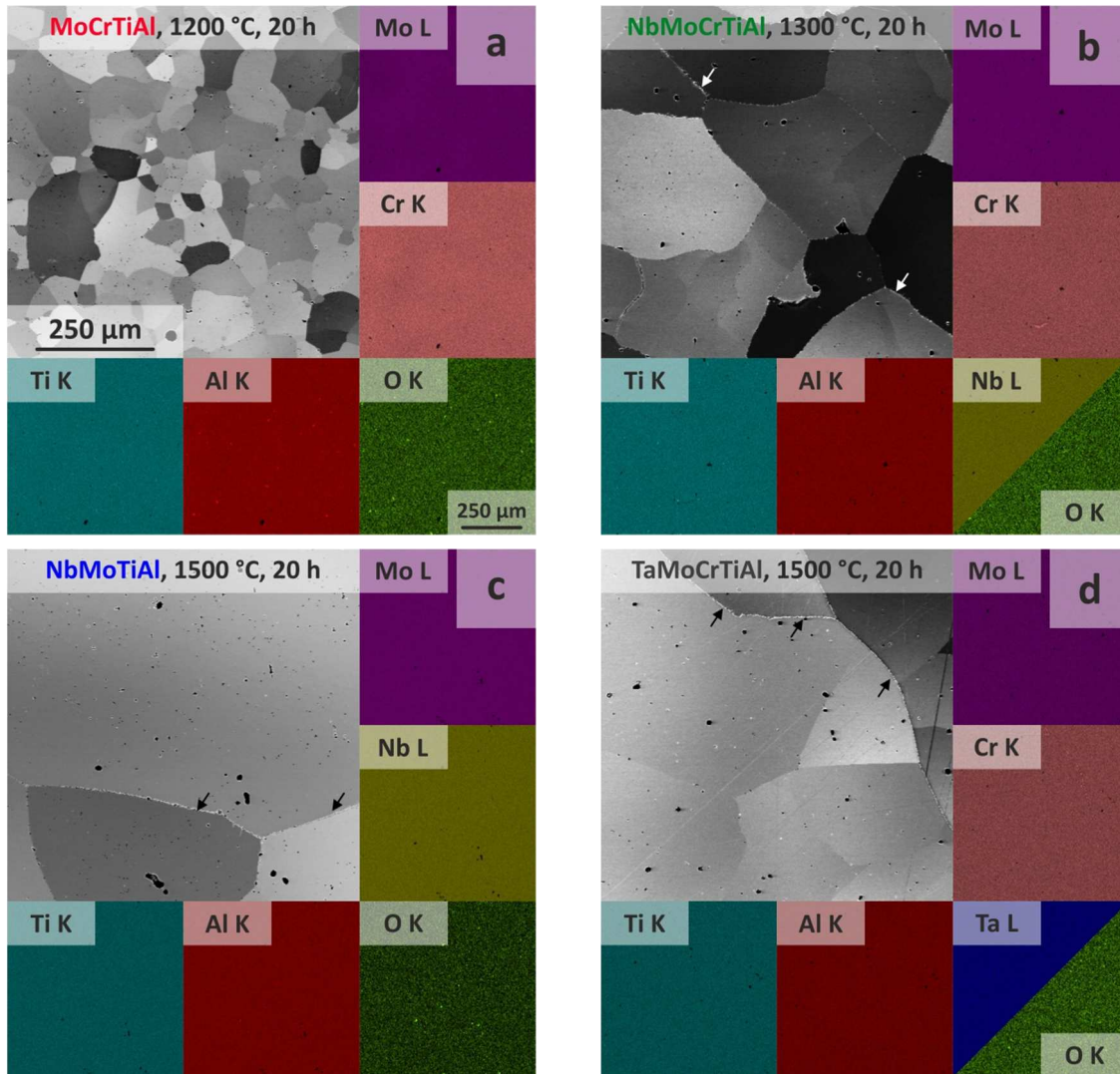


Abbildung 11: BSE-Aufnahmen der Referenzlegierungen im homogenisierten Zustand (Homogenisierungsparameter sind den Abbildungen zu entnehmen) und EDX-Karten der Legierungselemente desselben Gefügeausschnitts: a) MoCrTiAl, b) NbMoCrTiAl, c) NbMoTiAl und d) TaMoCrTiAl. Die Vergrößerungen der Gefügebildungen und EDX-Karten sind jeweils gleich. Die Pfeile heben die intermetallischen Sekundärphasen hervor.

Zur Bewertung der Homogenität im Längenskalenbereich von 10 bis 300 nm, die beispielhaft an MoCrTiAl (1200 °C, 20 h) präsentiert wird, wurden APT-Probenspitzen im jeweiligen Abstand von etwa 3 µm zueinander aus einem mit FIB entnommenen Balken der Länge 30 µm präpariert (siehe Abbildung 12, oben). Die mittleren Elementkonzentrationen \bar{x}_i der fünf untersuchten Spitzen für die Elemente i wurden ermittelt: die Probenspitzen aus den Bereichen „I“ bis „IV“ befinden sich im selben Korn, während die Spitze aus Bereich „V“ aus dem benachbarten Korn stammt. Die Konzentrationsabweichung der jeweiligen Elemente beträgt maximal 0,4 At.% (Abbildung 12, unten).

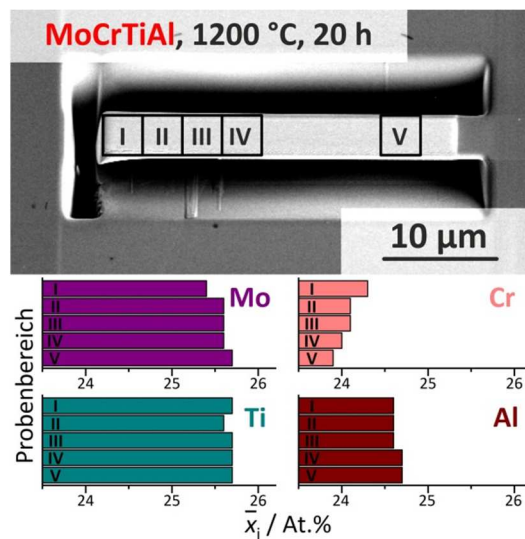


Abbildung 12: REM-Aufnahme des Probenbalkens von MoCrTiAl (1200 °C, 20 h) aus dem die Probenspitzen für APT entnommen wurden. Die Probenbereiche der fünf Spitzen sind mit „I“ bis „V“ gekennzeichnet. Das untersuchte Volumen, aus der die mittleren Konzentrationen \bar{x}_i der Elemente i bestimmt wurden, beträgt zwischen $0,43 \cdot 10^6$ (Probenspitze „I“; entspricht $1,11 \cdot 10^7$ Atomen) und $2,11 \cdot 10^6$ nm³ (Probenspitze „III“; entspricht $5,88 \cdot 10^7$ Atomen).

Die Rekonstruktion der Probenspitze „IV“ von MoCrTiAl (1200 °C, 20 h) in Abbildung 13a zeigt qualitativ keine Anzeichen für Segregation oder Ausscheidungen. Um die Homogenität auf atomarer Ebene zu quantifizieren, wurde die Elementverteilung in Probenspitze „IV“ im Detail untersucht. Hierfür wurde ein zylindrisches Probenvolumen mit einem Durchmesser von 50 nm und einer Höhe von 100 nm bzw. 200 nm definiert (siehe hervorgehobenes Volumen in der Mo-Karte in Abbildung 13a). Dieses Volumen wurde in N gleich große, zylindrische Teilvolumina aufgeteilt, welche jeweils $n_b = 100$ Atome beinhalten. Bei einem ideal homogenen Mischkristall ist eine Binomialverteilung $f_i(n)$ der Legierungselemente i zu erwarten [64]:

$$f_i(n) = N \cdot \frac{n_b!}{n! \cdot (n_b - n)!} \cdot \bar{x}_i^n \cdot (1 - \bar{x}_i)^{n_b - n}. \quad (13)$$

Aus $f_i(n)$ und der experimentell ermittelten Konzentrationsverteilung im untersuchten Probenvolumen $e_i(n)$ lässt sich die quadratische, normierte Abweichung χ_i^2 der Legierungselemente i von $e_i(n)$ und $f_i(n)$ bestimmen:

$$\chi_i^2 = \sum_{n=0}^{n_b} \frac{(e_i(n) - f_i(n))^2}{f_i(n)}. \quad (14)$$

Der Wert χ_i^2 ist von der Anzahl der betrachteten Teilvolumina N abhängig. Da sich die rekonstruierten Probenspitzen jedoch meist in ihrer Größe unterscheiden und auch die untersuchten Volumina in den Spitzen „I“ bis „V“ im vorliegenden Fall unterschiedlich groß sind, erfolgt schließlich die Bestimmung eines von der Gesamtzahl der betrachteten Atome unabhängigen Korrelationsfaktors $\mu_{\text{Korr},i}$ [64]:

$$\mu_{\text{Korr},i} = \sqrt{\frac{\chi_i^2}{N + \chi_i^2}}. \quad (15)$$

Der Parameter $\mu_{\text{Korr},i}$ strebt gegen null, wenn die Elemente ungeordnet im untersuchten Probenvolumen vorliegen und erreicht maximal eins, wenn das betrachtete Legierungselement nur Nachbaratome von derselben Spezies besitzt [64]. $\mu_{\text{Korr},i}$ liegt für MoCrTiAl (1200 °C, 20 h) zwischen $\mu_{\text{Korr},\text{Al}} = 0,0337$ und $\mu_{\text{Korr},\text{Cr}} = 0,0926$ (siehe Tabelle 7). Der Parameter $\mu_{\text{Korr},i}$ wurde bereits zur Bewertung der Homogenität in anderen CCAs genutzt [65–69]. Für NbTaTiV im homogenisierten Zustand wurden Werte zwischen $\mu_{\text{Korr},\text{Nb}} = 0,0375$ und $\mu_{\text{Korr},\text{Ta}} = 0,1328$ festgestellt [67], für CoCrFeMnNi liegen sie zwischen $\mu_{\text{Korr},\text{Ni}} = 0,0344$ und $\mu_{\text{Korr},\text{Co}} = 0,0452$ [69]. In beiden Fällen wurde aus den erhaltenen $\mu_{\text{Korr},i}$ geschlossen, dass eine regellose Verteilung der Atome vorliegt. Weitere experimentelle Details waren nicht gegeben und eine weiterführende Diskussion des Korrelationsfaktors fand ebenfalls nicht statt. Nach Ref. [64] könnte der Wert $\mu_{\text{Korr},i}$ von der Orientierung des Probenvolumens in der Probenspitze abhängen, in der das betrachtete Volumen segmentiert wird. Diesem Aspekt wurde Rechnung getragen, indem die untersuchten Probenvolumina in den Spitzen „I“ bis „V“ alle dieselbe Orientierung (z-Achse des Zylinders ist gleich der z-Achse der Probenspitze) besitzen und entlang der z-Achse segmentiert wurden. Eine sinkende Detektoreffizienz, welche bei der genutzten Atomsonde bei 36 % liegt, führt zu kleineren $\mu_{\text{Korr},i}$ -Werten, da Agglomerationen von Atomen derselben Spezies weniger kritisch detektiert werden, als sie in Wirklichkeit sind. Hierdurch könnte die Homogenität im Probenvolumen als besser bewertet werden, als sie tatsächlich ist. Bei den in Ref. [64] simulierten

Agglomerationszuständen handelt es sich um binäre Systeme, bei denen die Fremdatomkonzentration max. 5,0 At.% beträgt. Die Matrix besteht aus einer einzigen Spezies. CCAs sind im homogenisierten Zustand konzentrierte Lösungen mit mehreren Komponenten. Ein Vergleich zwischen $\mu_{\text{Korr},i}$ -Werten sollte eher nur zwischen CCAs derselben Anzahl an Komponenten und derselben Konzentration des betrachteten Legierungselements stattfinden. Es kann also geschlussfolgert werden, dass die Homogenität von MoCrTiAl (1200 °C, 20 h) und NbTaTiV (1200 °C, 72 h) [67] vergleichbar ist.

Es ist schließlich zu beachten, dass die kleinste betrachtete Einheit ein Teilvolumen von $n_b = 100$ Atomen ist. Dies entspricht bei der vorliegenden Detektoreffizienz ca. 140 Elementarzellen. Folglich kann kristallografische Ordnung, welche sich auf der Größenskala einer einzigen Einheitszelle abspielt, von μ_i nicht abgebildet werden. Die vorliegende Detektoreffizienz < 100 % ist auch der Grund, wieso die exakten Gitterplatzbelegungen der einzelnen Elemente nicht abgebildet werden können.

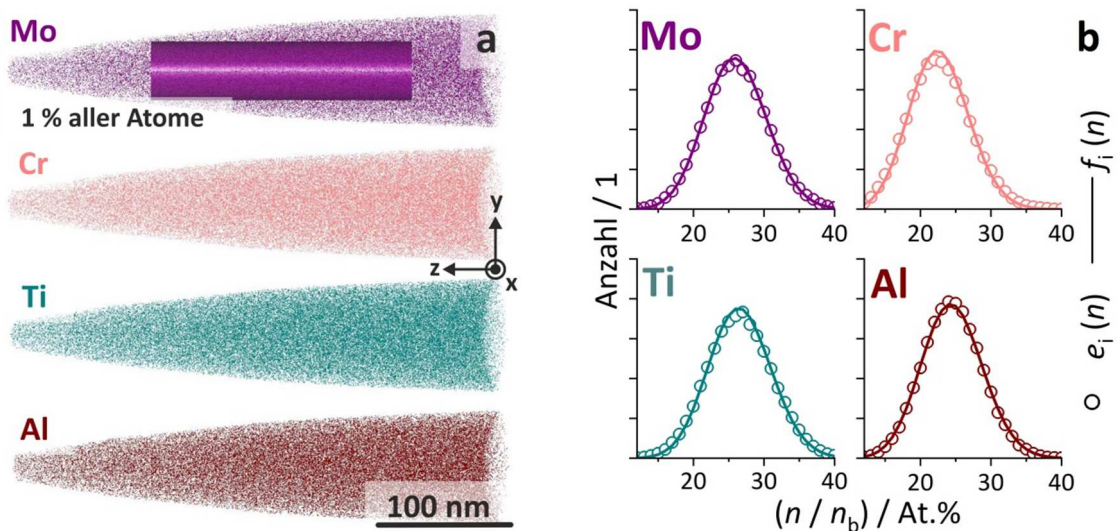


Abbildung 13: a) Rekonstruktion der Probenspitze „IV“ von MoCrTiAl (1200 °C, 20 h). Zylin­drisches Volumen zur Quantifizierung der Elementverteilung ist in der Mo-Karte hervorgehoben; b) Vergleich von experimentell bestimmter Elementkonzentrationsverteilung $e_i(n_i/n_{b,i})$ und der theoretischen Binomialverteilung $f_i(n_i/n_{b,i})$ der Elementkonzentrationen innerhalb einer Volumeneinheit $(n_i/n_{b,i})$.

Tabelle 7: Mittelwert und Standardabweichung des probenvolumenunabhängigen Korrelationsfaktors $\mu_{\text{Korr},i}$, der für die Elemente i der Legierung MoCrTiAl (1200 °C, 20 h), aus den Probenspitzen „I“ bis „V“ (siehe Abbildung 12) ermittelt wurde.

i	Mo	Cr	Ti	Al
$\mu_{\text{Korr},i} / 10^{-2}$	$5,48 \pm 1,30$	$9,26 \pm 1,31$	$5,49 \pm 0,43$	$3,37 \pm 0,99$

3.4.4 Kristallstruktur und kristallografische Ordnung

Das Vorliegen von kristallografischer Ordnung könnte sich auf die mechanischen Eigenschaften der Legierungen aus dem System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al auswirken. Aus diesem Grund erfolgt in diesem Kapitel eine detaillierte Kristallstrukturcharakterisierung der Referenzlegierungen im homogenisierten Zustand. Es wurden nicht alle Experimente an jeder Referenzlegierung durchgeführt. Jedoch werden die Ergebnisse, die an einzelnen Legierungen erzielt wurden, auf alle Referenzlegierungen übertragen.

Abbildung 14a zeigt die Pulver-Röntgendiffraktogramme der Referenzlegierungen. Die Reflexe im Diffraktogramm von MoCrTiAl sind einer Kristallstruktur vom W-Strukturtyp (Strukturbericht A2) zuzuordnen. NbMoCrTiAl und NbMoTiAl weisen einen einzigen Überstrukturreflex, den {100}-Reflex der Kristallstruktur vom CsCl-Strukturtyp (Strukturbericht B2) auf, wie beispielhaft für NbMoCrTiAl hervorgehoben wird (Abbildung 14b). Die weiteren B2-Überstrukturreflexe der Netzebenen {111}, {210}, {300}, {221} {311} und {320} weisen geringere Intensitäten als der {100}-Reflex auf, weil die entsprechenden Strukturformfaktoren $|F_{\{hkl\}}|$ der verbleibenden Netzebenen ebenfalls geringer sind als die der {100}-Netzebene. Die Überstrukturreflexe verschwinden daher wahrscheinlich im Untergrundsignal der Diffraktogramme. Das Diffraktogramm von TaMoCrTiAl (1500 °C, 20 h) weist alle im Glanzwinkelbereich vorhandenen Überstrukturreflexe auf, die der Kristallstruktur vom CsCl-Strukturtyp zugewiesen werden können inklusive deutlich erkennbarer Reflexintensitäten. Weitere Reflexe sind nicht zu erkennen. Folglich ist der Volumengehalt der mittels REM nachgewiesenen ungeordneten Phasen zu gering, um sie mittels XRD zu identifizieren.

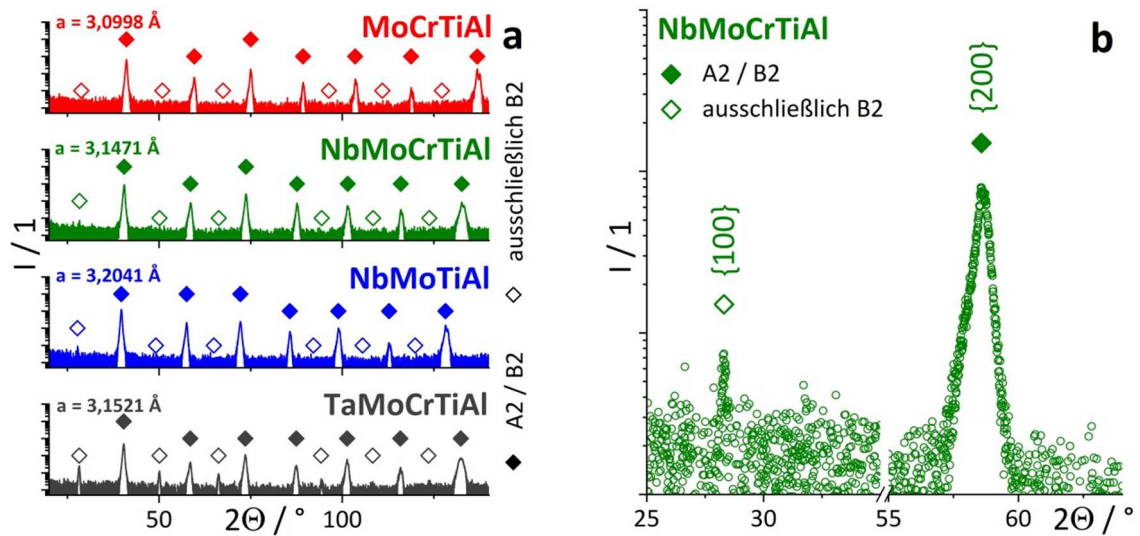


Abbildung 14: a) Röntgendiffraktogramme der Referenzlegierungen im homogenisierten Zustand. Gefüllte Rauten symbolisieren Glanzwinkel der A2-Reflexe, während offene Rauten B2-Reflexposition markieren. b) Vergrößerte Darstellung des {100}- und {200}-Reflexes im Diffraktogramm von NbMoCrTiAl zur Hervorhebung des Überstrukturefflexes.

Die kristallografische Ordnung vom B2-Strukturtyp bei der Referenzlegierung TaMoCrTiAl (1500 °C, 20 h) ist durch das Vorhandensein aller Überstrukturefflexe im Diffraktogramm ersichtlich. Im Folgenden wird diskutiert, ob durch das teilweise bzw. vollständige Fehlen der Überstrukturefflexe in MoCrTiAl, NbMoCrTiAl und NbMoTiAl auf die Kristallstruktur geschlossen werden kann. Im Vergleich zur A2-Kristallstruktur besitzt die B2-Kristallstruktur eine Symmetriebrechung. Dies bedeutet für den Fall der B2-Struktur, dass die Gitterplatzbelegungswahrscheinlichkeit der Eck- und Zentrumsatome in der kubischen Einheitszelle sich unterscheiden. Aus diesem Grund werden beim B2-Strukturtyp die beiden Wyckoffpositionen $1a$ (entsprechend den Eckatomen in einer A2-Einheitszelle) und $1b$ (entsprechend den Mittenatomen in einer A2-Einheitszelle) unterschieden. Die Reflexintensitäten im Röntgendiffraktogramm hängen vom Strukturfaktor der jeweiligen Netzebene $|F_{\{hkl\}}|$ ab [48]. Bei äquiatomaren, binären Systemen, in denen eine Ordnung vom B2-Strukturtyp auftritt, ist ersichtlich, dass beide Elemente an der Ordnung teilnehmen müssen. Bei vollständiger Ordnung befinden sich Atome des einen Elements auf dem ersten Gitterplatz mit der Wyckoffposition $1a$. Atome des zweiten Elements befinden sich auf dem zweiten, kristallografisch nicht-äquivalenten Gitterplatz mit der Wyckoffbezeichnung $1b$. Abweichungen von einer vollständig geordneten Kristallstruktur in binären Systemen sind nur dann möglich, wenn Substitutions- oder Tripeldefekte auftreten oder sich konstitutionelle Leerstellen bilden, wie z. B. in B2-NiAl [70].

Werden mehrkomponentige, homogene Legierungen betrachtet, entstehen folgende Fragestellungen:

- Welche Elemente nehmen bevorzugt einen der beiden Gitterplätze $1a$ oder $1b$ ein, d. h. nehmen an der Ordnung teil?
- Wie stark weichen ihre Gitterplatzbelegungswahrscheinlichkeiten von der mittleren Gitterplatzbelegungswahrscheinlichkeit eines ungeordneten Mischkristalls ab?
- Welche Elemente belegen dieselben Gitterplätze?
- Wie wird das Ausmaß der Ordnung quantifiziert und wie hoch ist es?

Wenn die ersten drei Fragen beantwortet werden, kann auf den Strukturfaktor geschlossen werden, welcher bei mehrkomponentigen Systemen auf der überlagerten Elektronendichteverteilung mehrerer Elemente beruht. Die ersten beiden Fragestellungen sind experimentell mittels der bereits gezeigten APT-Analysen (Kapitel 3.4.3) nicht zu beantworten, da Segmente von 100 Atomen betrachtet werden. Ordnungsvorgänge auf der Größenskala einer Elementarzelle werden somit nicht abgebildet. Zur Diskussion der Variation des Strukturfaktors $|F_{\{hkl\}}|$ bei unterschiedlichen Ordnungskonfigurationen wurden Überstrukturen vom B2-Strukturtyp mit unterschiedlicher Gitterplatzbelegung SOF_i der Elemente i (engl. Site Occupation Factor) angenommen und deren Strukturfaktoren mithilfe der Software PowderCell 2.4 (Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM), Berlin) ermittelt.

In mehrkomponentigen Systemen müssen nicht alle Elemente an der kristallografischen Ordnung teilnehmen. Zur Beschreibung des Ausmaßes der Ordnung einer Überstruktur vom B2-Strukturtyp in äquiatomaren, mehrkomponentigen Systemen mit n Legierungselementen wird ein Ordnungsparameter m vorgeschlagen:

$$m(SOF_i) = \begin{cases} \sum_{i=1}^n \left| SOF_i - \frac{1}{n} \right|, & n \text{ gerade} \\ \frac{n}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n \left| SOF_i - \frac{1}{n} \right|, & n \text{ ungerade} \end{cases} \quad (16)$$

Für m muss eine Fallunterscheidung für Legierungen mit einer geraden und ungeraden Anzahl an Legierungselementen getroffen werden, weil sich der maximale Grad der Ordnung in beiden Fällen unterscheidet. Die möglichen Konfigurationen für $m = 1$ für eine gerade und ungerade Anzahl an Legierungselementen ist in Abbildung 15 beispielhaft für die äquiatomaren, vier- und fünfkomponentigen Legierungen MoCrTiAl und NbMoCrTiAl dargestellt, wenn diese vollständig in einer Kristallstruktur vom B2-Strukturtyp vorlägen. Für eine gerade Anzahl an Legierungselementen wird die maximale Ordnung erreicht, wenn sich die Hälfte aller Legierungselemente auf der Position $1a$ und die anderen Legierungselemente auf dem zweiten B2-Gitterplatz $1b$ befinden. In Abbildung 15a belegen Mo und Cr die Wyckoff-

position 1a und Cr und Al die Position 1b. Bei einer ungeraden Anzahl an Legierungselementen muss zwangsweise die Gitterbelegungswahrscheinlichkeit SOF_i mindestens eines Elements i auf beiden Gitterplätzen $\neq 0$ sein.

Der maximale Grad der Ordnung wird durch zwei Randbedingungen festgelegt: eine Randbedingung ist, dass die Summe der Gitterbelegungswahrscheinlichkeiten auf einer Wyckoffposition immer eins sein muss:

$$\sum_n SOF_i = 1. \quad (17)$$

Die zweite Randbedingung erfolgt durch die Anzahl der Legierungselemente n (in einer äquiatomaren Legierung). Die maximale Gitterbelegungswahrscheinlichkeit $SOF_{i,\max}$ auf einer Wyckoffposition beträgt:

$$SOF_{i,\max} = \frac{2}{n}. \quad (18)$$

Bei einer fünfkomponentigen Legierung ($n = 5$) können also höchstens zwei Elemente mit $SOF_i = 0,4$ (zweite Randbedingung) vollständig auf einer Wyckoffposition vorliegen, da sonst die erste Randbedingung verletzt wird ($\sum_n SOF_i > 1$). In Abbildung 15b wären das die Elemente Ti und Al auf Wyckoffposition 1b. Wie in der Tabelle von Abbildung 15b dargestellt, ergeben sich daraus zwangsweise nur noch zwei Konfigurationen, wie die verbleibenden Elemente auf den beiden Wyckoffpositionen verteilt werden können.

Der Einfluss der Gitterplatzbelegung unterschiedlicher B2-Ordnungskonfigurationen auf den Strukturfaktor $|F_{\{100\}}|$ der Netzebene mit der höchsten Reflexintensität $\{100\}$ in der äquiatomaren Legierung MoCrTiAl wird in Tabelle 8 dargestellt. Ausgangspunkt der Diskussion ist der in Abbildung 15a gezeigte Ordnungszustand ($m = 1$, Mo und Cr auf derselben Wyck-offposition). Für diese Konfiguration ist der Strukturfaktor maximal und beträgt 13,89. Jedoch gibt es in äquiatomaren, vierkomponentigen Legierungen insgesamt drei Konfigurationen mit maximalem Ordnungsparameter $m = 1$. Obwohl die anderen beiden Konfigurationen (Mo/Ti bzw. Mo/Al auf derselben Wyckoffposition) denselben Ordnungsgrad besitzen, variiert ihr Strukturfaktor $|F_{\{100\}}|$. Es wird angenommen, dass die Elektrodichte mit der Ordnungszahl des Elements korreliert. Dann liegt nahe, dass der Strukturfaktor $|F_{\{100\}}|$ sich null nähert, wenn die Elemente mit der höchsten und niedrigsten Ordnungszahl im System dieselbe Position im Kristallgitter belegen. Im Gegenzug ist er maximal, wenn sich die beiden Elemente mit der höchsten Ordnungszahl auf demselben Gitterplatz befinden. Der Strukturfaktor könnte weiter sinken, wenn statt vollständiger Ordnung ($m = 1$) nur partielle Ordnung im mehrkomponentigen System vorliegt, wie in Tabelle 8 für

die Ordnungsparameter $m = 0,5, 0,25$ und $0,125$. Der Strukturfaktor $|F_{\{100\}}|$ ist schließlich exakt null, wenn die Gitterplatzbelegungswahrscheinlichkeit für beide Positionen $1a$ und $1b$ gleich ist, also der Kristall ungeordnet wäre.

Das Fehlen von Überstrukturreflexen ist dementsprechend nicht damit gleichzusetzen, dass eine ungeordnete Kristallstruktur vorliegt. Genauso kann die Überlagerung bestimmter Elemente auf demselben Gitterplatz oder partielle Ordnung dafür sorgen, dass Überstrukturreflexe nur teilweise oder gar nicht im experimentellen Diffraktogramm zu beobachten sind.

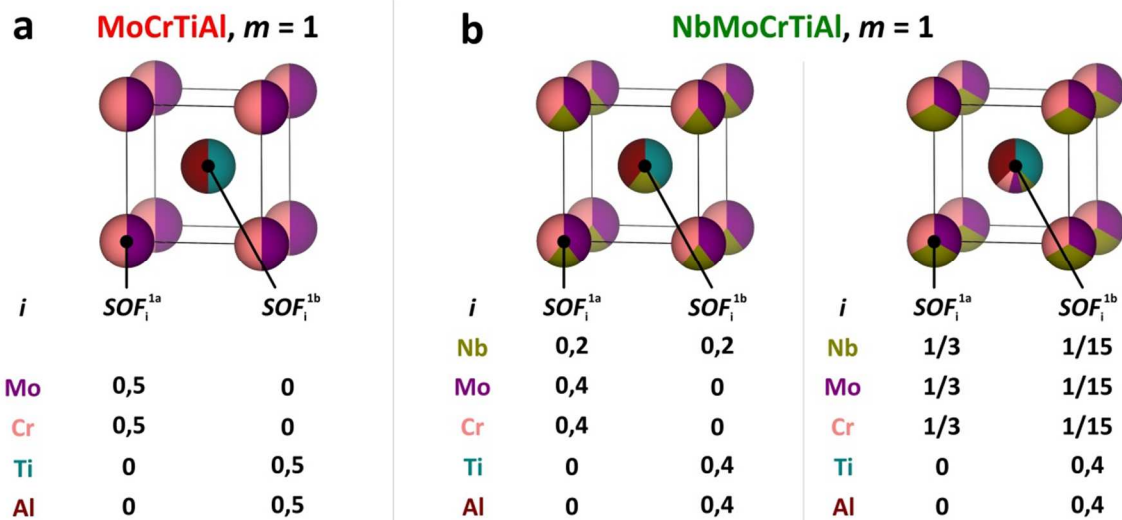


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Elementarzellen für maximal geordnete Überstrukturen vom B2-Strukturtyp in MoCrTiAl und NbMoCrTiAl ($m = 1$) und der Gitterplatzbelegungswahrscheinlichkeiten SOF_i der Elemente i ; a) Mo und Cr belegen Gitterplatz $1a$, Ti und Al belegen $1b$; b) Zwei Varianten für maximale Ordnung in äquiatomaren, fünfkomponentigen Legierungen: i) Vier Elemente (Mo/Cr auf $1a$ und Ti/Al auf $1b$) belegen nur eine bestimmte Wyckoffposition, das fünfte (Nb) wird gleichmäßig auf beide Gitterplätze verteilt, ii) Auf Wyckoffposition $1a$ befinden sich drei Elemente (Nb, Mo und Cr) mit derselben $SOF_i = \frac{1}{3}$, während die verbleibenden Elemente (Ti und Al) lediglich $1b$ belegen.

Tabelle 8: Strukturfaktoren $|F_{\{100\}}|$ der Netzebenenchar $\{100\}$ für unterschiedliche B2-Ordnungskonfigurationen in MoCrTiAl. Für jede Konfiguration ist der Ordnungsparameter m nach Gleichung (16) und die Gitterplatzbelegungen SOF_i der Elemente i auf den Wyckoffpositionen $1a$ und $1b$ dargestellt. Der Strukturfaktor $|F_{\{200\}}|$ des zugehörigen Fundamentalreflexes der Netzebenenchar $\{200\}$ ist unabhängig von der Konfiguration und beträgt 30,99.

m	SOF_i^{1a}				SOF_i^{1b}				$ F_{\{100\}} $
	Mo	Cr	Ti	Al	Mo	Cr	Ti	Al	
1	0,5	0,5	0	0	0	0	0,5	0,5	13,89
1	0,5	0	0,5	0	0	0,5	0	0,5	11,53
1	0,5	0	0	0,5	0	0,5	0,5	0	4,10
0,5	0,375	0,125	0,125	0,375	0,125	0,375	0,375	0,125	2,05
0,25	0,313	0,187	0,187	0,313	0,187	0,313	0,313	0,187	1,03
0,125	0,281	0,219	0,219	0,281	0,219	0,281	0,281	0,219	0,51
0	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0

Die Kristallstruktur von MoCrTiAl, bei der mittels XRD keine Überstruktur vom B2-Strukturtyp zu beobachten war, wurde mit weiteren Beugungsexperimenten mithilfe von TEM untersucht. Abbildung 16a zeigt das Beugungsbild mittels TEM-SAD an MoCrTiAl (1200 °C, 20 h). Es sind eindeutig Überstrukturreflexe der $\{100\}$ -Netzebenen zu erkennen, welche eine Kristallüberstruktur vom B2-Strukturtyp nachweisen. $\{100\}$ -Überstrukturreflexe konnten auch in NbMoCrTiAl und NbMoTiAl beobachtet werden. HF-Aufnahmen von MoCrTiAl (siehe Abbildung 16b) zeigen Flächendefekte, welche anscheinend bestimmte Orientierungen innerhalb des dargestellten Kornes besitzen. Diese Defekte wurden auch in TaMoCrTiAl und NbMoCrTiAl nachgewiesen. Yurchenko et al. [42] beobachteten ähnliche Defekte in AlNbTiV und AlNbTiVZr_{0,5} und interpretierten diese als thermische Antiphasendomängengrenzen (APDG). Diese haben in Kristallstrukturen vom B2-Strukturtyp $\{110\}$ - oder $\{112\}$ -Habitussebenen [71]. Mit DF-Untersuchungen wird überprüft, ob dieser Typ der Habitussebenen auch in MoCrTiAl vorliegt.

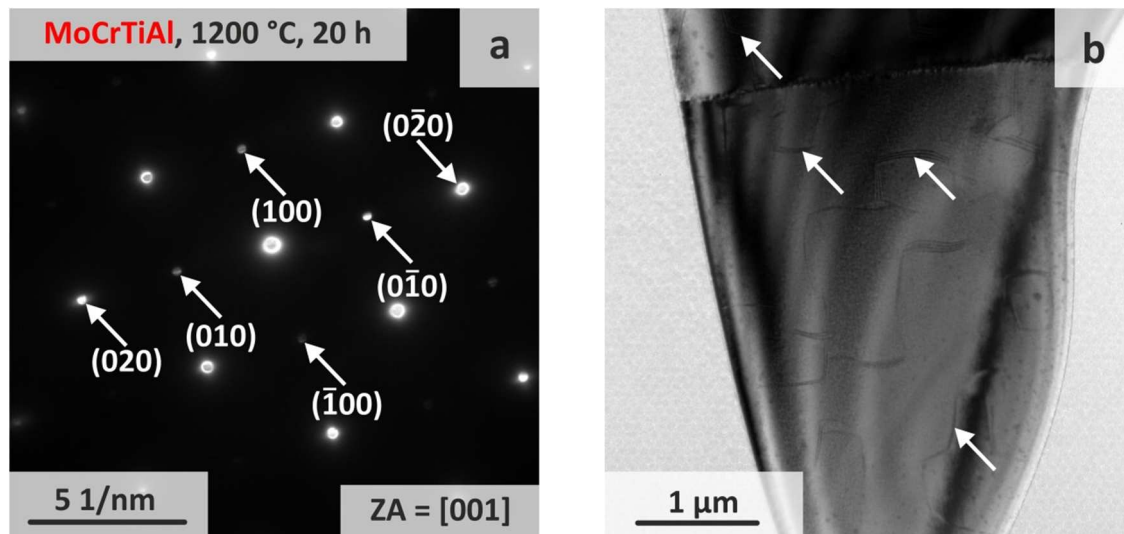


Abbildung 16: TEM-Untersuchungen an MoCrTiAl (1200 °C, 20 h): a) SADP mit $[001]$ -Zonenachse und indizierten Reflexen. b) HF-Aufnahme zeigt Flächendefekte (weiße Pfeile) in verschiedenen Körnern.

Mithilfe des Beugungsvektors $g = [\bar{1}00]$ (hervorgehoben im SADP in Abbildung 17a) wurde die in Abbildung 17b präsentierte DF-Aufnahme erzeugt. Die Flächendefekte erscheinen in der Aufnahme als dunkle Linien. Hieraus lässt sich schließen, dass die Defekte zwar APDG-Kontrast aufweisen, jedoch Habitusebenen vom $\{100\}$ -Typ besitzen. Auch in Fe-40Al-0,7C-0,5B mit einer Kristallstruktur vom B2-Strukturtyp wurden Flächendefekte mit $\{100\}$ -Habitusebenen nachgewiesen, was die Beobachtungen für MoCrTiAl untermauert [72].

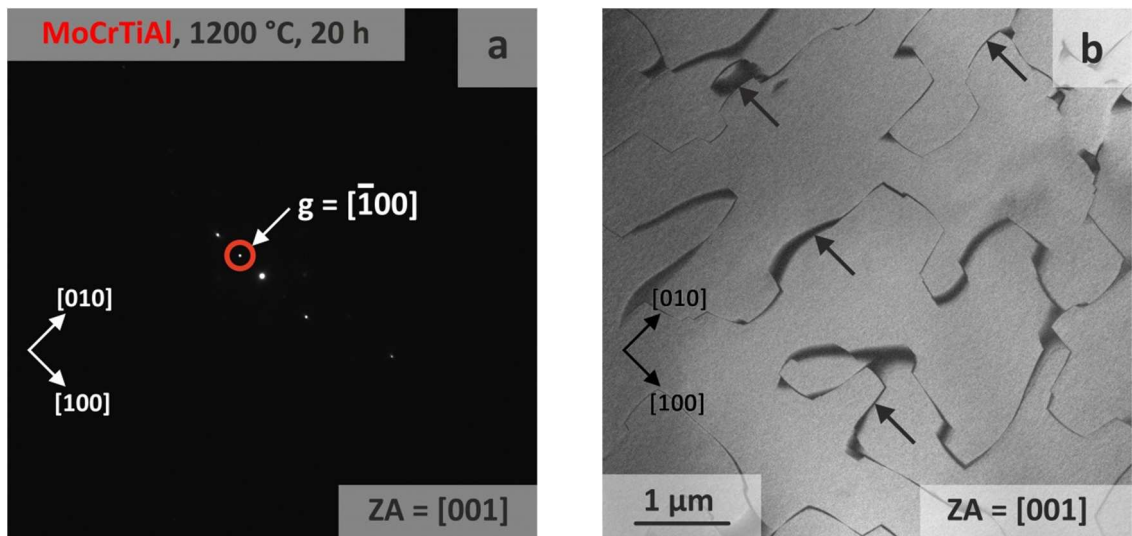


Abbildung 17: TEM-DF-Untersuchungen an MoCrTiAl (1200 °C, 20 h); Koordinatenachsen verdeutlichen die Orientierung des Kornes. Die vorliegende Zonenachse ist [001]. a) SADP zeigt den Beugungsvektor $g = [\bar{1}00]$, mit dem die DF-Aufnahmen entstanden. b) Die DF-Aufnahme zeigt Flächendefekte als Linien mit dunklem Kontrast (siehe Pfeile).

Mit APT lässt sich wie bereits diskutiert keine Aussage über die Gitterplatzbelegung der Elemente treffen. Eine weitere Möglichkeit, die Gitterplatzbelegungen zu untersuchen ist mit hochauflösenden STEM-Experimenten unter Verwendung des HAADF-Detektors, welcher einen Ordnungszahlkontrast abbildet. Eine HAADF-Aufnahme ist in Abbildung 18a gezeigt. Ein Flächendefekt, wie er bereits in Abbildung 17 dargestellt wurde, verläuft von oben rechts nach unten links der Aufnahme. Innerhalb der ordnenden Domänen sind keine augenscheinlichen Kontrastunterschiede zwischen benachbarten Atomsäulen zu beobachten. In den jeweiligen Atomsäulen liegen Atome von mindestens zwei verschiedenen Spezies vor. Die Kontrastunterschiede der beiden nicht-gleichen B2-Gitterpositionen $1a$ und $1b$ werden dadurch wahrscheinlich abgeschwächt. Ein signifikant hellerer Kontrast ist entlang des Flächendefekts zu beobachten. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die chemische Zusammensetzung an dem Flächendefekt von der mittleren Zusammensetzung der Legierung abweicht. Abbildung 18b zeigt die EDX-Linienanalyse senkrecht zum Defekt (entlang des roten Pfeils in Abbildung 18a). Entlang des Flächendefekts liegt eine Cr-Anreicherung mit gleichzeitiger Ti-Verarmung vor, während die Konzentrationen von Mo und Al am Flächendefekt konstant bleiben.

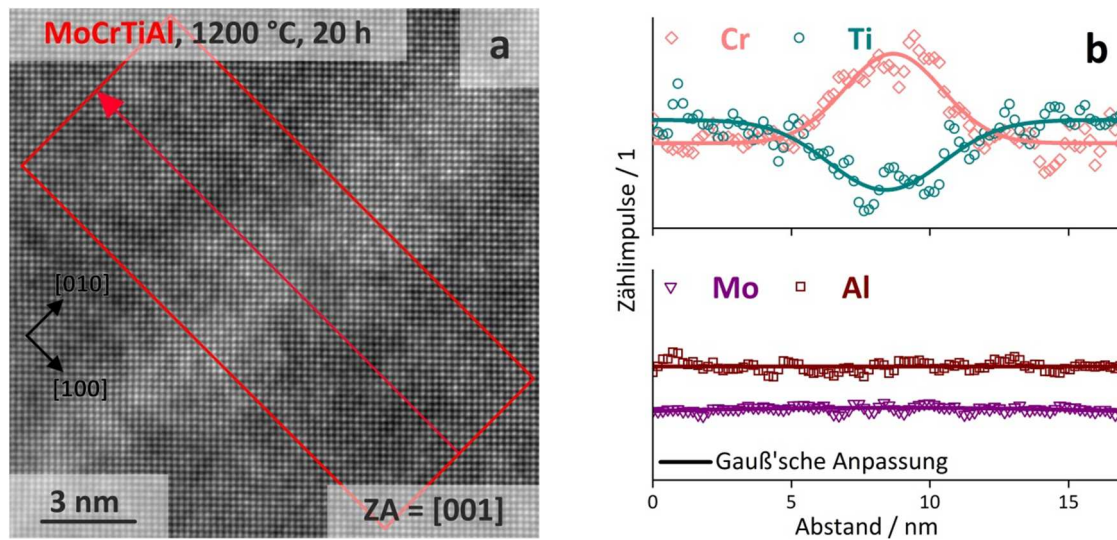


Abbildung 18: STEM-Untersuchungen an MoCrTiAl (1200 °C, 20 h) in der Umgebung eines Flächendefekts: a) Hochauflösende HAADF-Aufnahme mit einer [001]-Zonenachse. b) STEM-EDX-Linienanalyse wurde am eingerahmten Bereich entlang des Pfeiles in a) durchgeführt.

Die Rekonstruktionen der mit APT untersuchten Probenspitzen von MoCrTiAl „I“ bis „V“ wiesen qualitativ keine Konzentrationsfluktuationen auf. Durch das Sichtbarmachen der Isokonzentrationsflächen für 30 At.% Cr ist jedoch beispielsweise in Spitze „IV“ ein Flächendefekt zu erkennen (Abbildung 19). Ein Konzentrationsprofil quer zum Flächendefekt ergibt ebenfalls, dass der Bereich um den Defekt mit Cr angereichert und an Ti verarmt ist, während sich die Mo- und Al-Konzentrationen nicht ändern.

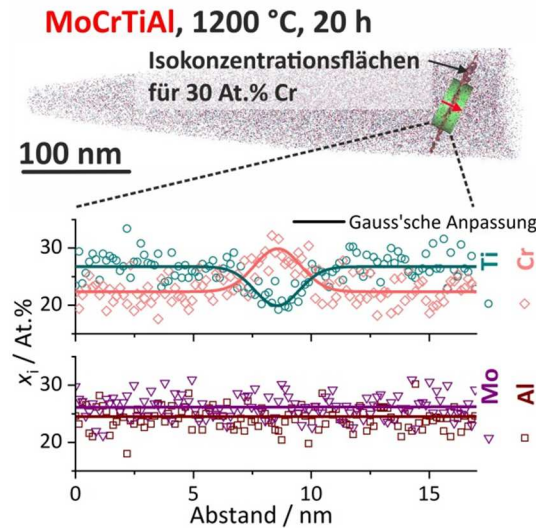


Abbildung 19: Weiterführende APT-Auswertungen an Probenspitze „IV“ von MoCrTiAl (1200 °C, 20 h). Isokonzentrationsflächen für 30 At.% Cr weisen auf einen Flächendefekt hin. Das Konzentrationsprofil im hervorgehobenen Probenvolumen entlang des Pfeiles ist in derselben Abbildung (unten) dargestellt.

Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung zeigt, dass Segregationen an den Flächendefekten auftreten. Die HAADF-Aufnahme aus Abbildung 18 weist keinerlei Anzeichen dafür auf, dass es sich bei der Segregation um die Ausscheidung einer Sekundärphase handelt, da die Segregationsschicht zu den angrenzenden Domänen vom B2-Strukturtyp kohärent erscheint und auch keine signifikante Änderung der Gitterkonstanten im Bereich der Segregation festzustellen ist. Wird die Fourier-Transformierte (FFT, engl. Fast Fourier Transform) der HAADF-Aufnahme jedoch gefiltert, sodass nur noch die Überstrukturreflexe sichtbar sind (Bildeinsatz in Abbildung 20), wird ersichtlich, dass das Ausmaß der Ordnung im segregierten Bereich am Defekt signifikant geringer ist als in den umgebenden Domänen. Dies zeigt sich durch das Verschwinden der Intensitäten im rücktransformierten Bild nach dem Filtern der FFT im Bereich der Segregation. In den Domänen erscheint die Intensität der Atomsäulen vergleichsweise stark. Die Segregation ist mehrere Atomlagen dick und durchgängig am untersuchten Defekt zu erkennen. Die segregierte Schicht könnte somit die Ausscheidung einer kohärenten Sekundärphase mit A2-Kristallstruktur sein. Da A2- und B2-Strukturtypen verwandte Kristallstrukturen sind und sich lediglich durch eine Symmetriebrechung voneinander unterscheiden, ist eine Unterscheidung zwischen einer Schwankung der Gleichgewichtslöslichkeit am Defekt und der Ausscheidung einer Sekundärphase nur schwer möglich. Benetzungsphänomene von Domänen des B2-Strukturtyps durch eine Sekundärphase vom A2-Strukturtyp an APDG konnten bereits bei FeAl festgestellt werden [73].

Mithilfe von TEM-DF-Experimenten wurden bereits die Habitusebenen vom $\{100\}$ -Typ der Flächendefekte identifiziert, welche nicht dieselben wie von konventionellen APDG in einer B2-Kristallstruktur ($\{110\}$ und $\{112\}$) sind. Mithilfe der gefilterten und rücktransformierten FFT wird der Typ der Verschiebungsvektoren des Flächendefekts diskutiert. Die beiden Linien in Abbildung 20 verlaufen entlang der $[100]$ -Achse. Während sie in der einen Domäne auf den Atomsäulen verlaufen, befinden sie sich in der benachbarten Domäne zwischen den Atomsäulen. Folglich sind beide Domänen gegeneinander um den Vektor $\frac{1}{2}[010]$ bzw. $\frac{1}{2}[0\bar{1}0]$ verschoben. Der Verschiebungsvektor dieses Defekts besitzt also die Komponente $\frac{1}{2}[010]$. Dieser Verschiebungsvektor könnte noch Komponenten in $[100]$ - und $[001]$ -Richtung besitzen. Jedoch kann eine mögliche Komponente in $[001]$ -Richtung nicht bestimmt werden, da die $[001]$ -Richtung aus der Bildebene herausragt. Eine $[100]$ -Komponente des Verschiebungsvektors kann mithilfe des in Abbildung 20 abgebildeten Defektes nicht ermittelt werden, da dieser eine (100) -Habitusebene besitzt.

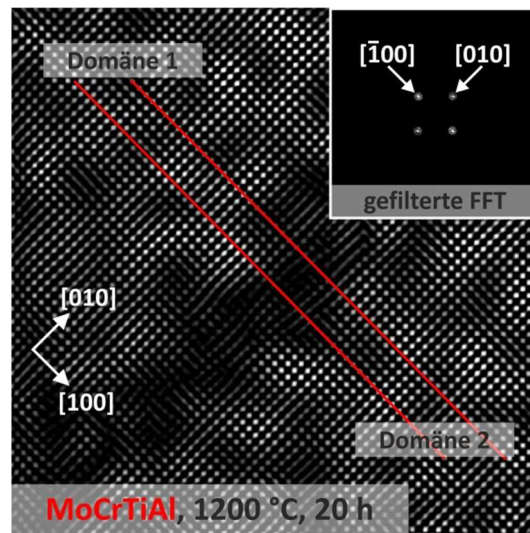


Abbildung 20: Rücktransformiertes Bild der gefilterten FFT durch Ablenden der Reflexe mit Ausnahme der $\langle 100 \rangle$ -Reflexe (siehe Bildeinsatz): Die Zonenachse der ursprünglichen HAADF-Aufnahme ist $[001]$.

Wenn sich die beobachteten Flächendefekte, genauso wie thermische APDG, durch das Aufeinandertreffen von geordneten Domänen bilden, würde dies bedeuten, dass sich die vorliegende, geordnete Kristallstruktur durch eine Festphasenumwandlung aus einer ungeordneten oder anders geordneten Kristallstruktur bildet. Thermodynamische Berechnungen deuten an, dass bei der Abkühlung zwischen 1110 und 1100 °C eine Ordnungsumwandlung aus einer A2-Phase in eine B2-Phase stattfindet (siehe Abbildung 21) [46].

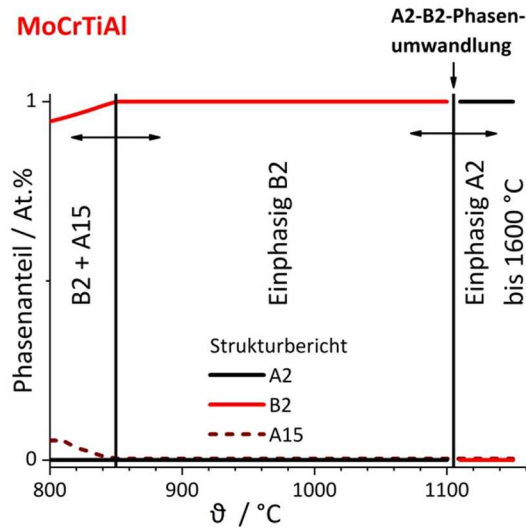


Abbildung 21: Temperaturabhängige Phasenverteilung im thermodynamischen Gleichgewicht von MoCrTiAl [46]: Die Phasenverteilung wurde durch thermodynamische Berechnungen mithilfe der Software FactSage7.2 ermittelt. Die Schrittweite der Temperatur für die Berechnungen war 10 K. Die A15-Phase konnte experimentell nicht nachgewiesen werden.

Zur Untersuchung von Phasenumwandlungen in den Referenzlegierungen wurde dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, engl. Differential Scanning Calorimetry) an einem 404 F1 Pegasus der Netzsch Gerätebau GmbH angewandt. Das Wärmesignal der Referenzlegierungen im homogenisierten Zustand wurde in Ar-Atmosphäre bis zu einer Maximaltemperatur von 1450 °C beim Aufheizen und Abkühlen aufgenommen. Daraus wurde die temperaturabhängige Ableitung der Enthalpie nach der Temperatur $\frac{dH}{dT}$ mithilfe der Software Proteus (Netzsch Gerätebau GmbH) und der DIN 51007 unter Verwendung eines Saphirstandards ermittelt. Die Diskussion von $\frac{dH}{dT}$ findet für die Aufheizkurven statt, da beim Abkühlen bereits Einflüsse durch Ausscheidungen von Sekundärphasen in manchen Legierungen eine Rolle spielen.

Die temperaturabhängige Ableitung der Enthalpie nach der Temperatur $\frac{dH}{dT}$ der Referenzlegierungen in Abbildung 22a zeigt ein λ -förmiges Maximum, welches bei der charakteristischen Temperatur T_2 auftritt. Die Form des Maximums deutet auf eine Phasenumwandlung zweiter Ordnung hin, welche auch bei der Festphasenumwandlung L_2 zu B2 beim Aufheizen bzw. L_2 zu B2 beim Abkühlen beobachtet wird [74]. Es handelt bei der vorliegenden Phasenumwandlung vermutlich um den Phasenübergang B2 zu A2 während des Aufheizevorgangs. Im Gegenzug findet während der Abkühlung dann der Ordnungsübergang A2 zu B2

statt, der die Bildung der beobachteten Flächendefekte zur Folge hat. Derselbe Phasenübergang wurde durch die thermodynamischen Berechnungen vorhergesagt. Eine Bildung der B2-Phase direkt aus der Schmelze wie z. B. bei stöchiometrischem B2-NiAl [75] ist dementsprechend auszuschließen. Oberhalb T_2 sind bei NbMoCrTiAl und TaMoCrTiAl noch Maxima geringerer Intensität zu erkennen, welche die Ausscheidung der in Kapitel 3.4.3 besprochenen, Sekundärphasen andeuten könnten. Unterhalb T_2 erstreckt sich ein Plateau von $\frac{dH}{dT}$ bis zu einer Temperatur von T_0 , bei der sich $\frac{dH}{dT}$ der Sättigungsgrenze der Wärmekapazität $c_p = 3R$ [76] nähert (gestrichelte Linien in Abbildung 22a). Die Referenzlegierungen MoCrTiAl, NbMoCrTiAl und NbMoTiAl im homogenisierten Zustand weisen im Temperaturbereich zwischen T_0 und T_2 ein weiteres lokales Maximum bei der Temperatur T_1 auf. Da die Hauptphase bei T_2 bereits umwandelt und sich die Sekundärphasen an den Korngrenzen (siehe Kapitel 3.4.3) über T_2 bilden, könnte das lokale Maximum auf den Segregations- oder Ausscheidungsprozess an den planaren Defekten, welcher für MoCrTiAl in Abbildung 18 und Abbildung 19 nachgewiesen wurde, zurückzuführen sein.

Phasenübergänge erster Ordnung zeichnen sich durch eine diskontinuierliche Änderung der Enthalpie H bei der Übergangstemperatur aufgrund der Entstehung der latenten Wärme aus. Die latente Wärme wird hierbei am Beispiel des Abkühlvorgangs während des Keimbildungs- und Keimwachstumsprozesses frei. Im Gegensatz dazu entsteht bei einer Phasenumwandlung zweiter Ordnung keine latente Wärme, sodass die Enthalpie H bei der Umwandlungstemperatur stetig ist [77]. Da die Phasenumwandlung zweiter Ordnung über einen weiten Temperaturbereich kontinuierlich abläuft, kann diese auch durch hohe Abkühlraten nicht unterdrückt werden. Die Umwandlungstemperatur bleibt für eine Variation der Aufheiz- bzw. Abkühlrate ebenfalls konstant [77]. Die Stabilität der Phasenumwandlungstemperaturen von MoCrTiAl wurde durch Variation der Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit überprüft und ist in Abbildung 22b dargestellt. Sowohl bei Verringerung als auch bei Erhöhung der Aufheizrate von 20 K/min auf 10 bzw. 40 K/min verbleibt das λ -förmige Maximum, an dem die Phasenumwandlung auftritt, bei derselben Temperatur T_2 . Dieser Befund untermauert die These, dass es sich bei T_2 um eine Umwandlung zweiter Ordnung handelt. Im Vergleich dazu wird die Phasenumwandlung bei T_0 betrachtet. Mit steigender Aufheizrate wandert die Onset-Temperatur T_0 zu höheren Temperaturen: $T_{0,10} < T_{0,20} < T_{0,40}$. Die Phasenumwandlung bei T_0 wird also kinetisch über Keimbildung und -wachstum gesteuert und ist erster Ordnung.

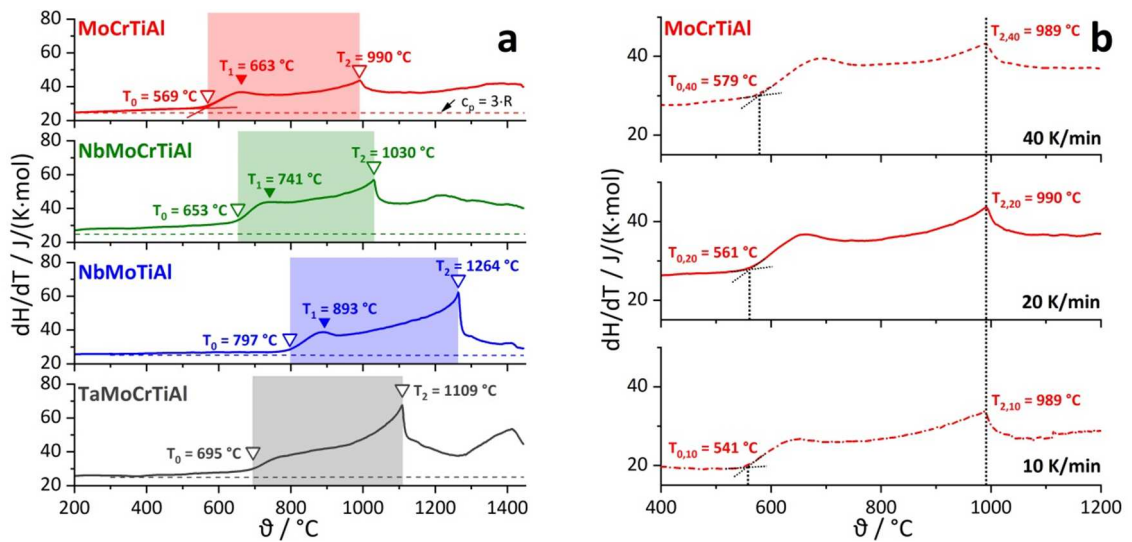


Abbildung 22: Temperaturabhängige Ableitung der Enthalpie nach der Temperatur $\frac{dH}{dT}$ der Referenzlegierungen im homogenisierten Zustand mittels DSC: a) $\frac{dH}{dT}$ während des Aufheizens mit einer Aufheizrate von 20 K/min. T_2 charakterisiert die Temperatur, bei der $\frac{dH}{dT}$ ein λ -förmiges Maximum zeigt; bei T_1 tritt ein weiteres lokales Maximum auf. T_0 deutet den Übergang (Onset-Temperatur) in den Sättigungsbereich bei tiefen Temperaturen an. b) $\frac{dH}{dT}$ von MoCrTiAl beim Aufheizen mit einem Vergleich der charakteristischen Temperaturen T_0 und T_2 bei variierenden Heizraten von 10 (gekennzeichnet mit $T_{0,10}, T_{2,10}$), 20 ($T_{0,20}, T_{2,20}$) und 40 K/min ($T_{0,40}, T_{2,40}$).

4 Festigkeit und Mischkristallverfestigung

4.1 Vorbemerkungen

Die mechanischen Eigenschaften der Legierungen aus dem System Nb-Mo-Cr-Ti-Al werden unter dem Gesichtspunkt der Mischkristallverfestigung in konzentrierten, kubisch raumzentrierten Mischkristallen charakterisiert. Konzentrierte Mischkristalle werden in dieser Arbeit als solche definiert, die kein Hauptlegierungselement mit einer vergleichsweise hohen atomaren Konzentration besitzen, sondern in denen die Legierungselemente in ähnlicher Konzentration vorliegen. Ist in diesem Kapitel von Atomradien die Rede, wird stets von einem Atommodell mit starren Kugeln ausgegangen. In Kapitel 3.4.4 wurde festgestellt, dass in den untersuchten Legierungen des Systems eine kristallografische Ordnung von unbekanntem Ordnungsgrad vorliegt. In Kapitel 4 wird die Kristallstruktur der Hauptphase jedoch der Einfachheit halber als *krz* bezeichnet mit dem Wissen, dass zumindest partielle Ordnung vom B2-Strukturtyp vorliegt. Der mögliche Einfluss der Kristallüberstruktur auf die mechanischen Eigenschaften wird in Kapitel 4.6 diskutiert. Ergebnisse wurden teilweise in Ref. [45,78] veröffentlicht.

4.2 Modelle zur Beschreibung der Mischkristallverfestigung

Die Fragestellung ist zunächst, ob und inwiefern Modelle der Mischkristallverfestigung auf konzentrierte Mischkristalle wie im Falle der Legierungen des vorliegenden Systems anwendbar sind. Hierfür werden zunächst wesentliche Theorien vorgestellt.

4.2.1 Klassische Modelle

Ausgangspunkt für die etablierten Modelle nach Mott et al. [79], Fleischer [80] und Labusch [81] ist eine Wirtsgitterstruktur, die aus einer einzigen Spezies von Atomen besteht. Ein Mischkristall entsteht durch die Einbringung von Fremdatomen in geringer Konzentration x in die Wirtsgitterstruktur. Fremdatome können sowohl interstitiell als auch substituiert gelöst sein. Zur Modellierung der Festigkeit und der Mischkristallverfestigung wird die Bewegung von geraden Versetzungen modelliert.

Die Verfestigung im Mischkristall durch den Einbau von Atomen eines Fremdelementes beruht auf zwei Mechanismen. Der Verfestigungsanteil ε_a , der durch die elastische Wechselwirkung zwischen dem Verschiebungsfeld der Versetzung und dem isotropen Verschiebungsfeld in der Umgebung des Fremdatoms hervorgerufen wird, lässt sich mithilfe der Gitterkonstantenänderung in Abhängigkeit von der Fremdatomkonzentration $\frac{da}{dx}$ beschreiben [80]:

$$\varepsilon_a = \frac{1}{a} \cdot \frac{da}{dx}. \quad (19)$$

Während in den Modellen nach Mott et al. [79] die Größe ε_a als einziger Verfestigungsmechanismus angesehen wird, wird in den Ref. [80,81] ein weiterer Verfestigungsanteil diskutiert. Durch den Einbau von Fremdatomen ändern sich lokal die Bindungsverhältnisse und somit die Steifigkeit im Mischkristall. Somit variiert auch der elastische Energieinhalt des Verschiebungsfeldes der Versetzung. Die Steifigkeitsvariation durch den Einbau von Fremdatomen kann durch die Schubmoduländerung in Abhängigkeit von der Fremdatomkonzentration $\frac{d\mu}{dx}$ beschrieben werden. Der Parameter ε_μ ist nach Fleischer definiert als [80]:

$$\varepsilon_\mu = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{d\mu}{dx}. \quad (20)$$

Hierbei ist zu beachten, dass Schraubenversetzungen über einen verschwindenden hydrostatischen Anteil des Spannungsfeldes verfügen und daher kaum mit Fremdatomen interagieren, die ein isotropes Verzerrungsfeld besitzen [82].

Während in Fleischers Modell angenommen wird, dass die Fremdatome entlang der Versetzungslinie gleichmäßig verteilt sind, berücksichtigt Labusch durch die Einführung einer Verteilungsfunktion eine zufällige Fremdatomverteilung. Aus ε_a und ε_μ kann auf die Erhöhung der kritischen Schubspannung $\Delta\tau_c$ durch Mischkristallverfestigung bei der Temperatur $T = 0$ K geschlossen werden. Diese hängt von der Fremdatomkonzentration x ab. In Fleischers (Fl) und Labuschs (La) Modell besitzt dieser Zusammenhang folgende Form [81]:

$$\Delta\tau_{c,Fl} = B_{Fl} \cdot x^{1/2} \text{ bzw. } \Delta\tau_{c,La} = B_{La} \cdot x^{2/3}. \quad (21)$$

Die Koeffizienten B_{Fl} und B_{La} sind hierbei in beiden Modellen eine Funktion der Größen ε_a und ε_μ . Folgende Aspekte sprechen gegen die Anwendbarkeit der beiden Modelle von Fleischer und Labusch auf konzentrierte Mischkristalle, wie sie in HEAs vorliegen:

- Die Unterscheidung von Wirtsgitter und Fremdatomen ist in konzentrierten Mischkristallen nicht möglich, da jedes der Legierungselemente in ähnlicher Konzentration vorliegt.
- Die Betrachtung verschiedenartiger Fremdatome wird nicht abgebildet. HEAs sind per Definition mehrkomponentig, wodurch zur Modellierung der Mischkristallverfestigung verschiedenartige Fremdatome berücksichtigt werden müssen.
- Die Wechselwirkungskräfte der Fremdatome dürfen sich in den klassischen Modellen entlang der Versetzungslinie nicht überlagern. Bei Mischkristallen in HEAs wech-

selwirkt jedes Atom mit der Versetzung, sodass grundsätzlich von einer Überlagerung der Wechselwirkungskräfte der Fremdatome entlang der Versetzungslinie ausgegangen werden muss.

Die Modelle nach Gypen und Deruyterre [83,84] lassen ebenfalls sowohl substitutionell als auch interstitiell gelöste Fremdatome zu. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Modellen unterscheiden diese außerdem zwischen einem athermischen und einem thermischen Anteil an der kritischen Schubspannung. Die Erhöhung des athermischen Anteils der kritischen Schubspannung $\Delta\tau_{c,i}$ durch ein gewisses Legierungselement i lässt sich mithilfe der Fremdatomkonzentration x_i , dem Koeffizienten B_i und dem Exponenten q beschreiben [83]:

$$\Delta\tau_{c,i} = B_i \cdot x_i^q. \quad (22)$$

Für ein einziges Legierungselement und $q = \frac{1}{2}$ bzw. $\frac{2}{3}$ lässt sich dieses Modell also von seiner mathematischen Gestalt in die Modelle von Fleischer und Labusch überführen. Der Verfestigungsanteil $\Delta\tau_{c,i}$ eines jeden Legierungselements i wird mithilfe der Einführung der äquivalenten, mittleren Koeffizienten $B_{\text{äq}}$ und einer äquivalenten Konzentration $x_{\text{äq},i}$ so umgewertet, dass die einzelnen Anteile $\Delta\tau_{c,i}$ zur Gesamtverfestigung aller Legierungselemente $\Delta\tau_c$ überlagert werden können:

$$\Delta\tau_c = B_{\text{äq}} \cdot (\sum_i x_{\text{äq},i})^q. \quad (23)$$

Für den thermischen Anteil der Schubspannungserhöhung kann ebenfalls ein geeigneter Koeffizient und ein geeigneter Exponent gefunden werden, jedoch sind diese temperatur- und dehnratenabhängig. Die Verfestigung $\Delta\tau_c$ hängt von den beiden Parametern $B_{\text{äq}}$ und q ab, die für jedes betrachtete System bestimmt werden müssen. Eine experimentelle Überprüfung der Theorie zeigt, dass sich der Exponent q je nach Legierungssystem unterscheidet [84]. Ein Ansatz für die Berücksichtigung der Wechselwirkung von Fremdatomen ist im Modell aus den Ref. [83,84] gegeben. Paare von benachbarten Fremdatomen werden hierbei als zusätzliche, fiktive Fremdatome betrachtet. Für diese können wiederum äquivalente Parameter $B_{\text{äq}}$ und Konzentrationen $x_{\text{äq}}$ ermittelt werden. Jedoch kann die Konzentration von Fremdatompaaren nur bestimmt werden, wenn eines der Fremdatome interstitiell gelöst ist. Diese Betrachtung ist also für reine Substitutionsmischkristalle irrelevant.

Aus den diskutierten Modellen lässt sich schließen, dass Beschreibungen verdünnter Lösungen vorhanden sind, die sich aber nicht ohne Weiteres auf konzentrierte Lösungen übertragen lassen. Im Folgenden werden Modelle vorgestellt, die speziell für konzentrierte Mischkristalle entwickelt wurden.

4.2.2 Konzentrierte Mischkristalle – HEAs

Im Rahmen der HEA-Forschung wurden klassische Theorien weiterentwickelt und neue mathematische Beschreibungen publiziert, die insbesondere für konzentrierte Mischkristalle mit Berücksichtigung verschiedenartiger Fremdatome geeignet sind. Fragestellungen bei der Betrachtung verfügbarer Modelle sind:

- Welche Parameter beschreiben den Grad der Verfestigung?
- Welche Erkenntnisse und Einschränkungen in den dargelegten Modellen gibt es?
- Welche Experimente sind notwendig, um die Theorien auf Legierungen des Nb-Mo-Cr-Ti-Al-Systems anzuwenden?

Das Modell zur Beschreibung der Mischkristallverfestigung in HEAs nach Toda-Caraballo et al. [85] beruht auf den Modellen von Labusch [81] sowie Gypen und Deruyterre [83]. In diesem Modell werden die Verfestigungsanteile ε_a und ε_μ so modifiziert, dass sie auch auf konzentrierte Mischkristalle anwendbar sind. Beim ε_μ -Anteil kann angenommen werden, dass sich der mittlere Schubmodul der HEA μ^{ave} linear aus den individuellen Moduln μ_i zusammensetzt:

$$\varepsilon_{\mu,i} = \frac{1}{\mu^{ave}} \cdot \frac{\partial \mu^{ave}}{\partial x_i} \text{ mit } \mu^{ave} = \sum_i x_i \mu_i. \quad (24)$$

Da in konzentrierten Mischkristallen kein Wirtsgitter existiert, kann auch keine Gitterkonstante a definiert werden. In Ref. [85] werden hierfür die mittlere Gitterkonstante a^{ave} und der mittlere Atomabstand s^{ave} eingeführt, die über einen Geometriefaktor miteinander verknüpft sind. In s^{ave} fließen sämtliche binären Paarungen s_{ii} (gleichartige Nachbarelemente) und s_{ik} (i und k seien verschiedenartige Legierungselemente im Mischkristall) unter Berücksichtigung ihrer Auftretswahrscheinlichkeiten $x_i x_k$ ein. Durch den Zusammenhang von Moren et al. [86] kann der individuelle Atomabstand s_{ik} gesondert dargestellt werden:

$$s^{ave} = \sum_i \sum_k s_{ik} x_i x_k. \quad (25)$$

Die Abstände der binären Paarungen s_{ik} werden hierbei individuell je nach Art der Legierungselemente über die binären Gitterkonstanten a_{bin} mithilfe des Ansatzes von Lub-a-rda [87] ermittelt, der zusätzlich den Schubmodul, die Kristallstruktur und den Wigner-Seitz-Radius berücksichtigt. Analog zum Labusch-Modell (bzw. Fleischer-Modell) lässt sich dann der elastische Verfestigungsanteil durch die Änderung des mittleren Atomabstands $\frac{\delta s^{ave}}{\delta x_i}$ mit Variation der Konzentration des gerade betrachteten Legierungselementes ermitteln:

$$\varepsilon_{s,i} = \frac{1}{s^{ave}} \cdot \frac{\partial s^{ave}}{\partial x_i}. \quad (26)$$

Aus den Gleichungen (24) und (26) lässt sich schließlich analog zum Labusch-Modell der Koeffizient B_i und daraus der Verfestigungsanteil $\Delta\tau_{c,i}$ berechnen. Mithilfe des Gypen-Deuyttere-Modells werden die Anteile $\Delta\tau_{c,i}$ zu $\Delta\tau_c$ überlagert [85]. Folgende Aspekte sind beim Modell von Toda-Caraballo et al. [85] festzuhalten:

- Zur Bestimmung der binären Paarungen s_{ik} werden bei der Verwendung des Lubarda-Ansatzes [87] zur Bestimmung der binären Gitterkonstanten Literaturwerte für die Gitterkonstanten der reinen Metalle verwendet, welche zu einer Verfälschung führen können. Dieser Aspekt wird im nachfolgenden Modell aufgegriffen.
- Beim Vergleich vom theoretisch ermittelten, mittleren Atomabstand s^{ave} und experimentellen, mittleren Gitterkonstanten a^{ave} – diese lassen sich einfach ineinander umrechnen – zeigt sich, dass ein empirischer Korrekturfaktor eingeführt werden muss, um die theoretischen Werte anzupassen. Dieser Korrekturfaktor ist je nach Kristallstruktur unterschiedlich. Es entsteht die Frage, ob ein empirischer Koeffizient die metallphysikalischen Vorgänge bei der Versetzungsbewegung in den unterschiedlichen Kristallstrukturen abbilden kann.
- Die Linearität von s^{ave} aller Legierungselemente im gesamten Konzentrationsbereich, die theoretisch für Cr-Fe-Nb-V gezeigt wurde, könnte experimentell schwer zu überprüfen oder gar falsch sein. Es ist davon auszugehen, dass sich intermetallische Phasen, z. B. Varianten der Laves-Phase Cr_2Nb , bilden und die Bildung des Mischkristalls unterdrücken.

Zur experimentellen Bewertung der Mischkristallverfestigung mithilfe dieses Modells wäre die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften, z. B. der Festigkeit, zweier Legierungen desselben Systems mit unterschiedlicher Zusammensetzung nötig. Der Einfachheit halber könnten die berechneten $\Delta\tau_c$ -Werte mit der experimentell ermittelten Festigkeit korreliert werden. Der experimentelle Zugang zur Theorie ist somit gegeben.

Okamoto et al. [88] beschreiben die Mischkristallverfestigung im HEA-System Co-Cr-Fe-Mn-Ni losgelöst von klassischen Modellen der Mischkristallverfestigung. Grundlegender Gedanke ist, dass jedes Atom im konzentrierten Mischkristall eine Auslenkung aus seiner regulären Kristallgitterposition erfährt. Der reguläre Gitterplatz in HEAs definiert sich hierbei über die Kristallstruktur und die mittlere Gitterkonstante, die sowohl experimentell mittels Röntgendiffraktometrie (bei kryogenen Temperaturen, denn erst dann ist die betrachtete, statische Auslenkung gegenüber der dynamischen Auslenkung durch Gitterschwingungen domi-

nant) als auch theoretisch mithilfe von ab initio-Berechnungen ermittelt werden kann [88]. Bei verdünnten Lösungen ist hingegen davon auszugehen, dass nur die Atome in der Nähe von Fremdatomen ausgelenkt werden. Mithilfe von ab initio-Berechnungen ist es möglich, sowohl die Auslenkung *MSAD* (engl. Mean-Square Atomic Displacement) jedes einzelnen Elements als auch den effektiven Atomradius durch eine Fehlerminimierung der generierten Superzellen (256 Atome) aller quaternären Subsysteme eines quinären Referenzsystems zu ermitteln. Folgende Erkenntnisse sind für die Bewertung der Verfestigung in konzentrierten Mischkristallen von Bedeutung [88]:

- Der individuelle Atomradius der Legierungselemente unterscheidet sich von Literaturwerten, wie z. B. dem Goldschmidt-Atomradius [89]. Auch innerhalb des Systems Co-Cr-Fe-Mn-Ni ändern sich individuellen Atomradien abhängig von der Legierungszusammensetzung.
- Die individuellen *MSAD* ändern sich mit Variation der Legierungszusammensetzung. Wird die *MSAD* als Parameter für den Grad der Mischkristallverfestigung betrachtet, sorgt ein Legierungselement also in unterschiedlichen Legierungen für eine unterschiedlich starke Verfestigung.
- Die experimentelle Bestimmung der individuellen *MSAD* ist mittels Verfeinerung der Kristallstrukturdaten nicht möglich. Lediglich die mittlere *MSAD* der betrachteten Legierung ist ermittelbar.

Für Co-Cr-Fe-Mn-Ni wurde ein Zusammenhang zwischen der schubmodulbezogenen Fließgrenze σ_f/μ und der mittleren *MSAD* sowie einer Konstanten k vorgeschlagen [88]:

$$\frac{\sigma_f}{\mu} = k \cdot MSAD^{1/2}. \quad (27)$$

Die konkrete atomare Umgebung im Mischkristall, also die Variation von *MSAD* kann experimentell nicht abgebildet werden.

Die Modellierung der Mischkristallverfestigung in kfz HEAs von Varvenne et al. [9] beruht auf der Wechselwirkungsenergie zwischen einer (Partial-)Versetzung und den Atomen der Legierungselemente entlang der Versetzungslinie. Zunächst werden die mehrkomponentigen, konzentrierten Mischkristalle als effektive Matrix betrachtet, die eine gemittelte Gitterkonstante sowie gemittelte elastische Eigenschaften besitzen. Wird in diese effektive Matrix ein Legierungselement i eingebracht, entsteht ein Potenzial U_i , dessen Hauptanteil $U_{i,el}$ von der elastischen Wechselwirkung zwischen dem Verschiebungsfeld eines i -Atoms und dem Verschiebungsfeld einer Partialversetzung in der HEA herrührt [9]. Der Energieanteil durch die elastische Verschiebung $U_{i,el}$ korreliert mit der vorherrschenden Druckverteilung p

durch die Versetzung am i -Atom und der durch ein i -Atom entstehenden, mittleren Volumenabweichung ΔV_i :

$$U_{i,el} = -p \cdot \Delta V_i \quad (28)$$

Aus der Summe aller Potenziale $U_{i,el}$ kann dann der Energieanteil $\Delta \tilde{E}_p(w) = f(\sum_i U_{i,el})$ ermittelt werden, der aufgebracht werden muss, um ein Versetzungssegment mit der Länge ζ um einen gewissen Abstand w auf Kosten zusätzlicher Linienenergie in eine Konfiguration mit niedrigerer potenzieller Energie zu krümmen. Hierbei korreliert $\Delta \tilde{E}_p(w)$ mit der mittleren Volumenabweichung aller i -Atome $\Delta \bar{V}_i$ und der Standardabweichung der mittleren Volumenabweichung $\sigma_{\Delta \bar{V}_i}$:

$$\Delta \tilde{E}_p(w) \sim \left(\sum_i x_i (\Delta \bar{V}_i^2 + \sigma_{\Delta \bar{V}_i}^2) \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (29)$$

Der Parameter $\left(\sum_i x_i (\Delta \bar{V}_i^2 + \sigma_{\Delta \bar{V}_i}^2) \right)^{\frac{1}{2}}$ ist dabei entscheidend für die Beschreibung des Ausmaßes der Mischkristallverfestigung in diesem Modell. Neben der mittleren Volumenabweichung $\Delta \bar{V}_i$, die die Verfestigung durch die Gesamtheit aller Legierungselemente i erfasst, gibt $\sigma_{\Delta \bar{V}_i}^2$ die Fluktuationen der einzelnen i -Atome wieder. Diese Fluktuationen in der lokalen Volumenabweichung kommen durch die unterschiedlichen Spezies auf benachbarten Gitterplätzen eines i -Atoms zustande. Der Parameter $\sigma_{\Delta \bar{V}_i}^2$ spiegelt also Okamoto's Beobachtungen wider, dass die individuellen Atomradien und damit die lokalen Gitterverzerrungen (im Falle von Okamoto dargestellt durch *MSAD* [88]) von der lokalen Zusammensetzung des Mischkristalls abhängen. Ist die Energie $\Delta \tilde{E}_p(w)$ bekannt, können die minimalen Werte von ζ und w des gekrümmten Versetzungssegments berechnet werden. Somit lässt sich auf die zu überwindende kritische Schubspannung τ_c schließen. Anstatt der Bestimmung der mittleren Volumenabweichung $\Delta \bar{V}_i$ kann zur Beschreibung der Mischkristallverfestigung auch der Parameter δ_j im Mischkristall der Legierung j ermittelt werden, der die Atomradienabweichung vom mittleren Atomradius abbildet [9]. Dieser Parameter wurde in erster Linie als Kriterium für die Stabilität eines Mischkristalls betrachtet [90]. Er könnte jedoch auch verwendet werden, um die Mischkristallverfestigung in konzentrierten Mischkristallen zu bewerten. Im Folgenden wird dargelegt, wie sich δ_j mithilfe des Varvenne-Modells herleiten lässt.

4.2.3 Theoretische Grundlagen des Parameters δ_j

Einen theoretischen Hintergrund des Parameters δ_j für kfz HEAs liefern Varvenne et al. [9] basierend auf der Bewegung von Shockley-Partialversetzungen. Für die Herleitung des Parameters δ_j wird an den Verfestigungsparameter aus der Theorie $\left(\sum_i x_i (\Delta\bar{V}_i^2 + \sigma_{\Delta\bar{V}_i}^2)\right)^{\frac{1}{2}}$ angeknüpft. Zunächst wird $\sigma_{\Delta\bar{V}_i}^2$ an dieser Stelle vernachlässigt [9]. Lokale Fluktuationen im Mischkristall werden durch δ_j also nicht abgebildet. Die Volumenabweichung $\Delta\bar{V}_i$ des Elementes i vom mittleren Volumen \bar{V} lässt sich in Abhängigkeit von den Elementkonzentrationen x_i ausdrücken. Wird, wie in Ref. [9] vorgeschlagen, eine Kristallstruktur vom Cu-Strukturtyp betrachtet, folgt mit der Gitterkonstante a des effektiven Mediums:

$$\Delta\bar{V}_i = \sum_k x_k \cdot \left(\frac{\partial\bar{V}}{\partial x_i} - \frac{\partial\bar{V}}{\partial x_k}\right) = \frac{3\bar{V}}{a} \sum_k x_k \cdot \left(\frac{\partial a}{\partial x_i} - \frac{\partial a}{\partial x_k}\right). \quad (30)$$

Bei der Betrachtung eines krz (W-Strukturtyp) statt kfz Kristallgitters ändert sich die Definition von δ_j nicht. Die Kristallstruktur des Mischkristalls spielt daher an dieser Stelle keine Rolle für die Herleitung. Es wird vereinfachend angenommen, dass die Vegard'sche Regel gültig ist. Dann kann $\Delta\bar{V}_i$ vereinfacht werden zu:

$$\Delta\bar{V}_i = 3\bar{V} \left(\frac{a_i}{a} - 1\right) \quad (31)$$

umgeformt werden. Das Maß für die Substitutionsmischkristallverfestigung im Modell aus Ref. [9] ist dann:

$$\sum_i x_i \Delta\bar{V}_i^2 = 9\bar{V}^2 \left(\frac{\sum_i x_i r_i^2}{\bar{r}^2} - 1\right). \quad (32)$$

Hierbei ist \bar{r}_j^2 der mittlere Atomradius der entsprechenden Legierung. Schließlich wird die Atomradienabweichung δ_j definiert als:

$$\delta_j = \sqrt{\frac{\sum_i x_i r_i^2}{\bar{r}^2} - 1}. \quad (33)$$

Es bleibt zu klären, wie δ_j mit der kritischen Schubspannung zur Versetzungsbewegung τ_c in der Theorie von Varvenne et al. [9] korreliert. Der Zusammenhang zwischen der Atomradienabweichung δ_j und der mittleren Volumenabweichung $\Delta\bar{V}_i$ wurde bereits diskutiert:

$$\delta_j \sim \Delta \bar{V}_i. \quad (34)$$

Auch der Energieanteil $\Delta \tilde{E}_p(w)$ und $\Delta \bar{V}_i$ zeigen einen linearen Zusammenhang. Aus $\Delta \tilde{E}_p(w)$ kann die Energie ΔE_b bestimmt werden, die aufgebracht werden muss, um ein gekrümmtes Versetzungssegment in eine gerade Konfiguration zu überführen. Hierbei gilt der Zusammenhang [9]:

$$\Delta E_b \sim \Delta \tilde{E}_p(w)^{\frac{2}{3}}. \quad (35)$$

Zur Überwindung der Energiebarriere muss Arbeit verrichtet werden. Das Verrichten der Arbeit erfolgt durch die Wirkung einer Schubspannung τ auf die Versetzungslinie. Die kritische Schubspannung τ_c zur Überwindung der Barriere korreliert mit ΔE_b in Form von [9]:

$$\tau_c \sim \Delta E_b^{-\frac{2}{3}}. \quad (36)$$

Somit zeigt sich, dass τ_c und δ_j einen linearen Zusammenhang aufweisen:

$$\tau_c \sim \delta_j. \quad (37)$$

Der Parameter δ_j liefert also einen simplen, experimentellen Zugang zur Beschreibung der Mischkristallverfestigung in HEAs. Lediglich der mittlere Atomradius \bar{r}_j , die individuellen Atomradien r_i und die Elementkonzentrationen werden benötigt, um den Grad der Verzerung zu bestimmen. Jedoch müssen bei der Bewertung der Mischkristallverfestigung die Randbedingungen des Modells beachtet werden:

- Das Modell beruht auf versetzungsbasierter Plastizität im kfz Kristallgitter. Eine Diskussion zur Untersuchung von krz, konzentrierten Mischkristallen erfolgt in Kapitel 4.6.
- Die Auswertung der *MSAD* im Modell von Okamoto et al. [88] legt dar, dass die Verwendung von Literaturwerten für die individuellen Atomradien nicht angebracht ist. Da die *MSAD* bzw. die individuellen Atomradien r_i vom betrachteten System abhängen, müssen für die entsprechenden Systeme angepasste Atomradien ermittelt werden. Das Vorgehen zur Ermittlung angepasster, individueller Atomradien im System Nb-Mo-Cr-Ti-Al erfolgt in Kapitel 4.4.

Trotz der genannten Randbedingungen wird die Mischkristallverfestigung mithilfe des Parameters δ_j in Kapitel 4.6 untersucht und die Anwendbarkeit bewertet.

4.3 Temperaturabhängige Festigkeit

4.3.1 Experimentelle Befunde

Zur Bewertung von δ_j als Parameter für das Ausmaß der Gitterverzerrungen in ARCCAs sollen δ_j -Werte und die entsprechenden Festigkeiten der Legierungen j aus dem System Nb-Mo-Cr-Ti-Al gegenübergestellt werden. Als Festigkeit wird in dieser Arbeit der Übergang von der rein elastischen zur elastisch-plastischen Verformung definiert. Die Festigkeit ist daher das geeignete Maß zur Untersuchung der Mischkristallverfestigung, weil Effekte durch Versetzungs-Versetzungs-Wechselwirkungen weitestgehend unterbleiben. Experimentell wurden zur Charakterisierung der Festigkeit die 0,2 %-Dehngrenze $R_{p0,2}$ ermittelt. Zusätzlich dienen die experimentell Mikrohärte mH Nanohärte nH als Ersatzwerte für die Festigkeit.

In krz Metallen und Substitutionsmischkristallen ist die Festigkeit stark temperatur- und dehnratenabhängig [91]. Die Zusammenhänge sind in Abbildung 23 schematisch verdeutlicht. Die Festigkeit wird durch die temperaturabhängige 0,2 %-Dehngrenze $R_{p0,2}$ und Nano Härte nH dargestellt. In Bereich I steigt bei konstanter Dehnrate die Festigkeit mit sinkender Temperatur T an, während bei gleichbleibender Temperatur und Erhöhung der Dehnrate $\dot{\epsilon}$ die Festigkeit ebenfalls ansteigt. Die Bereiche I und II werden durch die charakteristische Knietemperatur T_{Knie} voneinander abgegrenzt. Diese Temperatur wird in diesem Kapitel nachfolgend erläutert. Eine nahezu Temperatur- und Dehnratenunabhängigkeit der Festigkeit kennzeichnet Bereich II. In Bereich III zeigt die Festigkeit einen Abfall mit steigender Temperatur, der bei niedrigen Dehnraten stärker ausgeprägt ist. Die mechanischen Kennwerte, die in Bereich II nahezu konstant sind, werden im Folgenden als athermische Kennwerte $R_{p0,2}^{\text{ath}}$ und nH^{ath} definiert. Die dargestellten drei Temperaturbereiche konnten beispielsweise für den krz Mischkristall Fe-3Si (Ma.%) beobachtet werden [92,93]. Es ist zu erkennen, dass bei dieser Legierung der Bereich II nur in einem vergleichsweise geringen Temperaturintervall zu finden ist. Vielmehr handelt es sich um einen fließenden Übergang von Bereich I zu III [92].

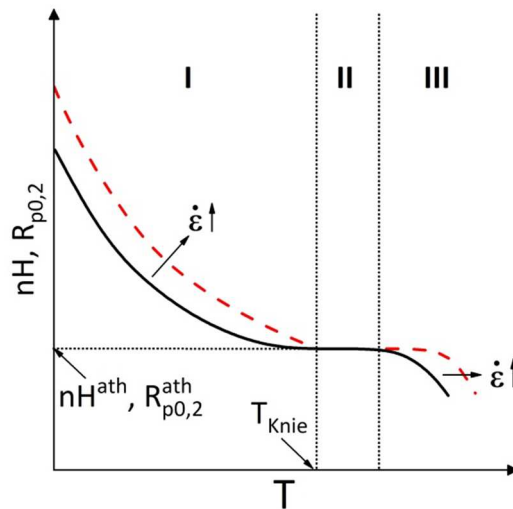


Abbildung 23: Vereinfachte Darstellung der temperaturabhängigen Nanohärte nH und 0,2 %-Dehngrenze $R_{p0,2}$ sinngemäß Ref. [94]. Temperaturbereiche I, II und III sind durch vertikale, gepunktete Linien voneinander getrennt. Die gestrichelte, rote Linie deutet Temperaturabhängigkeit bei höherer Dehnrates an; die horizontale, gepunktete Linie definiert die athermische Festigkeit und die experimentell bestimmbaren Kennwerte: die athermische Nanohärte nH^{ath} bzw. die athermische 0,2 %-Dehngrenze $R_{p0,2}^{ath}$.

4.3.2 Einfluss von Schraubenversetzungen auf die Festigkeit

Die Temperatur- und Dehnratenabhängigkeit in krz Metallen in Bereich I lässt sich durch die thermisch aktivierte Bewegung von Schraubenversetzungen mithilfe der Bildung von Kinkpaaren erklären [91]. Das zu überwindende Maximum des Peierlspotenzials für die Bewegung der Schraubenanteile von Versetzungen in krz Kristallen ist signifikant höher als das des Peierlspotenzials der Nichtschraubenanteile [95]. Es stellt sich die Frage, wieso der Beginn der einsetzenden, plastischen Verformung nicht durch die Nichtschraubenanteile bestimmt wird, obwohl deren Peierlsspannung bereits bei kleineren Belastungen erreicht wird. Zur Begründung dieses vermeintlichen Widerspruchs wird zunächst die plastische Dehnung durch bereits in Metallen vorhandene Versetzungen abgeschätzt [96]. Zur Abschätzung dient die Abgleitung γ , die in derselben Größenordnung wie die plastische Dehnung ϵ liegt und vom Burgersvektor b , der Versetzungsdichte ρ und der mittleren Abgleitdistanz \bar{x} , die ungefähr der Korngröße entspricht, abhängt. Für $b \approx 3 \text{ \AA}$, $\rho_V \approx 10^9 \text{ m}^{-2}$ und $\bar{x} \approx 500 \text{ \mu m}$ ergibt sich für die plastische Dehnung ϵ (bzw. die Scherung γ), wenn alle gleitfähigen Versetzungen vollständig abgleiten [96]:

$$\varepsilon \approx \gamma = b\rho_V \bar{x} \approx 1,5 \cdot 10^{-4}. \quad (38)$$

Die abgeschätzte plastische Dehnung ist um eine Größenordnung kleiner als diejenige, für die $R_{p0,2}$ ermittelt wird. Somit kann angenommen werden, dass es bei den experimentell bestimmten Festigkeitswerten bereits zu einer Erhöhung der Versetzungsdichte durch Versetzungsquellen gekommen sein muss. Es sei bemerkt, dass der Übergang zum plastischen Fließen in Polykristallen erst dann erreicht ist, wenn jedes Korn sich plastisch verformt [97]. Somit lässt sich die Abschätzung auch auf grobkörnige Polykristalle – wie im vorliegenden Fall der HEAs – übertragen.

Ein Modell von Gröger und Vitek [98] zur Erhöhung der Versetzungsdichte während plastischer Verformung in krz Metallen könnte erklären, wieso die Bewegung der Schraubenversetzungen die Festigkeit bestimmt. Der Mechanismus ist schematisch in Abbildung 24 dargestellt. Ausgangspunkt ist eine Frank-Read-Quelle, die durch eine angelegte Spannung Versetzungsringe emittiert [98]. Während sich die Nichtschraubenanteile der Versetzungen wegen der vergleichsweise geringen Peierlsspannung schnell von der Quelle wegbewegen, stauen sich die geraden Schraubenanteile der Versetzungen an der Quelle an [98]. Damit die Versetzungsquelle aktiv bleibt, müssen sich auch die Schraubenanteile der Versetzungen bewegen. Dies ist jedoch nur durch eine höhere, angelegte Spannung möglich. Eine höhere Festigkeit aufgrund der sich aufstauenden Schraubenversetzungen ist die Folge. Sie könnten aus diesem Grund festigkeitsbestimmend in krz Metallen sein.

Aufgrund der dreidimensionalen Aufspaltung des Versetzungskerns von reinen Schraubenversetzungen ist die aufzubringende Peierlsspannung in Temperaturbereich I sehr hoch, um die gesamte Versetzung auf einmal in ein benachbartes Peierlstal zu bewegen [98]. Die Energie, die bei Temperaturen unterhalb T_{knie} durch thermische Fluktuationen zur Verfügung gestellt wird, ist hierfür nicht ausreichend [99]. Stattdessen findet die Bewegung von Schraubenversetzungen durch die Bildung und die Ausbreitung von sogenannten Kinkenpaaren statt.

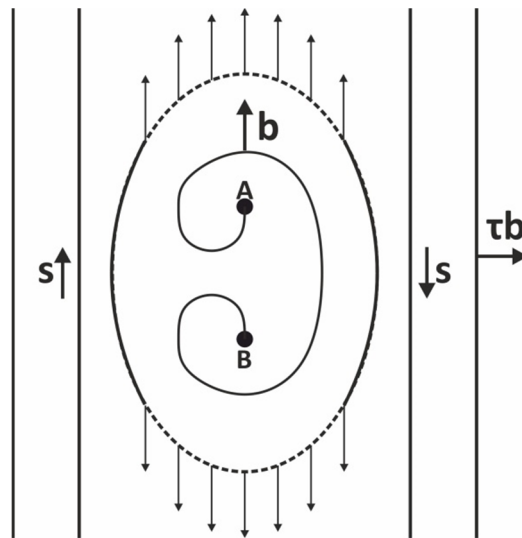


Abbildung 24: Schematische Darstellung einer Versetzungsquelle (Mitte) in einem Kristall nach Ref. [98]. Versetzung an der Quelle wird an den Punkten A und B gepinnt. Der Burgersvektor b und die (auf die Versetzungslänge normierte) Peach-Köhler-Kraft τb für die Schraubenversetzungen sind gekennzeichnet. Die durch die Peach-Köhler-Kraft aktivierte Versetzungsquelle erzeugt Versetzungsringe (Ellipse). Nichtschraubenanteile (gestrichelt) breiten sich schnell aus (dünne Pfeile) und lassen gerade Schraubenversetzungen mit entgegengesetztem Linienvektor s (kompakte, gerade Linien) zurück.

4.3.3 Kinkenpaarbildungsenthalpie

Eine vollständig ausgebildete Kinke ist ein Versetzungssegment, das zwei Versetzungssegmente in benachbarten Peierlstälern miteinander verbindet (Abbildung 25b, unten). Die Bildung von sogenannten Kinkenpaaren ist ein thermisch aktivierter Prozess und ist geschwindigkeitsbestimmend für die Versetzungsbewegung [91]. Grundsätzlich lässt sich Bereich I der temperaturabhängigen Festigkeit aus Abbildung 23 wiederum in zwei Unterbereiche Ia, bei tieferen Temperaturen und hohen angelegten Spannungen, und Ib, bei höheren Temperaturen und niedrigen angelegten Spannungen, unterteilen. In den beiden Unterbereichen ist die Kinkenpaarbildungsenthalpie ΔH_{KP} unterschiedlich zu bestimmen. Die vorliegenden, unterschiedlichen Zustände der Kinkenpaare in beiden Unterbereichen werden im Folgenden erläutert. Die Herleitung der Kinkenpaarbildungsenthalpie sowie der temperaturabhängigen Festigkeit sind Ref. [99] entnommen.

Grundsätzlich muss zur Bestimmung der Kinkenpaarbildungsenthalpie ΔH_{KP} zunächst ein Modell für die Form des Peierlspotenzials angenommen werden. Vereinfacht kann das

Peierlspotenzial $U(y)$ zwischen zwei Peierlstälern mit dem Abstand $y = \lambda$ als parabolische Funktion mit dem Scheitelpunkt bei $y = \lambda/2$ angenommen werden (Abbildung 25a). Hierbei ist U_0 die Linienenergie der Schraubenversetzung im Peierlstal. Der Koeffizient α der Amplitude αU_0 befindet sich in der Größenordnung von 0,1 % [99]. Wenn die Form des Peierlspotenzials bekannt ist, kann die Form und die Energie einer vollständig ausgebildeten Kinke ermittelt werden. Eine vollständig ausgebildete Kinke endet im benachbarten Peierlstal. Für ein parabolisches Peierlspotenzial besitzt das Versetzungssegment mit Kinke die Form einer Cosinus-Funktion (Abbildung 25b, unten). Die Energie einer einzelnen Kinke U_K ist dann [99]:

$$U_K = \frac{\pi}{2\sqrt{2}} \lambda U_0 \sqrt{\alpha}. \quad (39)$$

Aus U_K kann die Kinkenbreite w ermittelt werden (Abbildung 25b, unten). Je größer U_K ist, desto kleiner ist w .

In Bereich Ia erreichen die einzelnen Kinken des Kinkenpaares nicht das benachbarte Peierlstal wegen der nicht ausreichenden thermischen Fluktuationen im Kristallgitter (Abbildung 25b, oben). Die beiden Kinken gehen ineinander über, sodass die geometrische Beschreibung der Versetzungslinie beide Kinken beinhalten muss. Diese erfolgt über eine Differentialgleichung in Form eines Kräftegleichgewichts, das die Linienspannung der Schraubenversetzung, das Peierlspotenzial und die angelegte Spannung τ berücksichtigt. Die Lösung dieser Differentialgleichung liefert die Form einer Cosinus-Funktion für das Versetzungssegment, das das Kinkenpaar beinhaltet (Abbildung 25b, oben). Die kritische Kinkenpaarbildungsenthalpie $\Delta H_{KP,Ia}^*$ in Bereich Ia ist dann [99]:

$$\Delta H_{KP,Ia}^* = 2U_K \left(1 - \frac{\tau}{\hat{\tau}}\right)^2. \quad (40)$$

Hierbei ist $\hat{\tau}$ die Schubspannung, die benötigt werden würde, wenn keine thermischen Fluktuationen, d. h. bei 0 K, vorhanden wären (Peierlsspannung). In Bereich Ia fließt in $\Delta H_{KP,Ia}^*$ ebenfalls die Energie einer vollständig ausgebildeten Kinke U_K ein. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die thermischen Fluktuationen zwar nur einen Energieanteil für die Kinkenpaarbildung liefern. Der restliche Anteil zur Bildung ausbreitungsfähiger Kinken wird aber durch die Kraftwirkung auf die Versetzungslinie infolge der angelegten Schubspannung τ aufgebracht.

Bei hohen Temperaturen und einer geringen, angelegten Spannung τ , im Temperaturbereich Ib, reicht die thermische Energie aus, um vollständig ausgebildete Kinken zu erzeugen. Die Abschätzung der Kinkenpaarbildungsenthalpie ΔH_{KP} kann also in diesem Bereich durch eine einfache Energiebilanz erfolgen:

$$\Delta H_{KP} = 2U_K + U_{K-K} - \tau b \lambda L \quad (41)$$

Der Energieanteil U_{K-K} rührt von der Anziehung von Kinken mit entgegengesetztem Linienvektor und einem gewissen Abstand L her. Die kritische Kinkenpaarbildungsenthalpie ΔH_{KP}^* lässt sich schließlich durch die Bestimmung des kritischen Kinkenpaarabstandes L^* (dargestellt in Abbildung 25b, unten) berechnen:

$$\Delta H_{KP,lb}^* = 2U_K \left(1 - C \cdot \frac{1}{2U_K} \sqrt{\tau} \right). \quad (42)$$

Die Konstante C beinhaltet die Querkontraktionszahl ν , den Schubmodul μ und die geometrischen Größen b und λ .

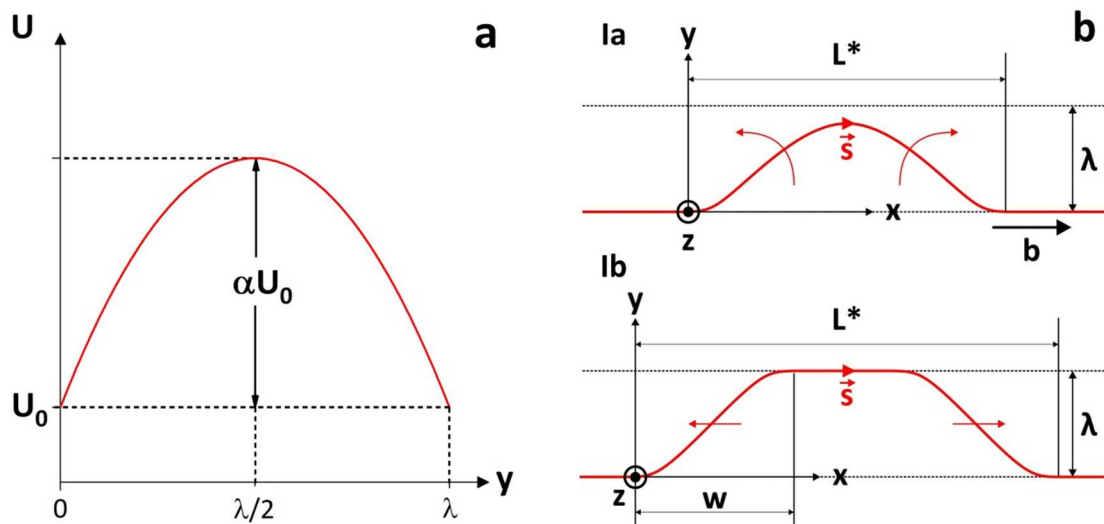


Abbildung 25: a) Peierls-Potenzial zwischen zwei Peierlstälern mit einer parabolischen Form; αU_0 kennzeichnet die Amplitude des Potenzials; Koordinatenachsen sind mit denjenigen in Abbildung 25b identisch. b) Schematische Darstellung eines Schraubenversetzungssegmentes mit Kinkenpaaren im Temperaturbereich Ia und Ib. Rote Pfeile zeigen die Ausbreitungsrichtung des Kinkenpaares, sobald die kritische Kinkenpaarbildungsenthalpie ΔH_{KP}^* erreicht ist. Geometrische Größen sind der Burgersvektor b , der Linienvektor s , der kritische Kinkenpaarabstand L^* , die Kinkenbreite w und der Peierls-talabstand λ sind dargestellt.

4.3.4 Scherraten- und Temperaturabhängigkeit

Die Scherrate $\dot{\gamma}$, die ein Maß für die makroskopische Dehnrates $\dot{\epsilon}$ ist, stellt sich in Abhängigkeit von der Temperatur als Arrheniusfunktion dar [99]:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H_{KP}^*}{kT}}. \quad (43)$$

Hierbei ist $\dot{\gamma}_0$ ein Vorfaktor, der von der Frequenz der Kinkenpaarbildungsvorgänge (sowohl ausbreitungsfähige als auch nichtausbreitungsfähige Kinkenpaare), von der Anzahldichte gleichzeitig aktiver Kinkenpaarbildungsvorgänge und von den geometrischen Größen b und λ abhängt. Durch Einsetzen der Gleichungen (40) bzw. (42) in (43) und Auflösen nach der angelegten Spannung τ , lässt sich die kritische Schubspannung zur Bewegung von Schraubenversetzungen ermitteln. Im Folgenden wird τ zu τ_{th} umformuliert. Es handelt sich hierbei nämlich lediglich um den thermischen Teil der Schubspannung.

Im Bereich Ia besitzt die Abhängigkeit des thermischen Anteils der kritischen Schubspannung $\tau_{th}/\hat{\tau}$ von der Temperatur folgende Form [99]:

$$\frac{\tau_{th,Ia}}{\hat{\tau}} = 1 - \left(\frac{T}{T_{Knie}}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (44)$$

Für den Bereich Ib ergibt sich ein quadratischer Zusammenhang zwischen $\tau_{th}/\hat{\tau}$ und der Temperatur [99]:

$$\frac{\tau_{th,Ib}}{\hat{\tau}} \sim \left(1 - \frac{T}{T_{Knie}}\right)^2. \quad (45)$$

Die Knietemperatur T_{Knie} ist hierbei von U_K und der Scherrate $\dot{\gamma}$ abhängig [99]:

$$T_{Knie} = \frac{2U_K}{k \cdot \ln\left(\frac{\dot{\gamma}_0}{\dot{\gamma}}\right)}. \quad (46)$$

Die Temperaturabhängigkeiten von $\tau_{th}/\hat{\tau}$ in Bereich Ia und Ib sind in Abbildung 26 beispielhaft für ein Metall mit einer Querkontraktionszahl $\nu = 0,3$ dargestellt. Am Übergang zwischen Bereich Ia und Ib sind die benötigten Schubspannungen τ_{th} gleich. Über- bzw. unterhalb des Übergangs ist derjenige Kinkenpaarbildungsmechanismus aktiv, der eine geringere Spannung τ_{th} benötigt.

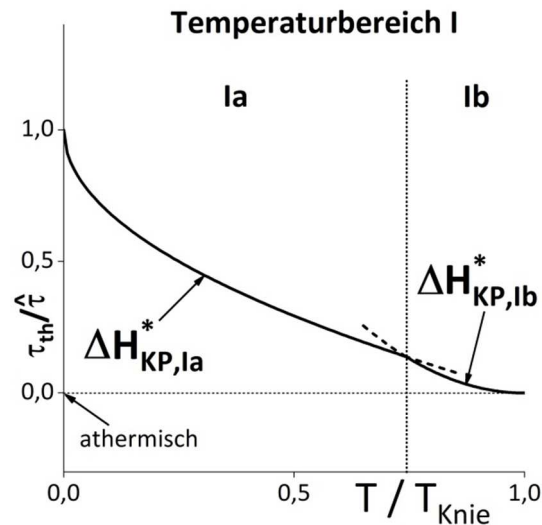


Abbildung 26: Qualitativer Verlauf des auf die Peierlsspannung normierten, thermischen Anteils der benötigten Schubspannung τ_{th} zur Versetzungsbewegung. Die gepunktete Linie trennt die sich mechanistisch voneinander unterscheidenden Temperaturbereiche Ia und Ib. Kompakte Linien verdeutlichen die Temperaturabhängigkeit, die im jeweiligen Temperaturbereich aktiv sind. Gesetzmäßigkeiten sind im Fließtext in den Gleichungen beschrieben.

Der theoretische Schubspannungsverlauf aus den Gleichungen (44) und (45) konnte experimentell durch Zugversuche an Mo-Einkristallen nachgewiesen werden [100].

Die Dehnraten- bzw. Scherratenabhängigkeit von der Temperatur, dargestellt durch $\frac{d\tau}{d\ln\dot{\gamma}}$ ergibt in Bereich Ib einen parabolischen Zusammenhang mit der Temperatur T [99]:

$$\frac{d\tau}{d\ln\dot{\gamma}} \sim \left(\frac{T}{T_{Knie}}\right) \left(\frac{T_{Knie}-T}{T_{Knie}}\right). \quad (47)$$

Die Dehnratenabhängigkeit sinkt also für steigende Temperaturen und verschwindet bei der Knietemperatur T_{Knie} .

4.3.5 Athermische Festigkeit und Festigkeit bei hohen Temperaturen

Oberhalb der Knietemperatur T_{Knie} ist zunächst keine signifikante Temperaturabhängigkeit der Festigkeit zu erwarten. Sie wird deshalb auch athermische Festigkeit genannt. Auch eine Dehnratenvariation sollte die Festigkeit nicht beeinflussen [101].

Bei signifikant höheren, homologen Temperaturen oberhalb $T/T_{\text{Solidus}} \approx 0,5$ [19] spielen diffusionsbasierte Mechanismen eine festigkeitsbestimmende Rolle. Stufenversetzungen können bei diesen Temperaturen klettern, um Hindernisse wie Jogs/Sprünge in Versetzungslinien zu umgehen [102]. Je höher die Temperatur, desto leichter finden Diffusionsprozesse statt und desto niedriger wird die Festigkeit in Temperaturbereich III.

4.4 Methoden zur Untersuchung der Mischkristallverfestigung

4.4.1 Legierungsentwicklung

Die vergleichende Bewertung von δ_j als Maß für die Gitterverzerrungen im Mischkristall von nahe-äquiatomaren Legierungen und somit als Größe zur Beschreibung der Mischkristallverfestigung im Sinne von Ref. [9] erfolgte durch systematische Variation der Legierungszusammensetzung im System Nb-Mo-Cr-Ti-Al. Die somit erhaltenen Legierungen wurden nach der schmelzmetallurgischen Herstellung und Homogenisierung sowohl mikrostrukturell als auch mechanisch charakterisiert. Es erfolgte anschließend eine Gegenüberstellung von δ_j der Legierungen j und deren entsprechenden Festigkeit mithilfe der Mikrohärtigkeit mH , Nanohärte nH und 0,2 %-Dehngrenze $R_{p0,2}$. Insgesamt wurde zur Bewertung der Substitutionsmischkristallverfestigung mithilfe des Parameters δ_j eine Serie von neun Legierungen untersucht, die in Abbildung 27 dargestellt ist. Die Variation der Legierungszusammensetzung war an metallphysikalische Randbedingungen gebunden. Die Hauptbedingung war, dass bei allen Legierungen der Serie der Volumengehalt von intermetallischen Sekundärphasen nach der Homogenisierung vernachlässigbar gering ist. Da Cr und Nb potenziell solche Sekundärphasen bilden (Variationen der Phasen Cr_2Nb und $\text{Al}(\text{Mo},\text{Nb})_3$, siehe Kapitel 3.4.2), wurde die Konzentration dieser beiden Legierungselemente systematisch reduziert. Sowohl die binäre, äquiatomare Legierung NbMoCrTiAl, die für diese Legierungsserie die Ausgangslegierung darstellt, als auch die quaternären, äquiatomaren Legierungen MoCrTiAl und NbMoTiAl, die die Randlegierungszusammensetzungen der Serie bilden, wurden in Kapitel 3 detailliert hinsichtlich ihres Gefüges und ihrer Kristallstruktur charakterisiert. Somit war davon auszugehen, dass auch die Derivate dieser Legierungen NbMoCr $_x$ TiAl und Nb $_x$ MoCrTiAl ($x = 0,25, 0,5$ und $0,75$) nahezu vollständig einphasige Gefüge bilden.

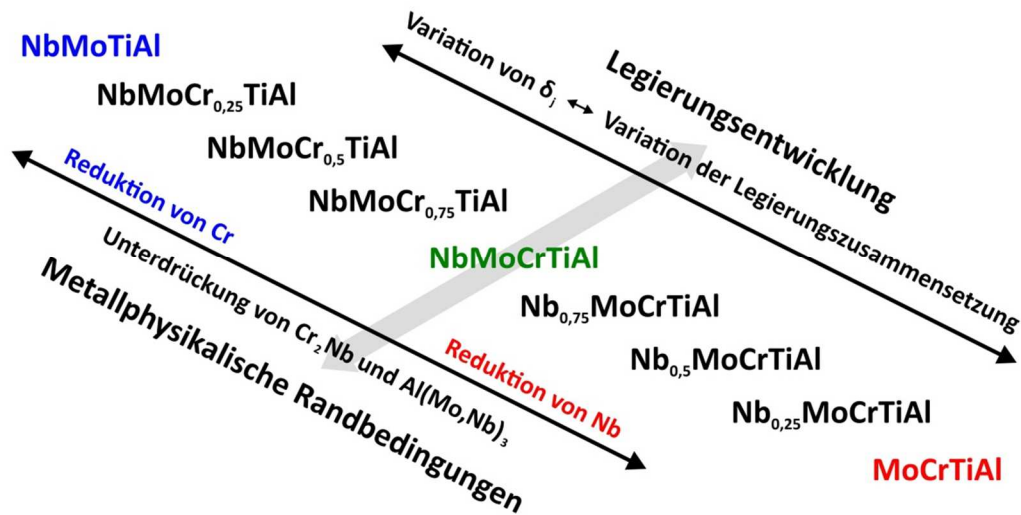


Abbildung 27: Darstellung der Legierungsserie, die zur Bewertung des Parameters δ_j zur Beschreibung der Mischkristallverfestigung verwendet wird.

Neben den vorgestellten Legierungen wurde eine experimentelle Charakterisierung der Kristallstruktur und der Festigkeit an den reinen krz Metallen Cr, Mo und Nb vorgenommen. Hierfür wurden Gussproben aus den genannten Reinelementen hergestellt und bei 1500 °C (Cr) bzw. 1600 °C (Mo und Nb) für 20 h homogenisiert.

4.4.2 Experimentelle Bestimmung von δ_j

Die Verwendung des Parameters δ_j zur Bewertung der Mischkristallverfestigung in HEAs ist an einige Annahmen gebunden (siehe Kapitel 4.2.3). Varvenne et al. [9] schlagen vor, Literaturwerte für individuelle Atomradien r_i nur dann zu verwenden, wenn sowohl alle Legierungselemente als auch der Mischkristall der nahe-äquiatomaren Legierungen aus diesen Elementen dieselbe Kristallstruktur besitzen. Dies ist im System Nb-Mo-Cr-Ti-Al nicht der Fall. Ti (Mg-Strukturtyp, Strukturbericht A3) und Al (Cu-Strukturtyp, Strukturbericht A1) besitzen in ihrer Reinform bei Raumtemperatur eine Kristallstruktur mit zum W-Strukturtyp unterschiedlicher Koordinationszahl (12 statt 8). Der veränderte Bindungszustand im Mischkristall kann zu einer signifikanten Änderung der individuellen Atomradien r_i führen. Somit wäre die Atomradienabweichung δ_j verfälscht, wenn bei deren Ermittlung r_i -Werte der Reinelemente aus der Literatur verwendet werden würden [103]. In dieser Arbeit werden die individuellen Atomradien r_i der Elemente i aus den Elementkonzentrationen x_i und den mittleren Atomradien \bar{r}_j der Mischkristalle in den Legierungen j durch das Lösen eines überbestimmten, linearen Gleichungssystems durch Minimierung der Fehlerquadrate numerisch ermittelt:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ x_{\text{Nb}} & x_{\text{Mo}} & 0 & x_{\text{Ti}} & x_{\text{Al}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{\text{Nb}} & x_{\text{Mo}} & x_{\text{Cr}} & x_{\text{Ti}} & x_{\text{Al}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & x_{\text{Mo}} & x_{\text{Cr}} & x_{\text{Ti}} & x_{\text{Al}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_{\text{Nb}} \\ r_{\text{Mo}} \\ r_{\text{Cr}} \\ r_{\text{Ti}} \\ r_{\text{Al}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{r}_{\text{Nb}} \\ \bar{r}_{\text{Mo}} \\ \bar{r}_{\text{Cr}} \\ \bar{r}_{\text{NbMoTiAl}} \\ \vdots \\ \bar{r}_{\text{NbMoCrTiAl}} \\ \vdots \\ \bar{r}_{\text{MoCrTiAl}} \end{pmatrix}. \quad (48)$$

Neben den in Gleichung (48) explizit aufgeführten Legierungen flossen die Konzentrationen x_i und die Gitterkonstanten sowie die daraus berechneten, mittleren Atomradien \bar{r}_j sämtlicher Legierungen aus der in Abbildung 27 dargestellten Legierungsserie ein. Zusätzlich ist der mittlere Atomradius der krz Legierungselemente Teil des Gleichungssystems. Die Elementkonzentration x_i im Mischkristall der Legierung j wurde durch standardbezogene EDX-Analyse ermittelt. Die mittleren, metallischen Atomradien \bar{r}_j ließen sich aus den mittels XRD und der Diffraktometerausgleichsfunktion DAF ermittelten Gitterkonstanten a_j bestimmen:

$$\bar{r}_j = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot a_j. \quad (49)$$

Die Reflexe in den Diffraktogrammen von Kompaktproben, mit denen teilweise die Gitterkonstanten a_j bestimmt wurden, wiesen eine gewisse Asymmetrie und Halbwertsbreiten bis zu $0,3^\circ$ auf. In diesem Fall wurden die jeweiligen Intensitätsmaxima der Reflexe zur Bestimmung des Mittelwertes der Gitterkonstanten manuell, ohne mathematische Anpassung ausgewertet. Der Fehler der Gitterkonstanten wurde konservativ abgeschätzt, indem der Gitterkonstantenbereich der zugehörigen Halbwertsbreitenposition ermittelt wurde. Zur experimentellen Bestimmung der Elementkonzentrationen und der Gitterkonstanten kamen dieselben Geräte zum Einsatz, die bereits in Kapitel 3.2 vorgestellt wurden. In Tabelle 9 sind alle relevanten Kenngrößen zur Bestimmung der individuellen Atomradien r_i aufgeführt. Die Berechnung von δ_j erfolgte schließlich nach Gleichung (1).

Tabelle 9: Konzentration x_i der Elemente i und zugehörige Gitterkonstante a_j des krz Mischkristalls in der Legierung j .

j	$x_{i,j} / \text{At.}\%$					$a_j / \text{\AA}$
	Nb	Mo	Cr	Ti	Al	
NbMoTiAl	25,2 ± 0,1	24,9 ± 0,1	-	25,2 ± 0,1	24,7 ± 0,1	3,208 ^{+0,018} _{-0,007}
NbMoCr _{0,25} TiAl	25,9 ± 0,1	23,3 ± 0,1	5,8 ± 0,1	23,0 ± 0,1	22,0 ± 0,0	3,198 ^{+0,002} _{-0,058}
NbMoCr _{0,5} TiAl	23,4 ± 0,1	22,6 ± 0,3	9,9 ± 0,1	21,6 ± 0,1	22,5 ± 0,1	3,175 ^{+0,018} _{-0,013}
NbMoCr _{0,75} TiAl	23,4 ± 0,1	20,8 ± 0,3	15,7 ± 0,3	20,4 ± 0,1	19,7 ± 0,1	3,165 ^{+0,035} _{-0,005}
NbMoCrTiAl	21,9 ± 0,1	20,1 ± 0,2	20,0 ± 0,2	19,2 ± 0,0	18,7 ± 0,1	3,149 ^{+0,021} _{-0,004}
Nb _{0,75} MoCrTiAl	17,3 ± 0,1	21,4 ± 0,1	20,8 ± 0,0	20,5 ± 0,0	20,0 ± 0,1	3,141 ^{+0,048} _{-0,011}
Nb _{0,5} MoCrTiAl	11,2 ± 0,0	23,2 ± 0,2	22,1 ± 0,1	21,5 ± 0,1	22,0 ± 0,0	3,127 ^{+0,044} _{-0,011}
Nb _{0,25} MoCrTiAl	6,5 ± 0,1	24,1 ± 0,2	23,8 ± 0,2	23,4 ± 0,1	22,2 ± 0,1	3,114 ^{+0,006} _{-0,009}
MoCrTiAl	-	25,3 ± 0,1	24,8 ± 0,0	24,5 ± 0,1	25,4 ± 0,1	3,101 ^{+0,018} _{-0,006}

4.4.3 Experimentelle Charakterisierung der Festigkeit

Die Festigkeit wurde mithilfe dreier mechanischer Materialkennwerte charakterisiert. Die Vickershärte bei Raumtemperatur mH aller Legierungen der Serie wurde mithilfe eines Qness Q10A+ Mikroindenter an metallografisch präparierten Proben bestimmt. Die metallografische Probenpräparation erfolgte nach dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Prinzip. Der Mittelwert und die Standardabweichung wurden aus 16 Härteeindrücken im Korninneren ermittelt, die mit einer Last von $F = 0,98 \text{ N}$ erzeugt wurden. Härteeindrücke an Korngrenzen oder in porösem Probenvolumen wurden als ungültig eingestuft an anderer Stelle im Korninneren wiederholt. Die Mikrohärtigkeit in GPa berechnet sich aus der mittleren Länge der Diagonalen d :

$$mH = 0,181 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (50)$$

Kapitel 4.3 verdeutlichte, dass die Festigkeit in krz Metallen und Mischkristallen signifikant von der Versuchstemperatur und der verwendeten Dehnraten abhängen. Erst oberhalb der Krietemperatur sind athermische, dehnratenunabhängige Festigkeiten zu erwarten. Die temperaturabhängige Festigkeit im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1200 °C

wurde daher experimentell untersucht, um die Knettemperatur der Legierungen im Nb-Mo-Cr-Ti-Al-System abzuschätzen.

Die Festigkeit zwischen Raumtemperatur und 400 °C wurde mittels Nanoindentation charakterisiert. Hierfür kam ein G200XP Nanoindenter (Keysight Technologies GmbH) zum Einsatz, der mit einer Laserheizung der Surface GmbH ausgestattet ist. Sowohl der Indenter als auch der Probentisch können bei besagter Vorrichtung beheizt werden. Die metallografisch präparierten Probenscheiben mit einer Maximalhöhe von 2 mm wurden mit einem Berkovich-Indenter bei einer konstanten Dehnrates von $\dot{\epsilon} = 0,05 \text{ s}^{-1}$ bis zu einer Maximaltiefe $t = 1700 \text{ nm}$ belastet. Die Korrektur der Lastrahmensteifigkeit und die Bestimmung der Flächenfunktion $A(t)$ in Abhängigkeit von t des Berkovich-Indenters erfolgten nach Oliver und Pharr [104]. Aus der Last $p(t)$ und den entsprechenden $p(t)$ - t -Verläufen wurde dann die Nanohärte nH ermittelt [101,104]:

$$nH = \frac{p(t)}{A(t)}. \quad (51)$$

Für die drei äquiatomaren Legierungen wurden auf diese Weise der Mittelwert und die Standardabweichung der temperaturabhängigen Nanohärte nH bei den Versuchstemperaturen $T = \text{RT}, 100, 200, 300$ und 400 °C aus mindestens 25 Härteeindrücken pro Legierung und Temperatur bestimmt. Zur experimentellen Abschätzung der Knettemperatur wurde die Dehnratenempfindlichkeit m_D für die Dehnraten $\dot{\epsilon} = 0,05, 0,016$ und $0,005 \text{ s}^{-1}$ unter Verwendung eines Korrelationsfaktors $C \approx 3$ [105] ermittelt [101,106]:

$$m_D = \left(\frac{\partial \ln(nH/C)}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \right)_{\epsilon, T}. \quad (52)$$

Die temperaturabhängige Festigkeit wurde durch die Ermittlung der 0,2%-Dehngrenze $R_{p0,2}$ mithilfe von weggeregelten Druckversuchen mit einer anfänglichen Dehnrates von $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Hierfür kam eine elektromechanische Universalprüfmaschine Z100 (Zwick GmbH & Co. KG) zum Einsatz, die mit einem Widerstandsofen der Firma Maytec ausgerüstet ist. Für die Druckversuche wurden quaderförmige Proben mit $(3 \cdot 3 \cdot 4,5) \text{ mm}^3$ aus den homogenisierten Gussproben entnommen und an den Stirnseiten planparallel geschliffen. Um die Reibung zwischen Druckstempeln und Probe durch Querkontraktion während des Druckversuchs zu minimieren, wurden die Stirnseiten der Druckproben mit Bornitrid benetzt.

4.4.4 Texturanalyse und Schubmodul

Für die Texturanalyse von verformten Proben wurden diese nach der mechanischen Verformung metallografisch präpariert. Die Ermittlung der Kornorientierung in der verformten Probe erfolgte mittels EBSD auf einer Probenoberfläche von $(2,1 \cdot 2,1)$ mm² bei einer Schrittweite von 5 µm.

Der Schubmodul μ_j einiger Legierungen j wurde mithilfe der Ultraschallphasenspektroskopie (UPS) an Proben mit den Abmaßen $(5 \cdot 5 \cdot 5)$ mm³ bestimmt und unter Berücksichtigung der Porosität p und der experimentell ermittelten Dichte ρ_j berechnet:

$$\mu_j = \frac{1}{1-p} \cdot \rho_j \cdot v_T^2. \quad (53)$$

Der Zusammenhang zwischen relativer Dichte und Schubmodul wurde also vereinfacht als linear abgeschätzt. Der Parameter v_T ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Transversalschallwellen, die mittels UPS bestimmt wurde. Die Bestimmung der Dichte ρ_j erfolgte mithilfe des Archimedes-Prinzips. Die UPS ist in Ref. [107] im Detail beschrieben.

4.5 Experimentelle Festigkeit

4.5.1 Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 400 °C

Die Mikrohärté mH der krz Reinmetalle und der nahe-äquiatomaren Legierungen aus dem Nb-Mo-Cr-Ti-Al System sind in Abbildung 28 dargestellt. Die Reinmetalle weisen unterschiedliche Härtewerte auf. Dies könnte von deren unterschiedlichen Knetemperaturen herrühren. Mo besitzt mit $T_{\text{Knie,Mo}} = 550$ K [108] die höchste Knetemperatur der krz Elemente und damit auch den größten Temperaturunterschied zur Raumtemperatur. Es weist außerdem die höchste Mikrohärté der drei krz Metalle auf. Der thermische Anteil der angelegten Schubspannung τ_{th} , um die kritische Kinkenpaarbildungsenthalpie ΔH_{KP}^* zu erreichen, könnte also größer als bei den anderen Metallen sein. Cr ($T_{\text{Knie,Cr}} = 373$ K [101]) und Nb ($T_{\text{Knie,Nb}} = 400$ K [108]) besitzen zwar ähnliche Knetemperaturen, aber unterschiedliche, experimentelle Mikrohärtewerte. Der Unterschied könnte aufgrund der sich stark voneinander unterscheidenden Schubmoduln ($\mu_{\text{Nb}} = 37,5$ GPa und $\mu_{\text{Cr}} = 86,8$ GPa [109,110]) zustande kommen, die den gemessenen Trend der Härtewerte reflektieren. Der Schubmodul wirkt sich auf die Linienenergie U_0 der Schraubenversetzungen aus, die wiederum die Kinkenenergie U_K beeinflusst.

Eine Korngrößenvariation in ausgewählten Legierungen wurde durch die Variation der Homogenisierungstemperatur realisiert. Beispielsweise war bei einer Erhöhung der mittleren Korngröße von 100 µm auf 400 µm in Nb_{0,5}MoCrTiAl keine Änderung der Mikrohärté mH

festzustellen. Somit ist festzuhalten, dass bei der Bewertung der festigkeitssteigernden Mechanismen die Korngrenzenverfestigung eine untergeordnete Rolle spielt. An NbMoCrTiAl wurde zusätzlich die Mikrohärtigkeit an weiteren Chargen ermittelt. Die Härte ist chargenübergreifend konstant. Herstellungsbedingte Unterschiede sind demnach nicht zu beobachten. Die Härteunterschiede zwischen den Legierungen werden unter dem Aspekt der Mischkristallverfestigung mithilfe des Parameters δ_j in Kapitel 4.6 diskutiert.

Mikroskopische Untersuchungen der Härteeindrücke, die beispielhaft für NbMoCr_{0,5}TiAl in Abbildung 29 gezeigt werden, ergeben, dass keine Rissbildung an den Eindrücken auftritt. Zudem legen Gleitlinien in der Nähe des Härteeindrucks (schwarze Pfeile in Abbildung 29) nahe, dass sich der Mischkristall der Legierungen bei Raumtemperatur durch Versetzungsbewegung plastisch verformt. Die Mikrohärtigkeit mH ist somit das Ergebnis einer versetzungs-basierten Verformung und steht unter Berücksichtigung der Versetzungsverfestigung in Relation mit der Festigkeit der Legierung. Der mechanische Werkstoffkennwert kann somit für die Bewertung der Mischkristallverfestigung herangezogen werden.

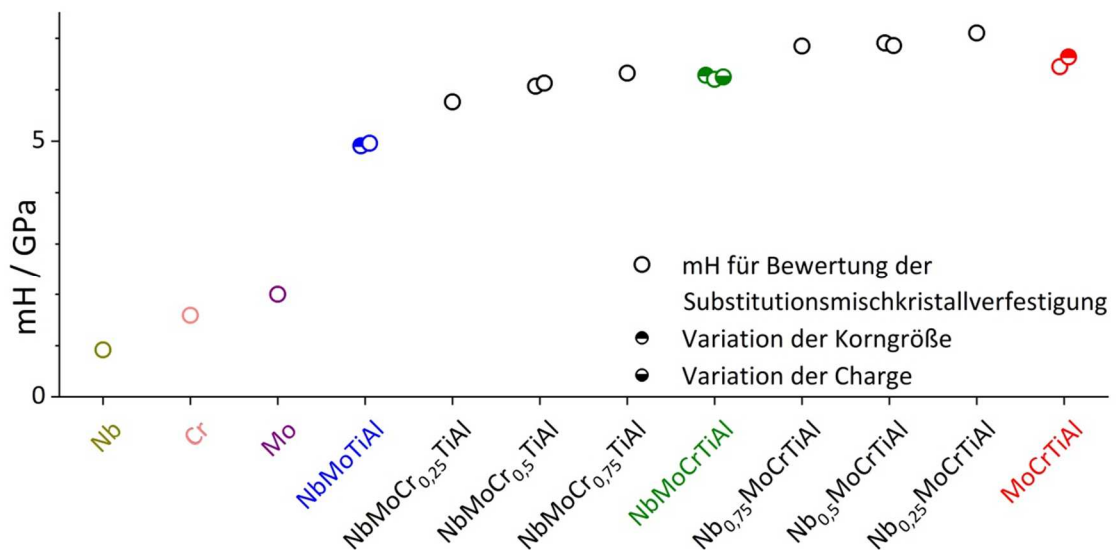


Abbildung 28: Raumtemperaturmikrohärte mH der gesamten Legierungsserie aus dem Nb-Mo-Cr-Ti-Al System und der Reinelemente Nb, Cr und Mo. Standardabweichungen in Form von Fehlerbalken sind kleiner als die Symbolgröße und deshalb nicht sichtbar. Die Härteergebnisse bei Variation der Korngröße bzw. der Charge sind ebenfalls dargestellt (siehe Legende).

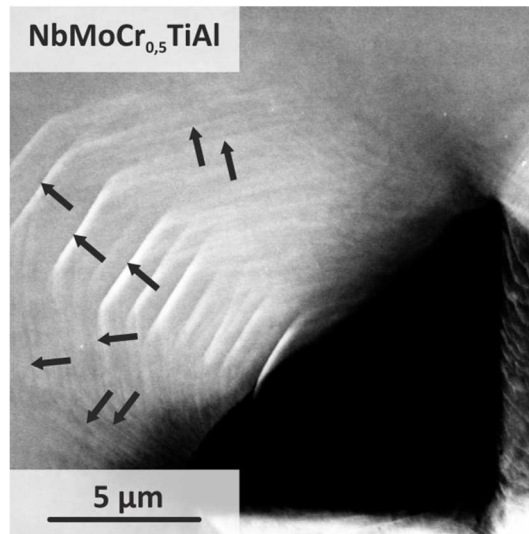


Abbildung 29: REM-Sekundärelektronenaufnahme des Ausschnitts eines Vickershärteeindrucks von NbMoCr_{0,5}TiAl zur Ermittlung von mH ; schwarze Pfeile weisen auf Gleitlinien unterschiedlich orientierter Gleitebenen.

Die Festigkeit zwischen RT und 400 °C wurde durch die Nanohärte nH charakterisiert (Abbildung 30). Zwischen RT und 200 °C nimmt sie in allen untersuchten Proben signifikant ab. Die Standardabweichung der Nanohärte bei Cr ist kleiner als die Symbolgröße der entsprechenden Werte. Somit ist auch die Härteabnahme bei Cr signifikant [101]. Während die Nanohärte von NbMoCrTiAl und MoCrTiAl ab einer Temperatur von 200 °C konstant bleibt, ändern sich die Härtewerte von NbMoTiAl und Cr [101] erst ab einer Temperatur von 300 °C nicht mehr signifikant. Dies bedeutet, dass die Krietemperatur von NbMoCrTiAl und MoCrTiAl unterhalb von 200 °C, von NbMoTiAl unterhalb von 300 °C zu erwarten ist. Die signifikante Temperaturabhängigkeit der Festigkeit unterhalb von 200 °C lässt darauf schließen, dass nicht nur bei den krz Reinmetallen Cr, Mo und Nb, sondern auch bei den krz Mischkristallen in den äquiatomaren Legierungen des Nb-Mo-Cr-Ti-Al Systems ein gewisser Festigkeitsanteil vorhanden ist, der zur Überwindung der kritischen Kinkenpaarbildungsenthalpie ΔH_{KP}^* benötigt wird. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass auch die Raumtemperaturmikrohärte mH einen temperaturabhängigen Festigkeitsanteil besitzt. Die Anwesenheit eines thermisch aktivierten Anteils in der Raumtemperaturfestigkeit ist bei der Diskussion der Mischkristallverfestigung durch Korrelation von δ_j und Raumtemperaturmikrohärte zu berücksichtigen.

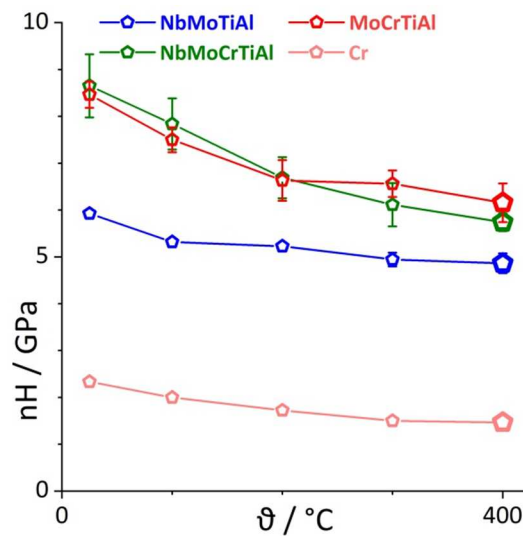


Abbildung 30: Nanohärte nH der äquiatomaren Legierungen und von Cr [101] zwischen RT und 400 °C. Standardabweichungen, deren Fehlerbalken kleiner als die Symbolgröße des entsprechenden Messpunktes sind, sind nicht sichtbar. Vergrößert dargestellte Symbole sind Nanohärtewerte, die für die Untersuchung der Mischkristallverfestigung verwendet werden. Sie werden im nachfolgenden Kapitel als nH^{ath} bezeichnet. Linien dienen der Unterstützung der Lesbarkeit des Schaubildes.

Der Verlauf der Nanohärte deutet an, dass die Knietemperatur T_{Knie} aller untersuchten Legierungen bei 300 °C überschritten wird. Um diese Aussage zu prüfen, wurde untersucht, ob die Festigkeit oberhalb von T_{Knie} nicht nur in Abhängigkeit von der Temperatur, sondern auch in Abhängigkeit von der Dehnrates gemäß Gleichung (47) stabil bleibt. Zur Untersuchung des Dehnrateseinflusses auf die Nanohärte wurde die Dehnratesempfindlichkeit m_D der äquiatomaren Legierungen bei RT und 300 °C [111] ermittelt und mit den Literaturwerten von Cr [101] verglichen. Der Dehnrateseinfluss auf die Nanohärte ist in Abbildung 31 dargestellt. Die Dehnratesempfindlichkeiten m_D von NbMoTiAl und MoCrTiAl und Mo sind mit der von Cr vergleichbar. Die von NbMoCrTiAl und Nb sind bei RT geringer. Jedoch sind alle Werte für die Dehnratesempfindlichkeit signifikant höher als der für Cr bei 300 °C. Als Vertreter für die Legierungen aus dem Nb-Mo-Cr-Ti-Al System wurde die Dehnratesempfindlichkeit von NbMoCrTiAl ebenfalls bei 300 °C ermittelt. Diese ist mit der von Cr vergleichbar. Da für Cr die Knietemperatur bei 100 °C erreicht ist, wird daraus geschlossen, dass auch die Knietemperatur von NbMoCrTiAl unterhalb von 300 °C überschritten wird. Neben der Temperaturunabhängigkeit konnte also auch ein Nachweis für die Dehnratesunabhängigkeit der Festigkeit von NbMoCrTiAl oberhalb von 300 °C erbracht werden. Es wird im

Folgendes angenommen, dass auch die anderen vom Nb-Mo-Cr-Ti-Al System abgeleiteten Legierungen bei 300 °C ihre Kriechtemperatur überschritten haben.

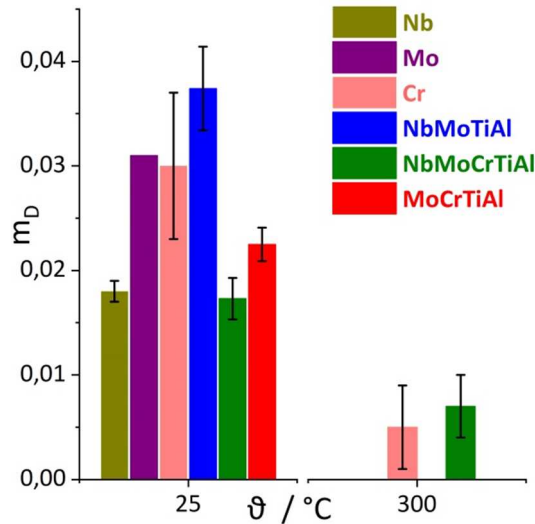


Abbildung 31: Dehnratenempfindlichkeit m_D von Cr [101], Mo [112], Nb [113], NbMoTiAl, NbMoCrTiAl und MoCrTiAl [111] bei RT, sowie von Cr [101] und NbMoCrTiAl zusätzlich bei 300 °C. Die Standardabweichung der Dehnratenempfindlichkeit von Mo ist nicht bekannt [112].

4.5.2 Temperaturbereich von 400 °C bis 1200 °C

Die Festigkeit bleibt bei MoCrTiAl zwischen einer Versuchstemperatur von 400 und 600 °C konstant, während sich bei NbMoCrTiAl die Festigkeit, die durch $R_{p0,2}$ repräsentiert wird, bis 800 °C und bei NbMoTiAl bis 1000 °C nicht verändert. Bis zu den genannten Versuchstemperaturen ist also keine Temperaturabhängigkeit der Festigkeit festzustellen. Erst oberhalb dieser Temperaturen fällt die Festigkeit der Legierungen signifikant ab. Die Festigkeit von reinem Cr bleibt im Temperaturbereich zwischen 400 °C und 500 °C konstant. Zur Bewertung der Mischkristallverfestigung sollen mechanische Kennwerte verwendet werden, die temperatur- und dehnratenunabhängig sind. Folglich fiel die Wahl für die Korrelation mit δ_j auf Werte aus dem Festigkeitsplateaubereich. Die entsprechenden Werte von $R_{p0,2}$ sind in Abbildung 32 durch eine vergrößerte Darstellung der entsprechenden Symbole hervorgehoben und werden als $R_{p0,2}^{\text{ath}}$ definiert. Oberhalb einer Versuchstemperatur von 600 °C (MoCrTiAl), 800 °C (NbMoCrTiAl) bzw. 1000 °C (NbMoTiAl) ist ein signifikanter Festigkeitsabfall zu erkennen. Dieser lässt sich auf einen kriechdominierten Fließbeginn zurückführen.

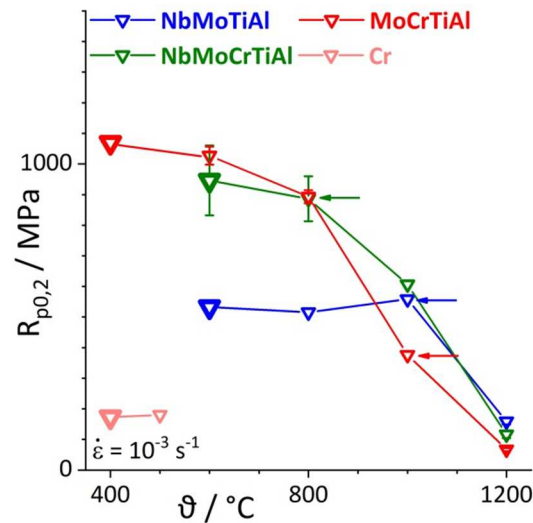


Abbildung 32: Temperaturabhängige Festigkeit der äquiatomaren Legierungen: $R_{p0,2}$ im Temperaturbereich von 400 °C (MoCrTiAl) bzw. 600 °C bis 1200 °C. $R_{p0,2}$ von Cr ist im Temperaturbereich von 400 °C bis 500 °C ebenfalls dargestellt; Festigkeiten mit vergrößert dargestellten Symbolen werden für die Bewertung der Mischkristallverfestigung verwendet und im nachfolgenden Kapitel als $R_{p0,2}^{ath}$ bezeichnet. Pfeile heben denjenigen Zustand hervor, an dem eine Fasertexturanalyse erfolgte. Linien zwischen den Symbolen dienen der Unterstützung der Lesbarkeit des Schaubildes.

Die Bewertung des Parameters δ_j zur Beschreibung der Mischkristallverfestigung soll für die in krz Metallen typischerweise auftretende Versetzungsbewegung in $\langle 111 \rangle$ -Gleitrichtungen erfolgen. Die Fasertexturanalyse von druckverformten Proben mithilfe EBSD soll zeigen, ob einerseits überhaupt eine ausgeprägte Fasertextur beobachtbar ist und andererseits welche Gleitsysteme bei der versetzungs-basierten plastischen Verformung aktiv sind. Die Orientierungskarte einer unverformten Probe von NbMoCrTiAl zeigt qualitativ eine gleichmäßige Verteilung der Kornorientierungen in Bezug auf die Druckachse (Abbildung 33a). Im Vergleich weist die Orientierungskarte einer verformten Probe derselben Legierungen qualitativ eine signifikant höhere Anzahl an Körnern mit [001]- oder [111]-Orientierung parallel zur Druckachse auf (Abbildung 33b). Diese ist auf versetzungs-basierte Verformung entlang $\langle 111 \rangle$ -Gleitrichtungen zurückzuführen, wie sie bei krz Metallen zu beobachten ist. Aus den Beobachtungen lässt sich schließen, dass die plastische Verformung in NbMoCrTiAl unterhalb von 800 °C wahrscheinlich auf Versetzungsbewegung basiert und die in krz Metallen typischen Gleitsysteme aktiv sind.

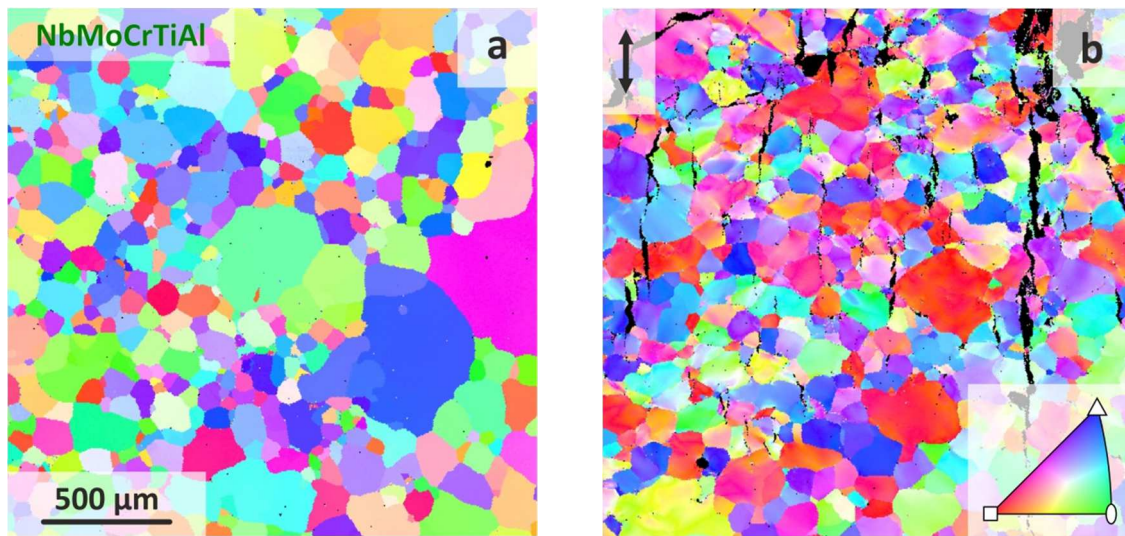


Abbildung 33: Mittels EBSD erstellte Orientierungskarten zur Fasertexturanalyse von NbMoCrTiAl: a) unverformt und b) nach einer Druckverformung bei 800 °C und einer plastischen Dehnung von 13,0 %. Der Doppelpfeil weist auf die Druckverformungsrichtung hin. Die Farbgebung der Kornorientierungen parallel zur Verformungsrichtung ist dem Standarddreieck [001]-[101]-[111] zu entnehmen.

Auch die Legierungen MoCrTiAl und NbMoTiAl weisen Anzeichen für kristallografische Ordnung auf und könnten Gleitrichtungen aufweisen, die sich von $\langle 111 \rangle$ unterscheiden [114]. Deshalb erfolgte auch an diesen Legierungen eine Fasertexturanalyse. Die hierfür mittels EBSD generierten Orientierungskarten sind in Abbildung 34 dargestellt. Beide Legierungen bilden nach einer Verformung bei 1000 °C eine ausgeprägte [001]/[111]-Fasertextur aus. Somit verformen sich auch diese beiden Legierungen genauso wie ungeordnete krz Metalle und Mischkristalle in $\langle 111 \rangle$ -Gleitrichtungen. Die Ausbildung der beobachteten Fasertextur entsteht durch die Rotation der Druckachse in Richtung der Gleitebenennormalen (in der stereographischen Projektion wird die Verformung aus der Sicht des Kristallsystems betrachtet) und wird in Abbildung 35 erläutert. Innerhalb des Standarddreiecks [001]-[101]-[111] herrscht Einfachgleitung, da immer genau ein Gleitsystem maximalen Schmidfaktor (rot eingefärbte Bereiche in Abbildung 35) aufweist [115]. Abhängig von der Position im Standarddreieck ist ein bestimmtes Gleitsystem aktiv (fett hervorgehoben in Abbildung 35a). Dieses führt zu einer Rotation der Druckachse auf eine der beiden Symmetralen ([001]-[111] bzw. [001]-[101]). Auf der Symmetralen kommt es dann zur Doppelgleitung zweier gleichberechtigter Gleitsysteme [115], bis eine nicht-rotationsfähige Orientierung der Druckachse erreicht ist. Die Legierungen der Serie aus dem Nb-Mo-Cr-Ti-Al System scheinen

dementsprechend trotz erkennbarer Anzeichen für eine kristallografische Ordnung geeignet zu sein, um die Verfestigung in krz Mischkristallen zu diskutieren.

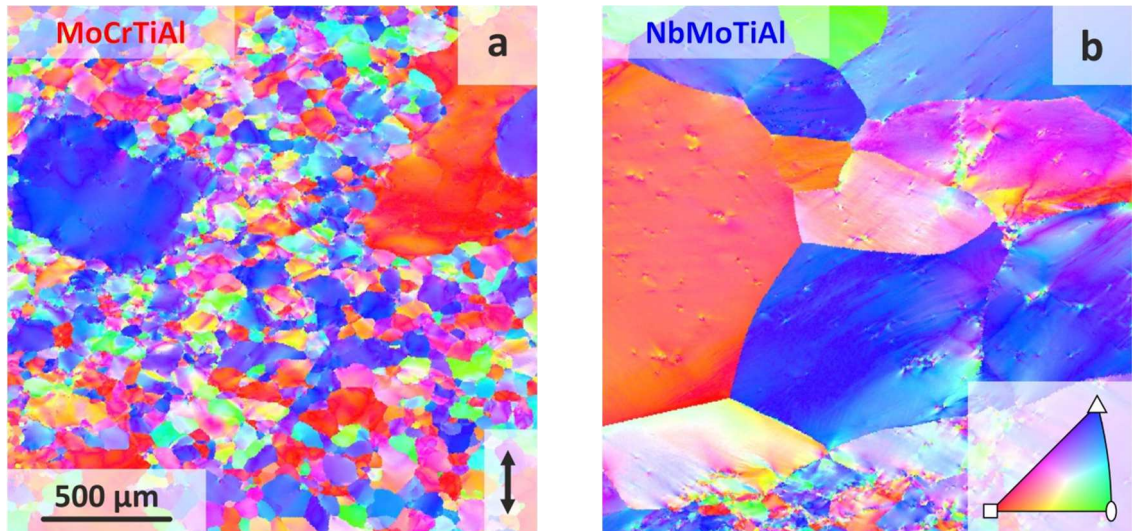


Abbildung 34: Orientierungskarte mittels EBSD zur Fasertexturanalyse von MoCrTiAl und NbMoTiAl nach einer Druckverformung. a) MoCrTiAl bei 1000 °C und maximaler, plastischer Dehnung von 18 %. b) NbMoTiAl bei 1000 °C und maximaler plastischer Dehnung von 17 %. Der Doppelpfeil weist auf die Verformungsrichtung beider Proben hin. Die Farbgebung der Kornorientierungen parallel zur Verformungsrichtung ist im Standarddreieck [001]-[101]-[111] dargestellt.

Die Orientierungskarten aus Abbildung 33 und Abbildung 34 stellen die Kornorientierungen in der untersuchten Probenfläche vor und nach der Verformung zunächst nur qualitativ dar. Die Quantifizierung der Orientierungsverteilung ist in Abbildung 36 in inversen Polfiguren abgebildet. Diese zeigen wie schon die Orientierungskarten eine ausgeprägte [001]/[111]-Fasertextur mit Vielfachen der regellosen Verteilung > 1.

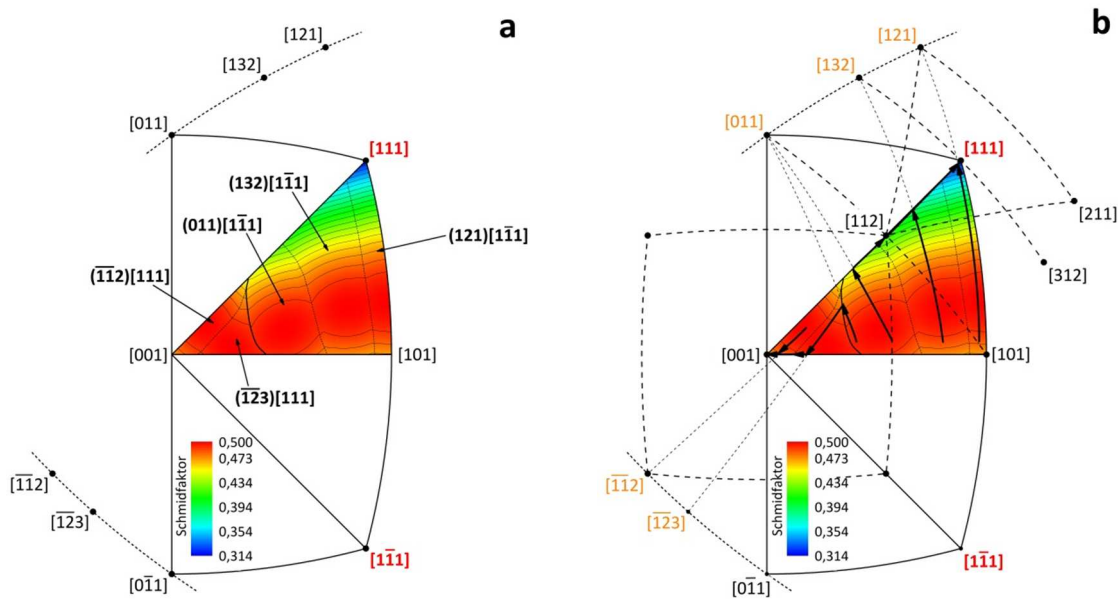


Abbildung 35: Fasertexturenentwicklung in einem krz Einkristall unter Druckbelastung mithilfe der Betrachtung des Standarddreiecks [001]-[101]-[111] mit den aktiven Gleichrichtungen (rot und fett hervorgehoben): a) Darstellung des Schmidfaktors für Einfachgleitung in den vorliegenden Gleitsystemen (fett hervorgehoben), b) Unter plastischer Verformung rotiert die Druckachse in Richtung (Pfeile im Standarddreieck) der Gleitebenennormalen (orange gekennzeichnet) und führt durch anschließende Doppelgleitung zu beobachteter [001]/[111]-Fasertextur.

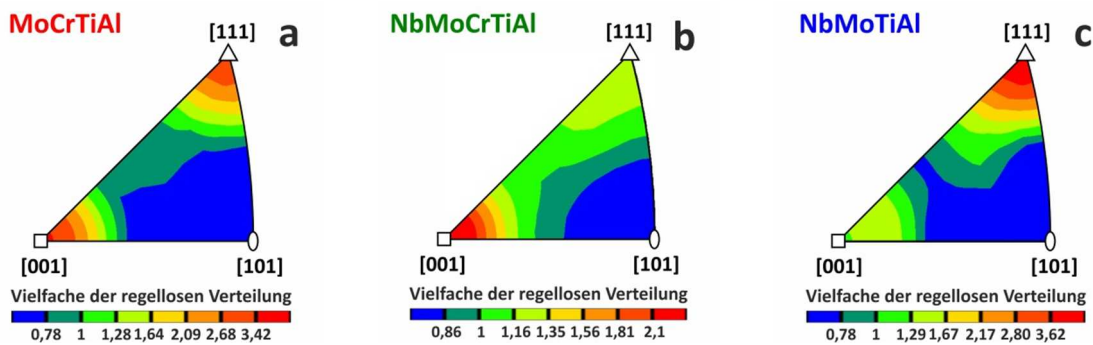


Abbildung 36: Verteilung der Kornorientierungen als Kontur in inversen Polfiguren nach einer Druckverformung von: a) MoCrTiAl (Verformungszustand wie in Abbildung 34a), b) NbMoCrTiAl (wie in Abbildung 33b) c) NbMoTiAl (wie in Abbildung 34b).

4.6 Bewertung der Substitutionsmischkristallverfestigung

4.6.1 Atomradien

Eine Übersicht über die individuellen Atomradien aller Legierungselemente r_i und der mittleren Atomradien der untersuchten Legierungen \bar{r}_j ist in Abbildung 37 gegeben.

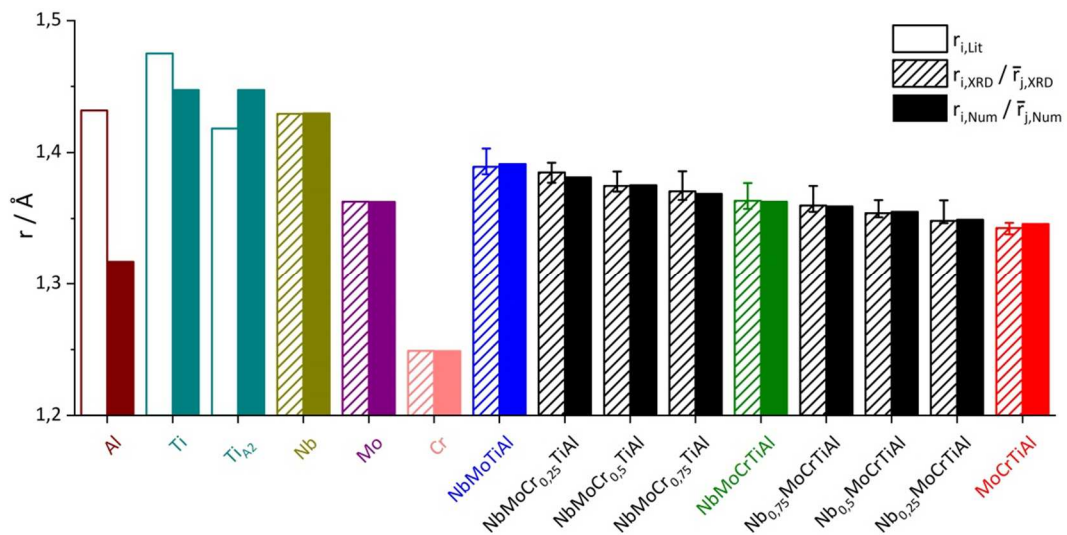


Abbildung 37: Übersicht über Atomradien der Legierungselemente r_i und der Mischkristalle \bar{r}_j in den Legierungen, die zur Bewertung der Mischkristallverfestigung verwendet werden: Die offenen Balken kennzeichnen Atomradien aus der Literatur $r_{i,Lit}$ [103], die schraffierten Balken experimentell ermittelte Atomradien $r_{i,XRD}$ bzw. $\bar{r}_{j,XRD}$ und die gefüllten Balken numerisch ermittelte Atomradien $r_{i,Num}$ bzw. $\bar{r}_{j,Num}$. Der Literaturwert des Atomradius von Ti_{A2} wurde aus der krz Hochtemperaturkonfiguration von Ti mithilfe des thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf Raumtemperatur extrapoliert [116].

Hierbei stellen die gefüllten Balken der Legierungselemente i die aus dem Gleichungssystem (48) numerisch ermittelten Atomradien $r_{i,Num}$ dar. Der Unterschied zwischen $r_{Al,Num}$ und dem Literaturwert (offene Balken) von Al $r_{Al,Lit}$ entsteht offensichtlich durch die unterschiedlichen Bindungszustände im reinen kfz Metall (Koordinationszahl 12) und im krz Mischkristall (8). Ein signifikanter Unterschied ist auch beim Vergleich der Atomradien $r_{Ti,Lit}$ (hexagonal dichtest gepackt, Koordinationszahl 12) und $r_{Ti,Num}$ festzustellen. Selbst eine Extrapolation des Atomradius der krz Hochtemperaturphase von Ti unter Berücksichtigung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($10,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [116]) führt zu einem signifi-

kant unterschiedlichen Atomradius $r_{\text{TiA}_2, \text{Lit}}$ im Vergleich zu $r_{\text{Ti, Num}}$. Die beschriebenen Beobachtungen untermauern die These von Okamoto et al. [88], dass sich die individuellen Atomradien der Legierungselemente in konzentrierten Mischkristallen je nach Legierungszusammensetzung signifikant unterscheiden. Die mithilfe von XRD experimentell ermittelten Atomradien $r_{i, \text{XRD}}$ und die entsprechenden numerisch bestimmten Radien $r_{i, \text{Num}}$ der Elemente Cr, Nb und Mo sind nahezu identisch. Diese Beobachtung ist zu erwarten, wenn bedacht wird, dass $r_{\text{Cr, XRD}}$, $r_{\text{Nb, XRD}}$ und $r_{\text{Mo, XRD}}$ als Gleichungen in das lineare Gleichungssystem (48) zur Bestimmung von $r_{i, \text{Num}}$ einfließen. Die mittleren Atomradien $\bar{r}_{j, \text{Num}}$, die mithilfe von Gleichung (12) aus $r_{i, \text{Num}}$ bestimmt werden, und die experimentellen mittleren Atomradien $\bar{r}_{j, \text{XRD}}$ weisen ebenfalls keinen signifikanten Unterschied auf. Die individuellen Atomradien $r_{i, \text{Num}}$ scheinen folglich für die Berechnung von δ_j verwendbar zu sein und keinen Widerspruch zu den von Varvenne et al. [9] genannten Bedingungen zu liefern.

Zur quantitativen Bewertung der Abweichung von experimentellen und numerisch ermittelten Daten wurde $\bar{r}_{j, \text{Num}}$ als Funktion von $\bar{r}_{j, \text{XRD}}$ dargestellt (Abbildung 38). Läge keine Abweichung der beiden Größen vor, würden die Atomradien auf einer Ursprungsgeraden mit Steigung 1 liegen, d. h. im Idealfall beschreibt folgende lineare Regression den Zusammenhang beider Größen (gestrichelte Linie in Abbildung 38):

$$\bar{r}_{j, \text{XRD}} = \bar{r}_{j, \text{Num}} \quad (54)$$

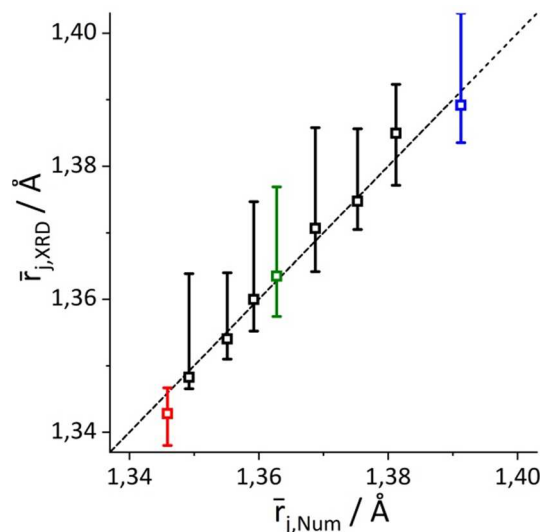


Abbildung 38: Gegenüberstellung der mittleren Atomradien aus Experiment $\bar{r}_{j, \text{XRD}}$ und numerischer Lösung $\bar{r}_{j, \text{Num}}$; die gestrichelte Linie deutet vollständige Übereinstimmung aus $\bar{r}_{j, \text{Num}}$ und $\bar{r}_{j, \text{XRD}}$ an.

Die Abweichung der numerisch bestimmten Größe von der experimentellen Größe wird durch das Bestimmtheitsmaß R^2 unter Berücksichtigung der Anzahl der Datenpunkte n abgebildet. Das Bestimmtheitsmaß R^2 steigt mit der Anzahl der erklärenden Variablen. Das modifizierte Bestimmtheitsmaß R_{adj}^2 liefert einen Wert, der nicht von der Anzahl der erklärenden Variablen p (in diesem Fall $p = 1$) abhängt:

$$R_{\text{adj}}^2 = 1 - (1 - R^2) \frac{n-1}{n-p-1}. \quad (55)$$

Für experimentelle und numerisch angepasste Atomradien beträgt $R_{\text{adj}}^2 = 97,8 \%$. Es wird daraus schlussgefolgert, dass die numerisch bestimmten, individuellen Atomradien $r_{i,\text{Num}}$ den Zustand im Mischkristall der betrachteten Legierungen des Nb-Mo-Cr-Ti-Al Systems sehr gut abbilden. Der Radius $r_{i,\text{Num}}$ wird im Folgenden vereinfacht r_i bezeichnet, $\bar{r}_{j,\text{XRD}}$ wird als \bar{r}_j definiert.

Eine Betrachtung des mittleren Atomradius \bar{r}_j in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung (Abbildung 39a) legt offen, dass \bar{r}_j mit steigender Cr- und sinkender Nb-Konzentration abnimmt. Da Cr ($r_{\text{Cr}} = 1,2488 \text{ \AA}$) den kleinsten und Nb den zweitgrößten ($r_{\text{Nb}} = 1,4297 \text{ \AA}$) Atomradius besitzt, ist der beobachtete Verlauf des mittleren Atomradius nachvollziehbar. Im Gegensatz zum mittleren Atomradius weist der Parameter δ_j in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung einen asymmetrischen Verlauf mit variierender Cr- bzw. Nb-Konzentration auf. Während δ_j mit steigender Cr-Konzentration ansteigt, bleibt der Parameter für eine sinkende Nb-Konzentration nahezu konstant (siehe Abbildung 39b). Dieser Befund lässt sich anhand des Einflusses der Elemente auf die Höhe von δ_j diskutieren. Hierfür erfolgt zunächst eine Umformung der Gleichung (1):

$$\delta_j = \sqrt{\sum_i x_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}_j}\right)^2}. \quad (56)$$

Der Term $x_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}_j}\right)^2$ ist ein Maß für die verfestigende Wirkung des jeweiligen Elements i in der Legierung j . Er ist für die Legierungen mit nahezu konstanten δ_j -Werten NbMoCrTiAl, Nb_{0,75}MoCrTiAl, Nb_{0,5}MoCrTiAl, Nb_{0,25}MoCrTiAl und MoCrTiAl für die einzelnen Legierungselemente in Abbildung 40 veranschaulicht. Zwar nimmt der Einfluss des Nb-Atomradius mit sinkender Nb-Konzentration ab, jedoch nimmt gleichzeitig die festigkeitssteigernde Wirkung (im Sinne des Parameters δ_j) durch Ti zu. Somit gleichen sich die Einflüsse der beiden Elemente auf δ_j nahezu aus. Es ist anzumerken, dass die Summe der Anteile in Abbildung 40

nicht δ_j ergibt, sondern formelbedingt δ_j^2 . Bleibt aber δ_j^2 nahezu konstant, ist dieses Verhalten auch für δ_j zu erwarten.

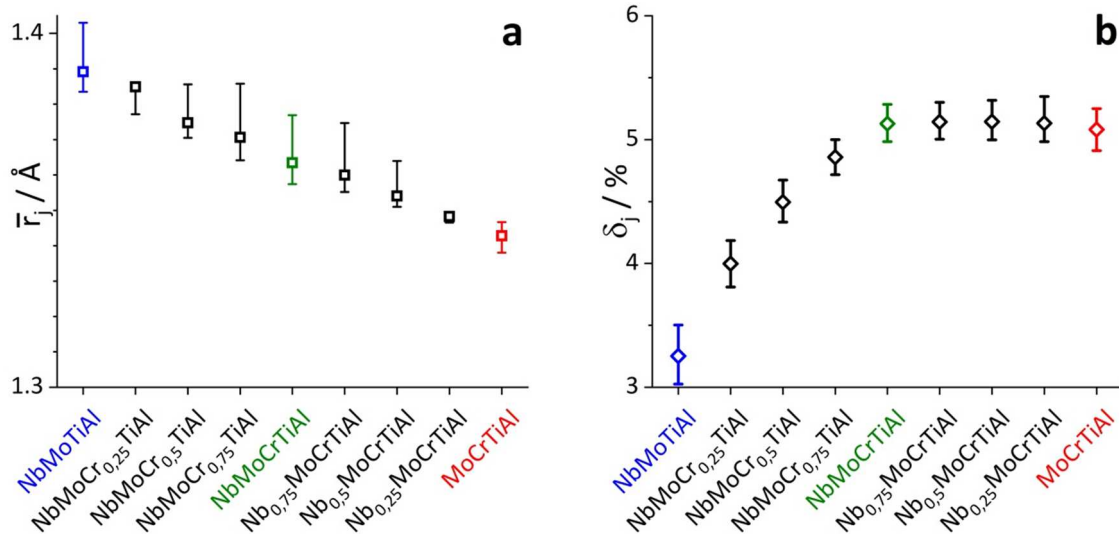


Abbildung 39: a) Mittlere Atomradien \bar{r}_j aller untersuchten Legierungen j ; b) Atomradienabweichung δ_j der Legierungen j .

Für eine Abschätzung der Unsicherheit $\Delta\delta_j$ des Parameters δ_j ist die Fortpflanzung der Unsicherheit der Messgrößen x_i und \bar{r}_j zu betrachten. Der individuelle Atomradius r_i besitzt keine Messunsicherheit, da er numerisch aus Gleichung (48) bestimmt wurde. Für die Fortpflanzung der Messunsicherheiten Δx_i und $\Delta\bar{r}_j$ gilt:

$$\Delta\delta_j \approx \left| \frac{\partial\delta_j}{\partial x_i} \right| \cdot \Delta x_i + \left| \frac{\partial\delta_j}{\partial \bar{r}_j} \right| \cdot \Delta\bar{r}_j. \quad (57)$$

Wird bei der Elementkonzentration von einer Messunsicherheit von $\Delta x_i \approx 1$ At.% ausgegangen und die experimentell ermittelte Unsicherheit der mittleren Atomradien $\Delta\bar{r}_j$ berücksichtigt, ergibt sich nach Betrachtung der Fehlerfortpflanzung diejenige maximale Unsicherheit, die in Abbildung 39b als Fehlerbalken dargestellt ist. Es ist hervorzuheben, dass der Hauptanteil von $\Delta\delta_j$ durch die Messunsicherheit der Elementkonzentration entsteht.

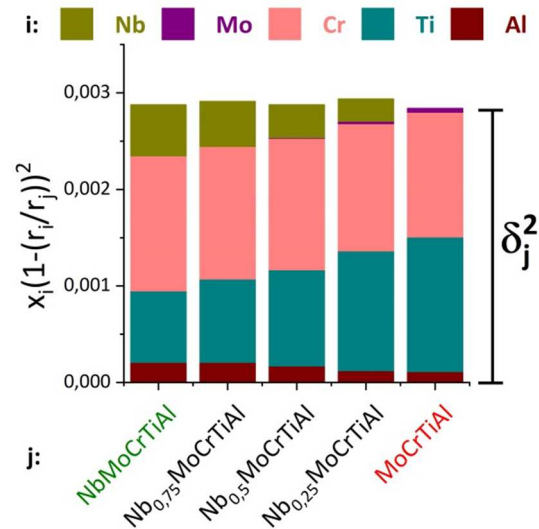


Abbildung 40: Der Term $x_i \left(1 - \frac{r_i}{r_j}\right)^2$ veranschaulicht den Einfluss der einzelnen Elemente i auf den Parameter δ_j in den Legierungen j ($\text{Nb}_x\text{MoCrTiAl}$ mit $x = 1, 0,75, 0,5, 0,25, 0$). Die Terme $x_i \left(1 - \frac{r_i}{r_j}\right)^2$ in den einzelnen Legierungen j sind als gestapelte Balken dargestellt und ergeben in ihrer Summe δ_j^2 .

4.6.2 Korrelation zwischen δ_j und Festigkeit

Aus dem Modell von Varvenne et al. [9] lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen δ_j und kritischer Schubspannung τ_c herleiten (Gleichung (37)). Wird von einem Taylorfaktor ausgegangen, der über die gesamte Legierungsserie konstant bleibt, sollte auch ein linearer Zusammenhang zwischen δ_j und experimentell ermittelten Festigkeiten vorliegen. Diese Gegenüberstellung erfolgt in Abbildung 41. Abbildung 41a zeigt qualitativ, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Raumtemperaturmikrohärte mH und δ_j vorliegt. Auch die athermischen Kennwerte nH^{ath} und $R_{p0,2}^{\text{ath}}$ korrelieren linear mit δ_j (Abbildung 41b). Für die athermischen Werte wurde die Korrelation zwar für weniger Wertepaare durchgeführt, jedoch spielen bei den betrachteten Festigkeitskennwerten thermisch aktivierte Prozesse keine Rolle. Mit thermisch aktivierten Prozessen sind bei tiefen Temperaturen die Kinkenpaarbildung und bei hohen Temperaturen diffusionsbasierte Mechanismen gemeint.

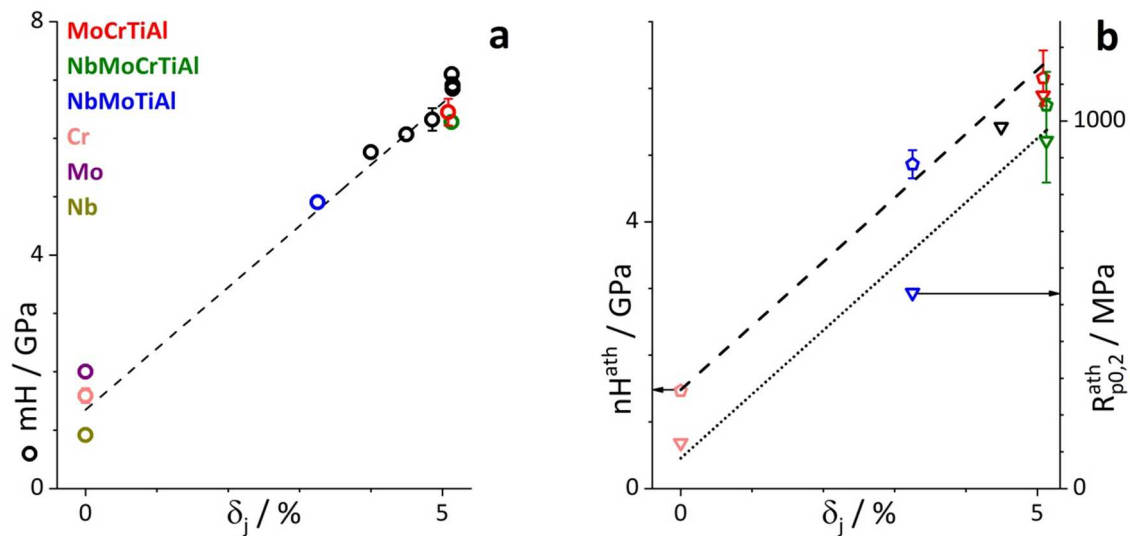


Abbildung 41: Korrelation von a) δ_j und mH sowie b) δ_j und nH^{ath} (linke Ordinate) und $R_{p0,2}^{\text{ath}}$ (rechte Ordinate); gestrichelte (mH und nH^{ath}) und gepunktete ($R_{p0,2}^{\text{ath}}$) Linien stellen die Regressionsgerade mit den kleinsten Fehlerquadraten dar.

Zur Quantifizierung der Übereinstimmung zwischen δ_j und der Festigkeit wurden die beiden Größen unter Minimierung der Fehlerquadrate linear angepasst und das modifizierte Bestimmtheitsmaß R_{adj}^2 ermittelt (siehe Tabelle 10). Obwohl die athermischen Festigkeitswerte bereits temperatur- und dehnratenabhängige Festigkeitsanteile ausklammern, sind trotzdem Abweichungen von der idealen Übereinstimmung zu beobachten. Außerdem ist die Übereinstimmung der athermischen Festigkeit für die beiden Kennwerte nH^{ath} und $R_{p0,2}^{\text{ath}}$ unterschiedlich. Die Einflüsse auf die Festigkeit werden im Folgenden diskutiert.

Tabelle 10: Festigkeitskennwerte $mH(\delta_j)$, $nH^{\text{ath}}(\delta_j)$ und $R_{p0,2}^{\text{ath}}(\delta_j)$ in Abhängigkeit von δ_j und das entsprechende, modifizierte Bestimmtheitsmaß R_{adj}^2 der linearen Regressionen.

Festigkeitskennwert	Linearer Zusammenhang	R_{adj}^2
mH	$mH(\delta_j) = (1,05 \cdot \delta_j + 1,35) \text{ GPa}$	97,7 %
nH^{ath}	$nH^{\text{ath}}(\delta_j) = (0,96 \cdot \delta_j + 1,48) \text{ GPa}$	98,6 %
$R_{p0,2}^{\text{ath}}$	$R_{p0,2}^{\text{ath}}(\delta_j) = (179,8 \cdot \delta_j + 85,4) \text{ MPa}$	92,1 %

4.6.3 Diskussion

Mithilfe des angepassten Bestimmtheitsmaßes R_{adj}^2 wurde gezeigt, dass eine Korrelation zwischen dem Parameter δ_j und der Festigkeit besteht. Eine weiterführende Diskussion der Mischkristallverfestigung in Legierungen des Nb-Mo-Cr-Ti-Al Systems kann mithilfe der Betrachtung der korrelierten Größen in Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung durchgeführt werden. Abbildung 42 verdeutlicht, dass diese Art von Auftragung die Legierungsserie in zwei Teilsereien unterteilt. Während die Reduktion von Nb in der $Nb_xMoCrTiAl$ -Serie keine signifikante Veränderung von δ_j mit sich bringt, wird durch die systematische Cr-Reduktion eine kontinuierliche δ_j -Abnahme erreicht.

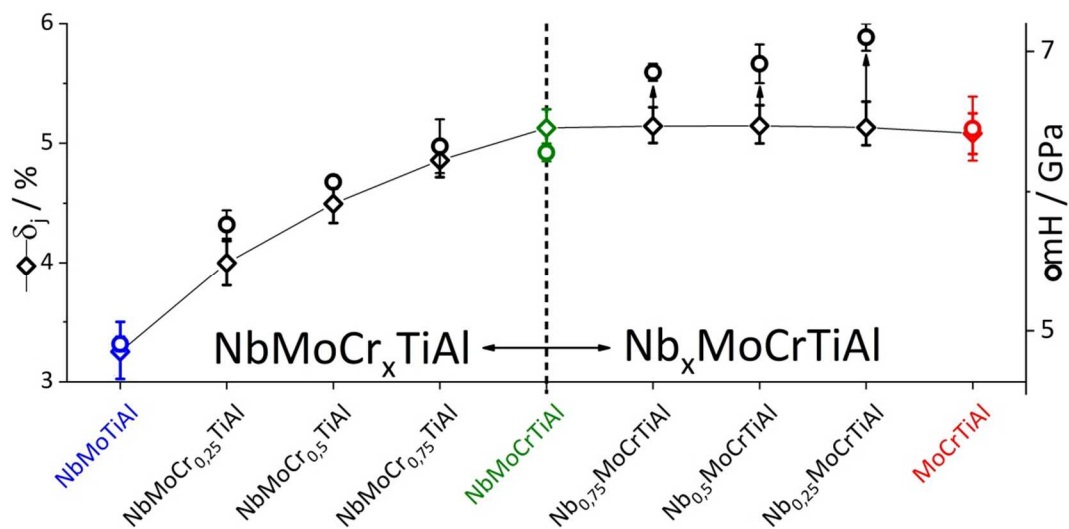


Abbildung 42: Darstellung des Parameters δ_j (Rauten-Symbole) und der Mikrohärtigkeit mH (Kreis-Symbole) in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung; die Legierungsserie kann ausgehend von der Referenzlegierung NbMoCrTiAl (gestrichelte Linie) in zwei Teilsereien $Nb_xMoCrTiAl$ und $NbMoCr_xTiAl$ unterteilt werden. Linien zwischen den Symbolen verdeutlichen den Verlauf von δ_j ; vertikale Pfeile deuten signifikante Abweichungen von einer idealen Übereinstimmung von mH und δ_j an.

Die $NbMoCr_xTiAl$ -Teilserie zeigt, dass auch die Festigkeit, die im Rahmen dieser Diskussion durch die Mikrohärtigkeit mH dargestellt wird, mit abnehmenden δ_j abnimmt. Wie bereits in Kapitel 4.2.3 gefordert wurde, müssen bei der Verwendung des Parameters δ_j gewisse Randbedingungen eingehalten und diskutiert werden. Im Folgenden wird darauf eingegangen, dass die Theorie hinter dem Parameter δ_j aus Ref. [9] eigentlich für kfz Mischkristalle entwickelt wurde, bei denen die Bewegung von Stufenversetzungen die Festigkeit bestimmt.

Von krz Reinmetallen und Mischkristallen mit geringer Fremdatomkonzentration ist bekannt, dass unterhalb der Krietemperatur hohe Peierlsspannungen der Schraubenversetzungen die makroskopische Festigkeit beherrschen [117]. Es stellt sich demnach die Frage, wieso sich eine gewisse Übereinstimmung zwischen dem Parameter δ_j und der experimentellen Festigkeit im vorliegenden System beobachtet wird. Es ist zu überprüfen, ob Stufenversetzungen in konzentrierten, krz Mischkristallen eine übergeordnete Rolle zukommen könnte.

Statham et al. [118] fanden mithilfe der Einkristall-Verformung von Legierungen im binären System Nb-Mo heraus, dass die Mobilität von Stufenversetzungen mit steigender Mo-Konzentration abnimmt. TEM-Aufnahmen von Foxall et al. [119] an Nb-16Mo (in At.%) zeigen Stufenversetzungssegmente nach der Raumtemperaturverformung und unterstützen die Annahme von Statham et al. [119]. Stufenversetzungssegmente sind in krz Reinmetallen nach der Verformung üblicherweise nicht zu beobachten, wie z. B. in reinem W [117]. In krz Mischkristallen der Legierung Fe-9Si (in At.%) wurde anhand von in situ-Verformungsversuchen bei Raumtemperatur im TEM festgestellt, dass die Mobilität von Stufen- und Schraubenversetzung vergleichbar ist [120]. Caillard [120] argumentiert, dass die Stufenversetzungen durch weitere Versetzungsringe und Si-Fremdatome an der Gleitung behindert werden. Diese Beobachtungen könnten auch eine verringerte Mobilität von Stufenversetzungen in krz Mischkristallen in Nb-Mo-Cr-Ti-Al-Legierungen erklären. In der ternären Legierung Ti-25Nb-25Zr, die ebenfalls eine vergleichbar hohe Fremdatomkonzentration wie HEAs aufweist und einphasig ist, wurde die Versetzungsgeschwindigkeit von Stufen- und Schraubenversetzungen während der Verformung bei Raumtemperatur mithilfe von TEM-Videoaufnahmen untersucht [121]. Die Bewegungsgeschwindigkeit betrug hierbei 4,5 nm/s für die Schrauben-, und 28 nm/s für die Stufenversetzung. Die Schraubenversetzung bewegte sich bei dieser Analyse zwar langsamer als die Stufenversetzung, jedoch könnte bei einer weiteren Erhöhung der Fremdatomkonzentration bis hin zu nahe-äquiatomaren Legierungen die Stufenversetzungsbewegung noch stärker eingeschränkt werden als es bereits im Mischkristall von Ti-25Nb-25Zr der Fall ist. Somit könnte die Stufenversetzungsbewegung die experimentelle Festigkeit signifikant beeinflussen.

Maresca und Curtin [122] entwickelten zwei Modelle für die temperaturabhängige und dehnratenabhängige Festigkeit in HEAs. Während eines der Modelle auf der schraubenversetzungsdominierten Festigkeit beruht, sind im zweiten Modell Stufenversetzungen festigkeitsbestimmend. Das Stufenversetzungsmodell zeigt für die Legierungen MoNbTaVW und MoNbTaW mit konzentrierten, krz Mischkristallen eine gute Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Festigkeiten oberhalb von 600 °C. Auch auf die Legierung Ti-25Nb-25Zr aus Ref. [121] wurde das Stufenmodell angewandt. Der theoretische Wert lag ebenfalls im experimentell ermittelten Wertebereich der Festigkeit. Hierbei wäre zu klären, wieso bei Legierungen der vorliegenden Arbeit auch die Raumtemperaturfestigkeit eine Übereinstim-

mung mit δ_j liefert. TEM-Untersuchungen an raumtemperaturverformten Proben von Nb-Mo-Cr-Ti-Al-Legierungen könnten zeigen, ob Stufenversetzungen sichtbar sind. Die Anwesenheit von Stufenversetzungen würde dafür sprechen, dass ihre Bewegung im konzentrierten Mischkristall eingeschränkt ist.

Bei der Betrachtung der Nb_xMoCrTiAl-Teilserie aus Abbildung 42 wird deutlich, dass neben der ausschließlichen Mischkristallverfestigung auch noch weitere verfestigende Mechanismen in den Legierungen vorliegen können, die zu einer Abweichung von der idealen Korrelation zwischen δ_j und der Festigkeit führen (vertikale Pfeile in Abbildung 42).

Besonders bei den Härteuntersuchungen durch Mikro- und Nanoindentation ist zu berücksichtigen, dass die Proben signifikant plastisch verformt werden. Für Vickersindrücke beispielsweise, die für die Bestimmung der Mikrohärtigkeit verwendet wurden, wird die plastische Verformung des umliegenden Materials mit $\varepsilon_p \approx 7\%$ abgeschätzt [105]. Wird von einem legierungsabhängigen Verfestigungsverhalten ausgegangen, könnte dieses zu Abweichungen der Härtewerte von der linearen Abhängigkeit von δ_j führen.

Der Parameter δ_j bildet diejenige Art der Mischkristallverfestigung ab, die durch die unterschiedlichen individuellen Atomradien entsteht. Zusätzlich könnte der Schubmodul μ_j die Festigkeit der Legierungen j beeinflussen. In erster Näherung wird überprüft, ob der Schubmodul selbst, der die Linienenergie von Versetzungen bestimmt [123], mit der Mikrohärtigkeit mH korreliert. Die Gegenüberstellung ist in dargestellt. Die Gegenüberstellung von Schubmodul μ_j und der Mikrohärtigkeit mH ist in Abbildung 43a dargestellt und zeigt keine erkennbare Korrelation. Konkret zeigen beispielsweise der Schubmodul und die Mikrohärtigkeit von NbMoCrTiAl und Nb_{0,75}MoCrTiAl entgegengesetzte Tendenzen (schwarze Pfeile in Abbildung 43a).

Weiterhin könnte eine Korrelation aus der Abweichung $\varepsilon_{\mu,i}$ der Schubmoduln der Reinelemente i vom Schubmodul der Legierung μ_j zu einer Verfestigung führen. Der Einfluss der Größe $\varepsilon_{\mu,i}$ auf die Verfestigung könnte wie in den klassischen Theorien als dielastische Wechselwirkung bezeichnet werden. Die Schubmodulabweichung $\varepsilon_{\mu,i}$ jedes einzelnen Elements auf die Legierung kann mithilfe der Näherung von Lukáč [124] ermittelt werden mit:

$$\varepsilon_{\mu,i} \approx 2 \frac{\mu_i - \mu_j}{\mu_i + \mu_j} \quad (58)$$

Hierbei wurde μ_j experimentell mithilfe der Ultraschallphasenspektroskopie ermittelt und μ_i der Literatur entnommen [109,110]. $\varepsilon_{\mu,i}$ kann Werte zwischen -1 und 1 annehmen, je nachdem ob der Schubmodul des betrachteten Elements i größer oder kleiner als der der Legie-

zung j ist. Ein betragsmäßiger Verfestigungsanteil ist mit der Einführung der Größe $|\varepsilon'_{\mu,i}|$ unter Zuhilfenahme der Theorie von Toda-Caraballo et al. [85] bestimmbar:

$$|\varepsilon'_{\mu,i}| = \left| \frac{\varepsilon_{\mu}}{1+0,5|\varepsilon_{\mu}|} \right|. \quad (59)$$

Gleichung (59) schränkt den Wertebereich des Verfestigungsanteils auf 0 bis 1 ein. Je größer $|\varepsilon'_{\mu,i}|$ ist, desto stärker ist die Abweichung des Schubmoduls μ_i von μ_j . Für die Diskussion des dielastischen Verfestigungsanteils erfolgt eine Gegenüberstellung von $|\varepsilon'_{\mu,i}|$ und der Festigkeit bezüglich der Mikrohärtigkeit mH . Abbildung 43b zeigt die beschriebene Korrelation. Für einen signifikanten Einfluss des dielastischen Anteils durch ein Legierungselement i , sollten diejenigen $|\varepsilon'_{\mu,i}|$ -Werte mit der Festigkeit korrelieren. Zwar zeigen die Schubmodulabweichungen $|\varepsilon'_{\mu,Mo}|$ und $|\varepsilon'_{\mu,Cr}|$ einen qualitativ vergleichbaren Verlauf wie die Festigkeit. Jedoch ist der Wert von $|\varepsilon'_{\mu,Al}|$ mit dem von $|\varepsilon'_{\mu,Mo}|$ vergleichbar. Die beiden Werte weisen einen entgegengesetzten Verlauf wie die Festigkeit auf. Somit egalisieren sich $|\varepsilon'_{\mu,Al}|$ und $|\varepsilon'_{\mu,Mo}|$ in gewisser Weise (Pfeile in Abbildung 43b). Dies ist damit zu erklären, dass Al den geringsten und Mo den größten Schubmodul besitzt und beide Schubmoduln betragsmäßig ungefähr den gleichen Unterschied zu den Schubmoduln der betrachteten Legierungen besitzen. Es bleibt jedoch zu klären, ob sich die Schubmoduln der Elemente im Mischkristall von den Schubmoduln der Reinelemente unterscheiden. Ein Ansatz könnte sein, ähnlich wie bei den Atomradien, zurückgerechnete Schubmoduln zu verwenden, die für das jeweilige System angepasst sind.

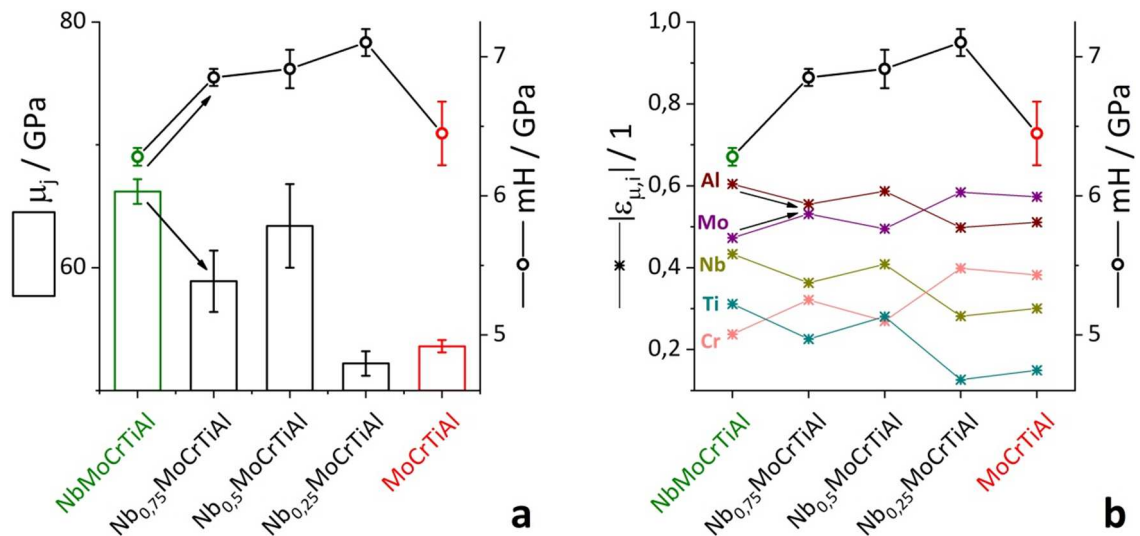


Abbildung 43: a) Einfluss des Schubmoduls auf die Mischkristallverfestigung in den Legierungen der Teilserie $Nb_xMoCrTiAl$ ($x = 1, 0,75, 0,5, 0,25, 0$). Die Legende ist der Achsenbeschriftung zu entnehmen. Pfeile deuten die Tendenz der entsprechenden Größe an. b) Einfluss der Schubmodulabweichung $|\varepsilon'_{\mu,i}|$ auf die Festigkeit. Linien sind zur Vereinfachung der Lesbarkeit dargestellt. Pfeile deuten entgegengesetzte Verläufe von $|\varepsilon'_{\mu,Mo}|$ und $|\varepsilon'_{\mu,Al}|$ an.

Da die Elemente Al und Mo innerhalb der Teilserie $Nb_xMoCrTiAl$ in den jeweiligen Legierungen stets dieselbe atomare Konzentration aufweisen (siehe Abbildung 44) würden sie sich nach Ref. [85] auch gleichermaßen auf die Verfestigung auswirken. Es kann folglich keine eindeutige Aussage zum Einfluss der dielastischen Wechselwirkung in Nb-Mo-Cr-Ti-Al bei einer Nb-Reduktion getroffen werden. Der Einfluss der Schubmodulabweichung eines bestimmten Elementes i auf die Festigkeit würde sich nur dann untersuchen lassen, wenn dieses einen signifikant größeren bzw. kleineren Schubmodul μ_i als der Schubmodul der Legierung μ_j aufweisen würde und die Schubmoduln der restlichen Legierungselemente mit dem der Legierung vergleichbar wären. Dann wäre $|\varepsilon'_{\mu,i}|$ des betrachteten Elementes i signifikant höher als die entsprechenden Werte der restlichen Legierungselemente.

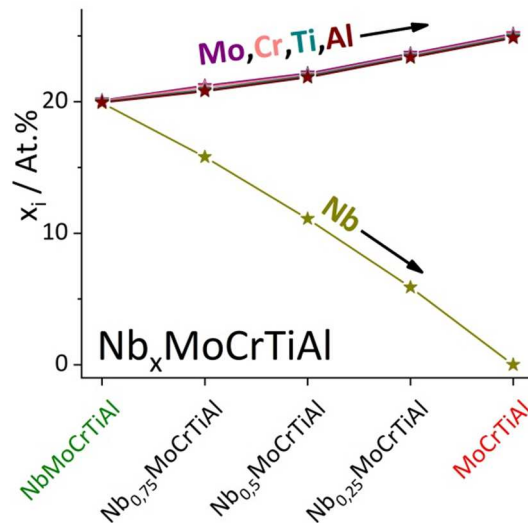


Abbildung 44: Elementkonzentrationen x_i in den Legierungen der $Nb_x MoCrTiAl$ -Teilerie ($x = 1, 0,75, 0,5, 0,25, 0$). Pfeile verdeutlichen die Tendenz der Elementkonzentrationen x_i mit sinkender Nb-Konzentration.

Schließlich könnte die vorliegende, kristallografische Ordnung (siehe Kapitel 3.4.4) zu einer Ordnungsverfestigung führen. Versetzungen, die durch eine geordnete Phase gleiten, erzeugen verformungsinduzierte Antiphasengrenzen (APG; diese werden in dieser Arbeit strikt von thermisch induzierten Antiphasendomängengrenzen unterschieden, die während der Ordnungsumwandlung entstehen) [125]. Zur Bildung dieser APG muss eine zusätzliche Kraft F_{APG} aufgebracht werden, die der Peach-Köhler-Kraft zur Versetzungsgleitung durch die angelegte Spannung entgegenwirkt [125]. Die Kraft F_{APG} korreliert mit der Antiphasengrenzenenergie γ_{APG} [125]:

$$F_{APG} \sim \gamma_{APG} \quad (60)$$

Zur Abschätzung der Antiphasengrenzenenergie γ_{APG} müssten experimentell an verformten Proben die Abstände von Superpartialversetzungen in der B2-Phase ermittelt werden. Es bleibt außerdem zu klären, inwieweit der Ordnungsgrad m sich auf die Antiphasengrenzenenergie und somit auf die Ordnungsverfestigung auswirkt.

5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Verfestigung von krz Substitutionsmischkristallen in sogenannten konfigurationsentropiestabilisierten Legierungen mithilfe eines geeigneten Modells zu untersuchen. Der Parameter δ_j bot einen einfachen experimentellen Zugang zu dieser Fragestellung. Zur Bewertung von δ_j als Parameter zur Beschreibung der Mischkristallverfestigung in konzentrierten Mischkristallen mussten einige Randbedingungen erfüllt werden:

- Die Legierungen des ausgewählten Systems bilden einphasige, homogene Gefüge mit krz Kristallstruktur.
- Die Variation des Parameters δ_j durch die Änderung der Legierungszusammensetzung in einem signifikant breiten Wertebereich ist möglich, ohne thermodynamisch festgelegte Grenzen des Legierungssystems zu überschreiten.
- Die Festigkeit der krz Mischkristalle wird weder durch thermisch aktivierte Kinkpaarbildungsvorgänge bei tiefen noch durch diffusionsbasierte Mechanismen bei hohen Temperaturen bestimmt, sondern ist athermisch und dehnratenunabhängig.

Legierungen aus dem System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al sind Kandidaten für Hochtemperaturwerkstoffe in oxidativen Umgebungen. Sie bilden nahezu einphasige Gefüge aus, wenn eine Homogenisierung mithilfe geeigneter Wärmebehandlungsparametern erfolgt. Während MoCrTiAl keine Anzeichen von Sekundärphasen aufweist, konnte der Volumengehalt der Sekundärphasen in NbMoCrTiAl, NbMoTiAl und TaMoCrTiAl prozesstechnisch unter 1 Vol.% gehalten werden. Die auftretenden Sekundärphasen konnten durch die Kombination aus EDX, EBSD und XRD identifiziert werden. In dieser Arbeit wurde der Begriff der Homogenität differenziert betrachtet und stets in Verbindung mit der verwendeten Charakterisierungsmethode und der untersuchten Längenskala diskutiert. Die Hauptphase aller untersuchten Legierungen weist auf einer Längenskala von 10 bis 100 μm (EDX-Karten), 1 bis 10 μm (mittlere Konzentration mehrerer APT-Proben) und 1 bis 100 nm (Ionenverteilung innerhalb einer APT-Probe) eine gleichmäßige Elementverteilung auf. Es ist hervorzuheben, dass die Begriffe „homogen“ und „ungeordnet“ jedoch klar voneinander abzugrenzen sind. Mithilfe von TEM-SAD und DSC lassen sich klare Anzeichen für kristallografische Ordnung vom B2-Strukturtyp der Hauptphase in den hier betrachteten Legierungen feststellen. APT ist im Vergleich zu den beiden letztgenannten Methoden nicht geeignet, um Elementverteilungen auf der Längenskala einer Einheitszelle darzustellen bzw. Abweichungen von der regellosen Verteilung nachzuweisen, wie sie in diesem System auftreten. Das Ausmaß der Ordnung ist nicht bekannt und könnte mithilfe eines Ordnungsparameters m in Abhängigkeit von der Gitterplatzbelegung SOF_i beschrieben werden. Trotz der klaren Indizien für eine B2-Überstruktur verformen sich die untersuchten Legierungen wie ungeordnete, krz

Metalle und weisen in Druckversuchen bei höheren Temperaturen nach plastischer Verformung eine $\langle 001 \rangle / \langle 111 \rangle$ -Fasertextur parallel zur Druckachse auf, die durch Gleitung in $\langle 111 \rangle$ -Gleitrichtungen entsteht. Dabei sind alle typischerweise in krz Metallen als aktivierbar bekannten Gleitebenen $\{110\}$, $\{112\}$ und $\{123\}$ möglich.

Durch die systematische Reduktion der Nb- und Cr-Konzentration im Nb-Mo-Cr-Ti-Al-System wurde eine Legierungsserie entwickelt, die einen δ_j -Bereich von 3,25 bis 5,15 % abdeckt, ohne dass sich ein signifikanter Volumenanteil an intermetallischen Sekundärphasen im Gefüge der Legierungen bildet. Hierbei wurde δ_j nicht unter Verwendung von Literaturwerten für Atomradien, sondern mithilfe experimentell bestimmter und für das vorliegende System angepasster, individueller Atomradien r_i numerisch ermittelt. Die Gültigkeit des Parameters war also gewährleistet, obwohl nicht jedes der entsprechenden Reinelemente selbst eine krz Kristallstruktur besitzt.

Der Parameter δ_j der Legierungen aus dem Nb-Mo-Cr-Ti-Al-System weist einen linearen Zusammenhang zur entsprechenden Mikrohärtigkeit mH bei Raumtemperatur auf. Dieser Festigkeitskennwert verhält sich sowohl bei einer Variation der Korngröße als auch chargenübergreifend stabil. Eine Ermittlung der temperaturabhängigen Festigkeit mithilfe kombinierter Nanoindentation und Druckverformung zeigt, dass die Krietemperatur der getesteten Legierungen erst bei ca. 300 °C erreicht wird. Somit rührt ein gewisser Verfestigungsanteil bei Raumtemperatur von der dehnraten- und temperaturabhängigen Kinkenpaarbildung her. Athermische, dehnratenunabhängige Festigkeiten sind erst oberhalb der experimentell ermittelten Krietemperatur T_{Knie} zu erwarten. Auch die athermische 0,2 %-Dehngrenze $R_{p0,2}^{\text{ath}}$ und die Nanohärte nH^{ath} können linear mit δ_j korreliert werden. Die Quantifizierung der Korrelation ergibt ein modifiziertes Bestimmtheitsmaß von $R_{\text{adj}}^2 > 92 \%$.

Die Ergebnisse zur $\text{Nb}_x\text{MoCrTiAl}$ -Serie deuten darauf hin, dass neben der Mischkristallverfestigung weitere Verfestigungsmechanismen eine Rolle spielen könnten. Eine Korrelation des Schubmoduls μ_j mit δ_j ist nicht festzustellen. Der Einfluss der kristallografischen Ordnung bleibt unbekannt, solange der Grad der Ordnung, d. h. die Elementverteilung auf den beiden unterschiedlichen B2-Wyckoffpositionen 1a und 1b, nicht quantifiziert werden kann. Ein Ansatz für die Quantifizierung der Elementverteilung auf den Gitterplätzen könnte die Auswertung der Elementkonzentrationsprofile in einer gezielt $\langle 001 \rangle$ -orientierten APT-Spitze entlang der Messrichtung sein. Auf diese Weise könnte es möglich sein, bei einer ausreichend hohen Auflösung (Netzebenenabstand ca. 1,5 Å) einzelne Netzebenen chemisch abzubilden.

Die Legierungsreihe $\text{NbMoCr}_x\text{TiAl}$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$) deutet darauf hin, dass ein linearer Zusammenhang zwischen dem Ausmaß der Gitterverzerrungen – dargestellt durch den Parameter δ_j – und der Festigkeit besteht. Die Übereinstimmung der Festigkeit mit einem Parameter, der die Wechselwirkung des Verzerrungsfeldes des Kristallgitters mit dem Verzerrungsfeld von Stufenversetzungen beschreibt, deutet darauf hin, dass die Festigkeit in krz

Mischkristallen von HEAs, anders als in Reinmetallen oder konventionellen Legierungen mit geringer Fremdatomkonzentration, durch die Bewegung von Stufenversetzungen bestimmt wird.

6 Literaturverzeichnis

- [1] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight und A. J. B. Vincent: *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*, Materials Science and Engineering: A, 375–377 (2004) S. 213–218.
- [2] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau und S.-Y. Chang: *Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes*, Advanced Engineering Materials, 6 (2004) S. 299–303.
- [3] F. Otto, Y. Yang, H. Bei und E. P. George: *Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys*, Acta Materialia, 61 (2013) S. 2628–2638.
- [4] H. M. Daoud, A. M. Manzoni, N. Wanderka und U. Glatzel: *High-Temperature Tensile Strength of Al₁₀Co₂₅Cr₈Fe₁₅Ni₃₆Ti₆ Compositionally Complex Alloy (High-Entropy Alloy)*, JOM, 67 (2015) S. 2271–2277.
- [5] S. Gorsse, D. B. Miracle und O. N. Senkov: *Mapping the world of complex concentrated alloys*, Acta Materialia, 135 (2017) S. 177–187.
- [6] D. Schliephake, A. E. Medvedev, M. K. Imran, S. Obert, D. Fabijanic, M. Heilmaier, A. Molotnikov und X. Wu: *Precipitation behaviour and mechanical properties of a novel Al_{0.5}MoTaTi complex concentrated alloy*, Scripta Materialia, 173 (2019) S. 16–20.
- [7] H. J. Maier, T. Niendorf und R. Bürgel: *Hochtemperaturfestigkeit und -verformung*, In: *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchung, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen*; Springer Vieweg, Wiesbaden (2015) S. 83–188.
- [8] J.-W. Yeh: *Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys*, JOM, 65 (2013) S. 1759–1771.
- [9] C. Varvenne, A. Luque und W. A. Curtin: *Theory of strengthening in fcc high entropy alloys*, Acta Materialia, 118 (2016) S. 164–176.
- [10] H. Hilbrans: *Nichteisenmetalle*, In: *Werkstoffkunde*; H.-J. Bargel und G. Schulze (Hrsg.), Springer, Berlin, Heidelberg (2018) S. 175–307.
- [11] S. Lathabai und P. G. Lloyd: *The effect of scandium on the microstructure, mechanical properties and weldability of a cast Al–Mg alloy*, Acta Materialia, 50 (2002) S. 4275–4292.
- [12] B. Predel: *Al-Si (Aluminum-Silicon)*, In: *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys: Ac-Ag ... Au-Zr*; Springer, Berlin, Heidelberg (2016) S. 1–2.

- [13] D. A. Porter, K. E. Easterling und M. Y. Sherif: *Thermodynamics and Phase Diagrams*, In: *Phase Transformations in Metals and Alloys*; CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York (2009) S. 1–61.
- [14] D. B. Miracle und O. N. Senkov: *A critical review of high entropy alloys and related concepts*, *Acta Materialia*, 122 (2017) S. 448–511.
- [15] A. Gali und E. P. George: *Tensile properties of high- and medium-entropy alloys*, *Intermetallics*, 39 (2013) S. 74–78.
- [16] F. Otto, A. Dlouhý, Ch. Somsen, H. Bei, G. Eggeler und E. P. George: *The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy*, *Acta Materialia*, 61 (2013) S. 5743–5755.
- [17] J. H. Perepezko: *The Hotter the Engine, the Better*, *Science*, 326 (2009) S. 1068–1069.
- [18] B. Predel: *Introduction*, In: *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys: Ac-Ag ... Au-Zr*; Springer, Berlin, Heidelberg (2006) S. I–XX.
- [19] B. Ilschner: *Meßgrößen und Meßverfahren*, In: *Hochtemperatur-Plastizität*; W. Köster (Hrsg.), Springer, Berlin, Heidelberg (1973) S. 6–69.
- [20] R. L. Fleischer: *High-Temperature, High-Strength Materials — An Overview*, *JOM*, 37 (1985) S. 16–20.
- [21] H. J. Maier, T. Niendorf und R. Bürgel: *Hochtemperaturlegierungen*, In: *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchung, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen*; Springer Vieweg, Wiesbaden (2015) S. 319–464.
- [22] O. N. Senkov, C. Woodward und D. B. Miracle: *Microstructure and Properties of Aluminum-Containing Refractory High-Entropy Alloys*, *JOM*, 66 (2014) S. 2030–2042.
- [23] O. N. Senkov, S. V. Senkova und C. Woodward: *Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys*, *Acta Materialia*, 68 (2014) S. 214–228.
- [24] N. D. Stepanov, D. G. Shaysultanov, G. A. Salishchev und M. A. Tikhonovsky: *Structure and mechanical properties of a light-weight AlNbTiV high entropy alloy*, *Materials Letters*, 142 (2015) S. 153–155.
- [25] N. D. Stepanov, N. Y. Yurchenko, D. V. Skibin, M. A. Tikhonovsky und G. A. Salishchev: *Structure and mechanical properties of the AlCr_xNbTiV (x = 0, 0.5, 1, 1.5) high entropy alloys*, *Journal of Alloys and Compounds*, 652 (2015) S. 266–280.
- [26] N. D. Stepanov, N. Yu. Yurchenko, D. G. Shaysultanov, G. A. Salishchev und M. A. Tikhonovsky: *Effect of Al on structure and mechanical properties of Al_xNbTiVZr (x = 0, 0.5, 1, 1.5) high entropy alloys*, *Materials Science and Technology*, 31 (2015) S. 1184–1193.
- [27] N. Yurchenko, N. Stepanov, M. Tikhonovsky und G. Salishchev: *Phase Evolution of the Al_xNbTiVZr (x = 0; 0.5; 1; 1.5) High Entropy Alloys*, *Metals*, 6 (2016) S. 298.

- [28] N. Yu. Yurchenko, N. D. Stepanov, D. G. Shaysultanov, M. A. Tikhonovsky und G. A. Sališchev: *Effect of Al content on structure and mechanical properties of the $Al_xCrNbTiVZr$ ($x=0; 0.25; 0.5; 1$) high-entropy alloys*, *Materials Characterization*, 121 (2016) S. 125–134.
- [29] X. Yang, Y. Zhang und P. K. Liaw: *Microstructure and Compressive Properties of $NbTiVTaAl_x$ High Entropy Alloys*, *Procedia Engineering*, 36 (2012) S. 292–298.
- [30] C.-M. Lin, C.-C. Juan, C.-H. Chang, C.-W. Tsai und J.-W. Yeh: *Effect of Al addition on mechanical properties and microstructure of refractory $Al_xHfNbTaTiZr$ alloys*, *Journal of Alloys and Compounds*, 624 (2015) S. 100–107.
- [31] R. W. Buckman: *New applications for tantalum and tantalum alloys*, *JOM*, 52 (2000) S. 40–41.
- [32] D. Schliephake: *Der Einfluss von Fe auf Ti-haltige Mo-Si-B Legierungen: Phasenbildung, Gefüge und Kriechverhalten (Dissertation)*, Karlsruher Institut für Technologie (2017).
- [33] W. Jakobeit: *PM Mo-TZM Turbine Blades - Demands on Mechanical Properties*, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2 (1983) S. 133–136.
- [34] E. A. Gulbransen, K. F. Andrew und F. A. Brassart: *Oxidation of Molybdenum 550° to 1700°C*, *Journal of the Electrochemical Society*, 110 (1963) S. 952–959.
- [35] P. Kofstad, P. B. Anderson und J. Krudtaa: *Oxidation of titanium in the temperature range 800-1200°C*, *Journal of the Less-Common Metals*, 3 (1961) S. 89–97.
- [36] H. J. Maier, T. Niendorf und R. Bürgel: *Hochtemperaturkorrosion*, In: *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchung, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen*; Springer Vieweg, Wiesbaden (2015) S. 245–318.
- [37] D. J. Young: *Oxidation of Alloys I: Single Phase Scales*, In: *High temperature oxidation and corrosion of metals*; Elsevier, Amsterdam (2008) S. 185–246.
- [38] W. D. Klopp, C. T. Sims und R. I. Jaffee: *High-temperature oxidation and contamination of niobium*, Bericht Nr. BMI-1170, Battelle Memorial Institute, Columbus (Ohio) (1957).
- [39] S. Chen, X. Yang, K. Dahmen, P. Liaw und Y. Zhang: *Microstructures and Crackling Noise of $Al_xNbTiMoV$ High Entropy Alloys*, *Entropy*, 16 (2014) S. 870–884.
- [40] O. N. Senkov, D. B. Miracle, K. J. Chaput und J.-P. Couzinie: *Development and exploration of refractory high entropy alloys—A review*, *Journal of Materials Research*, 33 (2018) S. 3092–3128.
- [41] W. Chen, Q. H. Tang, H. Wang, Y. C. Xie, X. H. Yan und P. Q. Dai: *Microstructure and mechanical properties of a novel refractory $AlNbTiZr$ high-entropy alloy*, *Materials Science and Technology*, 34 (2018) S. 1309–1315.
- [42] N. Yu. Yurchenko, N. D. Stepanov, S. V. Zharebtsov, M. A. Tikhonovsky und G. A. Sališchev: *Structure and mechanical properties of B2 ordered refractory $AlNbTiVZr_x$ ($x = 0-1.5$) high-entropy alloys*, *Materials Science and Engineering: A*, 704 (2017) S. 82–90.

- [43] J. K. Jensen, B. A. Welk, R. E. A. Williams, J. M. Sosa, D. E. Huber, O. N. Senkov, G. B. Viswanathan und H. L. Fraser: *Characterization of the microstructure of the compositionally complex alloy Al 1 Mo 0.5 Nb 1 Ta 0.5 Ti 1 Zr 1*, Scripta Materialia, 121 (2016) S. 1–4.
- [44] O. Senkov, D. Isheim, D. Seidman und A. Pilchak: *Development of a Refractory High Entropy Superalloy*, Entropy, 18 (2016) S. 102.
- [45] H. Chen, A. Kauffmann, B. Gorr, D. Schliephake, C. Seemüller, J. N. Wagner, H.-J. Christ und M. Heilmaier: *Microstructure and mechanical properties at elevated temperatures of a new Al-containing refractory high-entropy alloy Nb-Mo-Cr-Ti-Al*, Journal of Alloys and Compounds, 661 (2016) S. 206–215.
- [46] H. Chen, A. Kauffmann, S. Seils, T. Boll, C. H. Liebscher, I. Harding, K. S. Kumar, D. V. Szabó, S. Schlabach, S. Kauffmann-Weiss, F. Müller, B. Gorr, H.-J. Christ und M. Heilmaier: *Crystallographic ordering in a series of Al-containing refractory high entropy alloys Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al*, Acta Materialia, 176 (2019) S. 123–133.
- [47] G. Petzow: *Refraktärmetalle*, In: *Ätzen*; Gebrüder Borntträger, Berlin, Stuttgart (1994) S. 93–102.
- [48] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel: *Beugung von Röntgenstrahlung*, In: *Moderne Röntgenbeugung*; Vieweg+Teubner, Wiesbaden (2009) S. 41–94.
- [49] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel: *Zellparameterbestimmung*, In: *Moderne Röntgenbeugung*; Springer Vieweg, Wiesbaden (2019) S. 275–290.
- [50] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel: *Methoden der Röntgenbeugung*, In: *Moderne Röntgenbeugung*; Springer Fachmedien, Wiesbaden (2019) S. 167–234.
- [51] S. Seils: *Modellkompatible Beschreibung der Festigkeit ferritischer und austenitischer ODS-Stähle mittels skalenübergreifender Werkstoffcharakterisierung (Dissertation)*, Karlsruher Institut für Technologie (2018).
- [52] L. Vegard: *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome*, Zeitschrift für Physik, 5 (1921) S. 17–26.
- [53] R. Trojko und Z. Blazina: *Metal-metalloid exchange in some Friauf-Laves phases containing two transition metals*, Journal of the Less-Common Metals, 106 (1985) S. 293–300.
- [54] C. R. Hunt und A. Raman: *Alloy chemistry of σ (β -U)-related phases - I. Extension of μ - and occurrence of μ' -phases in the ternary systems Nb (Ta)-X-Al (X = Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Mo)*, Zeitschrift für Metallkunde, 59 (1968) S. 701–707.
- [55] J. L. Murray: *The Nb-Ti (Niobium-Titanium) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 2 (1981) S. 55–61.

- [56] J. Aufrecht, W. Baumann, A. Leineweber, V. Duppel und E. J. Mittemeijer: *Layer-stacking irregularities in C36-type Nb-Cr and Ti-Cr Laves phases and their relation with polytypic phase transformations*, Philosophical Magazine, 90 (2010) S. 3149–3175.
- [57] G. N. Ronami: *Die Darstellung von Phasengebieten in Zustandsdiagrammen einiger supraleitender Systeme mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikroanalyse*, Kristall und Technik, 7 (1972) S. 615–638.
- [58] J. L. Murray: *The Al-Cr (Aluminum-Chromium) System*, Journal of Phase Equilibria, 19 (1998) S. 368–375.
- [59] B. Predel: *Mo-Nb (Molybdenum-Niobium)*, In: *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys: Li-Mg ... Nd-Zr*; Springer, Berlin, Heidelberg (1997) S. 1–2.
- [60] K. Frisk und P. Gustafson: *An assessment of the Cr-Mo-W system*, Calphad, 12 (1988) S. 247–254.
- [61] C. J. Sparks, E. D. Specht, G. E. Ice, P. Zschack und J. Schneibel: *Binding energies and long-range order in the trialumindes*, Materials Research Society Symposium Proceedings, 213 (1991) S. 363–368.
- [62] R. W. Balluffi und L. L. Seigle: *Growth of voids in metals during diffusion and creep*, Acta Metallurgica, 5 (1957) S. 449–454.
- [63] A. Bhowmik, C. N. Jones, I. M. Edmonds und H. J. Stone: *Effect of Mo, Al and Si on the microstructure and mechanical properties of Cr-Cr₂Ta based alloys*, Journal of Alloys and Compounds, 530 (2012) S. 169–177.
- [64] M. P. Moody, L. T. Stephenson, A. V. Ceguerra und S. P. Ringer: *Quantitative binomial distribution analyses of nanoscale like-solute atom clustering and segregation in atom probe tomography data*, Microscopy Research and Technique, 71 (2008) S. 542–550.
- [65] M. J. Yao, K. G. Pradeep, C. C. Tasan und D. Raabe: *A novel, single phase, non-equiatomic FeMnNiCoCr high-entropy alloy with exceptional phase stability and tensile ductility*, Scripta Materialia, 72–73 (2014) S. 5–8.
- [66] Y. Deng, C. C. Tasan, K. G. Pradeep, H. Springer, A. Kostka und D. Raabe: *Design of a twinning-induced plasticity high entropy alloy*, Acta Materialia, 94 (2015) S. 124–133.
- [67] C. Lee, G. Song, M. C. Gao, R. Feng, P. Chen, J. Brechtel, Y. Chen, K. An, W. Guo, J. D. Poplawsky, S. Li, A. T. Samaei, W. Chen, A. Hu, H. Choo und P. K. Liaw: *Lattice distortion in a strong and ductile refractory high-entropy alloy*, Acta Materialia, 160 (2018) S. 158–172.
- [68] K. G. Pradeep, C. C. Tasan, M. J. Yao, Y. Deng, H. Springer und D. Raabe: *Non-equiatomic high entropy alloys: Approach towards rapid alloy screening and property-oriented design*, Materials Science and Engineering: A, 648 (2015) S. 183–192.

- [69] M. Vaidya, K. G. Pradeep, B. S. Murty, G. Wilde und S. V. Divinski: *Bulk tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys*, Acta Materialia, 146 (2018) S. 211–224.
- [70] J. P. Neumann: *On the occurrence of substitutional and triple defects in intermetallic phases with the B2 structure*, Acta Metallurgica, 28 (1980) S. 1165–1170.
- [71] T. Hong und A. J. Freeman: *Effect of antiphase boundaries on the electronic structure and bonding character of intermetallic systems: NiAl*, Physical Review B, 43 (1991) S. 6446–6458.
- [72] L. Pang und K. S. Kumar: *Complex faults in a B2 iron aluminide alloy*, Acta Materialia, 49 (2001) S. 2215–2226.
- [73] J. E. Krzanowski und S. M. Allen: *The migration kinetics of antiphase boundaries wetted by a second phase*, Acta Metallurgica, 31 (1983) S. 213–222.
- [74] R. Santamarta, E. Cesari, J. Font, J. Muntasell, J. Pons und J. Dutkiewicz: *Effect of atomic order on the martensitic transformation of Ni–Fe–Ga alloys*, Scripta Materialia, 54 (2006) S. 1985–1989.
- [75] I. Ansara, N. Dupin, H. L. Lukas und B. Sundman: *Thermodynamic assessment of the Al–Ni system*, Journal of Alloys and Compounds, 247 (1997) S. 20–30.
- [76] A. T. Petit und P. L. Dulong M.: *Recherches sur quelques points importants de la theorie de la chaleur*, Annales de Chimie et de Physique, 10 (1819) S. 395–413.
- [77] D. A. Porter, K. E. Easterling und M. Y. Sherif: *Diffusional Transformations in Solids*, In: *Phase Transformations in Metals and Alloys*; CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York (2009) S. 261–382.
- [78] H. Chen, A. Kauffmann, S. Laube, I.-C. Choi, R. Schwaiger, Y. Huang, K. Lichtenberg, F. Müller, B. Gorr, H.-J. Christ und M. Heilmaier: *Contribution of Lattice Distortion to Solid Solution Strengthening in a Series of Refractory High Entropy Alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A, 49 (2018) S. 772–781.
- [79] N. F. Mott und F. R. N. Nabarro: *An attempt to estimate the degree of precipitation hardening, with a simple model*, Proceedings of the Physical Society, 52 (1940) S. 86–89.
- [80] R. L. Fleischer: *Solution hardening*, Acta Metallurgica, 9 (1961) S. 996–1000.
- [81] R. Labusch: *A Statistical Theory of Solid Solution Hardening*, Physica Status Solidi (b), 41 (1970) S. 659–669.
- [82] A. Kauffmann und M. Heilmaier: *Elastische Theorie der Versetzungen*, In: *Plastizität in metallischen und intermetallischen Werkstoffen (Vorlesungsfolien)*; Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe (2019).
- [83] L. A. Gypen und A. Deruyttere: *Multi-component solid solution hardening - part 1*, Journal of Materials Science, 12 (1977) S. 1028–1033.

- [84] L. A. Gypen und A. Deruyttere: *Multi-component solid solution hardening - part 2*, Journal of Materials Science, 12 (1977) S. 1034–1038.
- [85] I. Toda-Caraballo und P. E. J. Rivera-Díaz-del-Castillo: *Modelling solid solution hardening in high entropy alloys*, Acta Materialia, 85 (2015) S. 14–23.
- [86] H. A. Moreen, R. Taggart und D. H. Polonis: *A model for the prediction of lattice parameters of solid solutions*, Metallurgical Transactions, 2 (1971) S. 265–268.
- [87] V. A. Lubarda: *On the effective lattice parameter of binary alloys*, Mechanics of Materials, 35 (2003) S. 53–68.
- [88] N. L. Okamoto, K. Yuge, K. Tanaka, H. Inui und E. P. George: *Atomic displacement in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy – A scaling factor to predict solid solution strengthening*, AIP Advances, 6 (2016) S. 125008.
- [89] V. M. Goldschmidt: *Über Atomabstände in Metallen*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, (1928) S. 397–419.
- [90] X. Yang und Y. Zhang: *Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys*, Materials Chemistry and Physics, 132 (2012) S. 233–238.
- [91] D. Rodney und J. Bonneville: *Dislocations*, In: *Physical Metallurgy*; D. E. Laughlin und K. Hono (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam (2014) S. 1591–1680.
- [92] N. Zárubová: *Plastic deformation of Fe-3%Si single crystals at elevated temperatures*, Scripta Metallurgica, 11 (1977) S. 441–444.
- [93] N. Zárubová und B. Šesták: *Plastic deformation of Fe-3wt% Si single crystals in the range from 113 to 473 K. II. Work-Hardening*, Physica Status Solidi (a), 30 (1975) S. 479–488.
- [94] V. Maier, A. Hohenwarter, R. Pippan und D. Kiener: *Thermally activated deformation processes in body-centered cubic Cr – How microstructure influences strain-rate sensitivity*, Scripta Materialia, 106 (2015) S. 42–45.
- [95] H. Suzuki: *Solid Solution Hardening in Body-Centred Cubic Alloys*, In: *Dislocations in solids*; F. R. N. Nabarro (Hrsg.), North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford (1979) S. 191–217.
- [96] A. Kauffmann und M. Heilmaier: *Plastische Verformung durch Abgleitung*, In: *Plastizität in metallischen und intermetallischen Werkstoffen (Vorlesungsfolien)*; Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe (2019).
- [97] G. Gottstein: *Mechanische Eigenschaften*, In: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*; Springer, Berlin, Heidelberg (2007) S. 197–301.
- [98] R. Gröger und V. Vitek: *Explanation of the discrepancy between the measured and atomistically calculated yield stresses in body-centred cubic metals*, Philosophical Magazine Letters, 87 (2007) S. 113–120.
- [99] A. S. Argon: *The lattice resistance*, In: *Strengthening mechanisms in crystal plasticity*; Oxford University Press, Oxford (2008) S. 78–135.

- [100] L. Hollang, D. Brunner und A. Seeger: *Work hardening and flow stress of ultrapure molybdenum single crystals*, Materials Science and Engineering: A, 319–321 (2001) S. 233–236.
- [101] I.-C. Choi, C. Brandl und R. Schwaiger: *Thermally activated dislocation plasticity in body-centered cubic chromium studied by high-temperature nanoindentation*, Acta Materialia, 140 (2017) S. 107–115.
- [102] H. Conrad: *Thermally activated deformation of metals*, JOM, 16 (1964) S. 582–588.
- [103] G. Chiarotti: *Crystal structures and bulk lattice parameters of materials quoted in the volume*, In: *Structure*; G. Chiarotti (Hrsg.), Springer, Berlin, Heidelberg (1993) S. 21–27.
- [104] W. C. Oliver und G. M. Pharr: *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, Journal of Materials Research, 7 (1992) S. 1564–1583.
- [105] K. L. Johnson: *Normal contact of inelastic solids*, In: *Contact Mechanics*; Cambridge University Press, Cambridge, New York, Melbourne, Madrid, Cape Town (2003) S. 153–201.
- [106] M. J. Mayo und W. D. Nix: *A micro-indentation study of superplasticity in Pb, Sn and Sn-38wt% Pb*, Acta Metallurgica, 36 (1988) S. 2183–2192.
- [107] A. Wanner: *Elastic modulus measurements of extremely porous ceramic materials by ultrasonic phase spectroscopy*, Materials Science and Engineering: A, 248 (1998) S. 35–43.
- [108] B. Sestak und A. Seeger: *Gleitung und Verfestigung in kubisch-raumzentrierten Metallen und Legierungen 1*, Zeitschrift für Metallkunde, 69 (1978) S. 195–202.
- [109] M. Spittel und T. Spittel: *Influence of chemical composition and forming conditions on flow stress*, In: *Part 3: Non-ferrous Alloys - Heavy Metals*; H. Warlimont (Hrsg.), Springer, Berlin, Heidelberg (2016) S. 18–64.
- [110] M. Spittel und T. Spittel: *Mechanical and physical properties of alloys and metals*, In: *Part 3: Non-ferrous Alloys - Heavy Metals*; H. Warlimont (Hrsg.), Springer, Berlin, Heidelberg (2016) S. 87–113.
- [111] I.-C. Choi und R. Schwaiger: *Strain rate sensitivities*, In: *SRJ tests (Persönliche Mitteilung)*; Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe (2019).
- [112] D. S. Stone und K. B. Yoder: *Division of the hardness of molybdenum into rate-dependent and rate-independent components*, Journal of Materials Research, 9 (1994) S. 2524–2533.
- [113] J. Alkorta, C. J. Luis-Pérez, E. N. Popova, M. Hafok, R. Pippan und J. Gil Sevillano: *Microstructure and Indentation Size-Effect in Pure Niobium Subjected to SPD via ECAP and HPT*, Materials Science Forum, 584–586 (2008) S. 215–220.

- [114] M. H. Yoo, T. Takasugi, S. Hanada und O. Izumi: *Slip Modes in B2-Type Intermetallic Alloys*, Materials Transactions, JIM, 31 (1990) S. 435–442.
- [115] A. Kauffmann und M. Heilmaier: *Einkristallplastizität*, In: *Plastizität in metallischen und intermetallischen Werkstoffen (Vorlesungsfolien)*; Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe (2019).
- [116] O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova, D. B. Miracle und C. F. Woodward: *Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy*, Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011) S. 6043–6048.
- [117] D. Caillard: *Geometry and kinetics of glide of screw dislocations in tungsten between 95K and 573K*, Acta Materialia, 161 (2018) S. 21–34.
- [118] C. D. Statham, D. A. Koss und J. W. Christian: *The thermally activated deformation of niobium-molybdenum and niobium-rhenium alloy single crystals*, Philosophical Magazine, 26 (1972) S. 1089–1103.
- [119] R. A. Foxall und C. D. Statham: *Dislocation arrangements in deformed single crystals of niobium-molybdenum alloys and niobium-9At.% rhenium*, Acta Metallurgica, 11 (1970) S. 1147–1158.
- [120] D. Caillard: *A TEM in situ study of alloying effects in iron. II—Solid solution hardening caused by high concentrations of Si and Cr*, Acta Materialia, 61 (2013) S. 2808–2827.
- [121] F. Momprou, D. Tingaud, Y. Chang, B. Gault und G. Dirras: *Conventional vs harmonic-structured β -Ti-25Nb-25Zr alloys: A comparative study of deformation mechanisms*, Acta Materialia, 161 (2018) S. 420–430.
- [122] F. Maresca und W. A. Curtin: *Mechanistic origin of high strength in refractory BCC high entropy alloys up to 1900K*, Acta Materialia, 182 (2020) S. 235–249.
- [123] A. S. Argon: *Structure of Crystalline Solids and the „Defect State“*, In: *Strengthening mechanisms in crystal plasticity*; Oxford University Press, Oxford (2008) S. 1–26.
- [124] P. Lukáč: *Solid solution hardening in Mg-Cd single crystals*, Physica Status Solidi (a), 131 (1992) S. 377–390.
- [125] B. Reppich und H. Mughrabi: *Particle Strengthening*, In: *Plastic Deformation and Fracture of Materials*; WILEY-VCH, Weinheim (2005) S. 311–358.

7 Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Veranschaulichung der freien Mischungsenthalpie ΔG_{mix} sinngemäß nach Ref. [13], die aus der Mischung zweier Elemente A und B entsteht. Im Zustand I vor der Mischung liegen die beiden Elemente nebeneinander vor, im Zustand II hat die Mischung der Elemente A und B stattgefunden.
- Abbildung 2: Werkstoffauswahldiagramm sinngemäß nach Ref. [5]; aufgetragen sind Dichte ρ und Festigkeit $R_p^{1000\text{ °C}}$ bei 1000 °C einiger (A)RCCAs und Nickelbasis-Referenzlegierungen; die gestrichelte Linie symbolisiert den Werkstoffindex $M = R_{p,1000\text{ °C}}/\rho$ für den am besten geeigneten Nickelbasiswerkstoff.
- Abbildung 3: Schmelz- und Siedetemperaturen der verwendeten Legierungselemente [18]; Doppelpfeile heben den Temperaturunterschied zwischen relevanten Siedetemperaturen und dem Proben Temperaturbereich bei der Herstellung Ta-haltiger Legierungen hervor.
- Abbildung 4: Einfluss des Ätzens und Vibrationspolierens auf die Probenoberfläche am Beispiel von NbMoTiAl. REM-Aufnahme mithilfe des BSE-Detektors zeigt ECCI-Kontrast: a) Schleifen und Polieren ohne Ätzen und Vibrationspolieren, b) Präparationsvorgehen wie beschrieben an derselben Probe führt zu stärkerem ECCI-Kontrast.
- Abbildung 5: REM-Untersuchungen an NbMoCrTiAl im Gusszustand; a) Aufnahme im BSE-Kontrast; Bildeinsatz zeigt einen vergrößerten Bereich des Gefüges. „+“ kennzeichnet die EDX-Analysepunkte im dendritischen, „x“ die Analysepunkte im interdendritischen Bereich. Zusätzlich zum Materialkontrast sind mithilfe des ECCI-Kontrastes Korngrenzen zu erkennen (gekennzeichnet durch Pfeile im vergrößert dargestellten Bildausschnitt). b) EDX-Karte der Mo L-Strahlung des in a) gezeigten Ausschnitts.
- Abbildung 6: XRD-Analyse von NbMoCrTiAl im Gusszustand; a) $2\theta = 20^\circ - 140^\circ$ zeigt eine relevante Anzahl an Reflexen der Kristallstruktur; b) $2\theta = 39^\circ - 43^\circ$ hebt den {110}-Reflex der A2/B2-Kristallstruktur hervor; gestrichelte Linie markiert die Reflexposition der abgeschätzten Gitterkonstante des dendritischen Bereichs a_d , Strich-Punkt-Linie die des interdendritischen Bereichs a_{id} . Die Intensität I ist logarithmisch aufgetragen.

- Abbildung 7: REM/BSE-Aufnahmen von NbMoCrTiAl im homogenisierten Zustand (1200 °C, 20 h). a) Übersichtsaufnahme weist auf drei Phasen hin; b) Aufnahme bei höherer Vergrößerung; „*“ markiert die Punkte für die Analyse der dunkel erscheinenden Phase, „+“ die für die hell erscheinende Phase.
- Abbildung 8: EBSD-Beugungsmuster der drei beobachteten Phasen mit indizierten Polen. a) Hauptphase, b) im BSE-Kontrast dunkel erscheinende Sekundärphase, c) im BSE-Kontrast hell erscheinende Phase.
- Abbildung 9: Röntgendiffraktogramm von NbMoCrTiAl im homogenisierten Zustand (1200 °C, 20 h). Die Reflexe der beobachtbaren Phasen sind indiziert. Der Glanzwinkelbereich von 27° bis 45° ist vergrößert dargestellt, um die Reflexe hervorzuheben.
- Abbildung 10: BSE-Aufnahme: Durch die Homogenisierung entstehende Kirkendallporosität, beispielhaft untersucht an MoCrTiAl_{0,25} (1200 °C, 20 h). Poren, die ein Aspektverhältnis besitzen, das signifikant von 1 abweicht, sind mit Pfeilen gekennzeichnet.
- Abbildung 11: BSE-Aufnahmen der Referenzlegierungen im homogenisierten Zustand (Homogenisierungsparameter sind den Abbildungen zu entnehmen) und EDX-Karten der Legierungselemente desselben Gefügeausschnitts: a) MoCrTiAl, b) NbMoCrTiAl, c) NbMoTiAl und d) TaMoCrTiAl. Die Vergrößerungen der Gefügaufnahmen und EDX-Karten sind jeweils gleich. Die Pfeile heben die intermetallischen Sekundärphasen hervor.
- Abbildung 12: REM-Aufnahme des Probenbalkens von MoCrTiAl (1200 °C, 20 h) aus dem die Proben spitzen für APT entnommen wurden. Die Probenbereiche der fünf Spitzen sind mit „I“ bis „V“ gekennzeichnet. Das untersuchte Volumen, aus der die mittleren Konzentrationen \bar{x}_i der Elemente i bestimmt wurden, beträgt zwischen $0,43 \cdot 10^6$ (Proben spitze „I“; entspricht $1,11 \cdot 10^7$ Atomen) und $2,11 \cdot 10^6 \text{ nm}^3$ (Proben spitze „III“; entspricht $5,88 \cdot 10^7$ Atomen).
- Abbildung 13: a) Rekonstruktion der Proben spitze „IV“ von MoCrTiAl (1200 °C, 20 h). Zylindrisches Volumen zur Quantifizierung der Elementverteilung ist in der Mo-Karte hervorgehoben; b) Vergleich von experimentell bestimmter Elementkonzentrationsverteilung $e_i(n_i/n_{b,i})$ und der theoretischen Binomialverteilung $f_i(n_i/n_{b,i})$ der Elementkonzentrationen innerhalb einer Volumeneinheit ($n_i/n_{b,i}$).

- Abbildung 14: a) Röntgendiffraktogramme der Referenzlegierungen im homogenisierten Zustand. Gefüllte Rauten symbolisieren Glanzwinkel der A2-Reflexe, während offene Rauten B2-Reflexposition markieren. b) Vergrößerte Darstellung des {100}- und {200}-Reflexes im Diffraktogramm von NbMoCrTiAl zur Hervorhebung des Überstrukturefflexes.
- Abbildung 15: Schematische Darstellung der Elementarzellen für maximal geordnete Überstrukturen vom B2-Strukturtyp in MoCrTiAl und NbMoCrTiAl ($m = 1$) und der Gitterplatzbelegungswahrscheinlichkeiten SOF_i der Elemente i ; a) Mo und Cr belegen Gitterplatz $1a$, Ti und Al belegen $1b$; b) Zwei Varianten für maximale Ordnung in äquiatomaren, fünfkomponentigen Legierungen: i) Vier Elemente (Mo/Cr auf $1a$ und Ti/Al auf $1b$) belegen nur eine bestimmte Wyckoffposition, das fünfte (Nb) wird gleichmäßig auf beide Gitterplätze verteilt, ii) Auf Wyckoffposition $1a$ befinden sich drei Elemente (Nb, Mo und Cr) mit derselben $SOF_i = \frac{1}{3}$, während die verbleibenden Elemente (Ti und Al) lediglich $1b$ belegen.
- Abbildung 16: TEM-Untersuchungen an MoCrTiAl (1200 °C, 20 h): a) SADP mit [001]-Zonenachse und indizierten Reflexen. b) HF-Aufnahme zeigt Flächendefekte (weiße Pfeile) in verschiedenen Körnern.
- Abbildung 17: TEM-DF-Untersuchungen an MoCrTiAl (1200 °C, 20 h); Koordinatenachsen verdeutlichen die Orientierung des Kornes. Die vorliegende Zonenachse ist [001]. a) SADP zeigt den Beugungsvektor $g = [\bar{1}00]$, mit dem die DF-Aufnahmen entstanden. b) Die DF-Aufnahme zeigt Flächendefekte als Linien mit dunklem Kontrast (siehe Pfeile).
- Abbildung 18: STEM-Untersuchungen an MoCrTiAl (1200 °C, 20 h) in der Umgebung eines Flächendefekts: a) Hochauflösende HAADF-Aufnahme mit einer [001]-Zonenachse. b) STEM-EDX-Linienanalyse wurde am eingerahmten Bereich entlang des Pfeiles in a) durchgeführt.
- Abbildung 19: Weiterführende APT-Auswertungen an Probenspitze „IV“ von MoCrTiAl (1200 °C, 20 h). Isokonzentrationsflächen für 30 At.% Cr weisen auf einen Flächendefekt hin. Das Konzentrationsprofil im hervorgehobenen Probenvolumen entlang des Pfeiles ist in derselben Abbildung (unten) dargestellt.
- Abbildung 20: Rücktransformiertes Bild der gefilterten FFT durch Abblenden der Reflexe mit Ausnahme der $\langle 100 \rangle$ -Reflexe (siehe Bildeinsatz): Die Zonenachse der ursprünglichen HAADF-Aufnahme ist [001].

- Abbildung 21: Temperaturabhängige Phasenverteilung im thermodynamischen Gleichgewicht von MoCrTiAl [46]: Die Phasenverteilung wurde durch thermodynamische Berechnungen mithilfe der Software FactSage7.2 ermittelt. Die Schrittweite der Temperatur für die Berechnungen war 10 K. Die A15-Phase konnte experimentell nicht nachgewiesen werden.
- Abbildung 22: Temperaturabhängige Ableitung der Enthalpie nach der Temperatur $\frac{dH}{dT}$ der Referenzlegierungen im homogenisierten Zustand mittels DSC: a) $\frac{dH}{dT}$ während des Aufheizens mit einer Aufheizrate von 20 K/min. T_2 charakterisiert die Temperatur, bei der $\frac{dH}{dT}$ ein λ -förmiges Maximum zeigt; bei T_1 tritt ein weiteres lokales Maximum auf. T_0 deutet den Übergang (Onset-Temperatur) in den Sättigungsbereich bei tiefen Temperaturen an. b) $\frac{dH}{dT}$ von MoCrTiAl beim Aufheizen mit einem Vergleich der charakteristischen Temperaturen T_0 und T_2 bei variierenden Heizraten von 10 (gekennzeichnet mit $T_{0,10}, T_{2,10}$), 20 ($T_{0,20}, T_{2,20}$) und 40 K/min ($T_{0,40}, T_{2,40}$).
- Abbildung 23: Vereinfachte Darstellung der temperaturabhängigen Nanohärte nH und 0,2 %-Dehngrenze $R_{p0,2}$ sinngemäß Ref. [94]. Temperaturbereiche I, II und III sind durch vertikale, gepunktete Linien voneinander getrennt. Die gestrichelte, rote Linie deutet Temperaturabhängigkeit bei höherer Dehnrage an; die horizontale, gepunktete Linie definiert die athermische Festigkeit und die experimentell bestimmbaren Kennwerte: die athermische Nanohärte nH^{ath} bzw. die athermische 0,2 %-Dehngrenze $R_{p0,2}^{\text{ath}}$.
- Abbildung 24: Schematische Darstellung einer Versetzungsquelle (Mitte) in einem krz Metall nach Ref. [98]. Versetzung an der Quelle wird an den Punkten A und B gepinnt. Der Burgersvektor b und die (auf die Versetzungslänge normierte) Peach-Köhler-Kraft τb für die Schraubenversetzungen sind gekennzeichnet. Die durch die Peach-Köhler-Kraft aktivierte Versetzungsquelle erzeugt Versetzungsringe (Ellipse). Nichtschraubenanteile (gestrichelt) breiten sich schnell aus (dünne Pfeile) und lassen gerade Schraubenversetzungen mit entgegengesetztem Linienvektor s (kompakte, gerade Linien) zurück.

- Abbildung 25: a) Peierlspotenzial zwischen zwei Peierlstälern mit einer parabolischen Form; aU_0 kennzeichnet die Amplitude des Potenzials; Koordinatenachsen sind mit denjenigen in Abbildung 25b identisch. b) Schematische Darstellung eines Schraubenversetzungssegmentes mit Kinkenpaaren im Temperaturbereich Ia und Ib. Rote Pfeile zeigen die Ausbreitungsrichtung des Kinkenpaares, sobald die kritische Kinkenpaarbildungsenthalpie ΔH_{KP}^* erreicht ist. Geometrische Größen sind der Burgersvektor b , der Linienvektor s , der kritische Kinkenpaarabstand L^* , die Kinkenbreite w und der Peierlstaabstand λ sind dargestellt.
- Abbildung 26: Qualitativer Verlauf des auf die Peierlsspannung normierten, thermischen Anteils der benötigten Schubspannung τ_{th} zur Versetzungsbewegung. Die gepunktete Linie trennt die sich mechanistisch voneinander unterscheidenden Temperaturbereiche Ia und Ib. Kompakte Linien verdeutlichen die Temperaturabhängigkeit, die im jeweiligen Temperaturbereich aktiv sind. Gesetzmäßigkeiten sind im Fließtext in den Gleichungen beschrieben.
- Abbildung 27: Darstellung der Legierungsserie, die zur Bewertung des Parameters δ_j zur Beschreibung der Mischkristallverfestigung verwendet wird.
- Abbildung 28: Raumtemperaturmikrohärte mH der gesamten Legierungsserie aus dem Nb-Mo-Cr-Ti-Al System und der Reinmetalle Nb, Cr und Mo. Standardabweichungen in Form von Fehlerbalken sind kleiner als die Symbolgröße und deshalb nicht sichtbar. Die Härtewerte bei Variation der Korngröße bzw. der Charge sind ebenfalls dargestellt (siehe Legende).
- Abbildung 29: REM-Sekundärelektronenaufnahme des Ausschnitts eines Vickershärteeindrucks von NbMoCr_{0,5}TiAl zur Ermittlung von mH ; schwarze Pfeile weisen auf Gleitlinien unterschiedlich orientierter Gleitebenen.
- Abbildung 30: Nanohärte nH der äquiatomaren Legierungen und von Cr [101] zwischen RT und 400 °C. Standardabweichungen, deren Fehlerbalken kleiner als die Symbolgröße des entsprechenden Messpunktes sind, sind nicht sichtbar. Vergrößert dargestellte Symbole sind Nanohärtewerte, die für die Untersuchung der Mischkristallverfestigung verwendet werden. Sie werden im nachfolgenden Kapitel als nH^{ath} bezeichnet. Linien dienen der Unterstützung der Lesbarkeit des Schaubildes.
- Abbildung 31: Dehnratenempfindlichkeit m_D von Cr [101], Mo [112], Nb [113], NbMoTiAl, NbMoCrTiAl und MoCrTiAl [111] bei RT, sowie von Cr [101] und NbMoCrTiAl zusätzlich bei 300 °C. Die Standardabweichung der Dehnratenempfindlichkeit von Mo ist nicht bekannt [112].

- Abbildung 32: Temperaturabhängige Festigkeit der äquiatomaren Legierungen: $R_{p0,2}$ im Temperaturbereich von 400 °C (MoCrTiAl) bzw. 600 °C bis 1200 °C. $R_{p0,2}$ von Cr ist im Temperaturbereich von 400 °C bis 500 °C ebenfalls dargestellt; Festigkeiten mit vergrößert dargestellten Symbolen werden für die Bewertung der Mischkristallverfestigung verwendet und im nachfolgenden Kapitel als $R_{p0,2}^{\text{ath}}$ bezeichnet. Pfeile heben denjenigen Zustand hervor, an dem eine Fasertexturanalyse erfolgte. Linien zwischen den Symbolen dienen der Unterstützung der Lesbarkeit des Schaubildes.
- Abbildung 33: Mittels EBSD erstellte Orientierungskarten zur Fasertexturanalyse von NbMoCrTiAl: a) unverformt und b) nach einer Druckverformung bei 800 °C und einer plastischen Dehnung von 13,0 %. Der Doppelpfeil weist auf die Druckverformungsrichtung hin. Die Farbgebung der Kornorientierungen parallel zur Verformungsrichtung ist dem Standarddreieck [001]-[101]-[111] zu entnehmen.
- Abbildung 34: Orientierungskarte mittels EBSD zur Fasertexturanalyse von MoCrTiAl und NbMoTiAl nach einer Druckverformung. a) MoCrTiAl bei 1000 °C und maximaler, plastischer Dehnung von 18 %. b) NbMoTiAl bei 1000 °C und maximaler plastischer Dehnung von 17 %. Der Doppelpfeil weist auf die Verformungsrichtung beider Proben hin. Die Farbgebung der Kornorientierungen parallel zur Verformungsrichtung ist im Standarddreieck [001]-[101]-[111] dargestellt.
- Abbildung 35: Fasertexturentwicklung in einem krz Einkristall unter Druckbelastung mithilfe der Betrachtung des Standarddreiecks [001]-[101]-[111] mit den aktiven Gleichrichtungen (rot und fett hervorgehoben): a) Darstellung des Schmidfaktors für Einfachgleitung in den vorliegenden Gleitsystemen (fett hervorgehoben), b) Unter plastischer Verformung rotiert die Druckachse in Richtung (Pfeile im Standarddreieck) der Gleitebenenormalen (orange gekennzeichnet) und führt durch anschließende Doppelgleitung zu beobachteter [001]/[111]-Fasertextur.
- Abbildung 36: Verteilung der Kornorientierungen als Kontur in inversen Polfiguren nach einer Druckverformung von: a) MoCrTiAl (Verformungszustand wie in Abbildung 34a), b) NbMoCrTiAl (wie in Abbildung 33b) c) NbMoTiAl (wie in Abbildung 34b).

- Abbildung 37: Übersicht über Atomradien der Legierungselemente r_i und der Mischkristalle \bar{r}_j in den Legierungen, die zur Bewertung der Mischkristallverfestigung verwendet werden: Die offenen Balken kennzeichnen Atomradien aus der Literatur $r_{i,Lit}$ [103], die schraffierten Balken experimentell ermittelte Atomradien $r_{i,XRD}$ bzw. $\bar{r}_{j,XRD}$ und die gefüllten Balken numerisch ermittelte Atomradien $r_{i,Num}$ bzw. $\bar{r}_{j,Num}$. Der Literaturwert des Atomradius von Ti_{A2} wurde aus der krz Hochtemperaturkonfiguration von Ti mithilfe des thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf Raumtemperatur extrapoliert [116].
- Abbildung 38: Gegenüberstellung der mittleren Atomradien aus Experiment $\bar{r}_{j,XRD}$ und numerischer Lösung $\bar{r}_{j,Num}$; die gestrichelte Linie deutet vollständige Übereinstimmung aus $\bar{r}_{j,Num}$ und $\bar{r}_{j,XRD}$ an.
- Abbildung 39: a) Mittlere Atomradien \bar{r}_j aller untersuchten Legierungen j ; b) Atomradienabweichung δ_j der Legierungen j .
- Abbildung 40: Der Term $x_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}_j}\right)^2$ veranschaulicht den Einfluss der einzelnen Elemente i auf den Parameter δ_j in den Legierungen j ($Nb_xMoCrTiAl$ mit $x = 1, 0,75, 0,5, 0,25, 0$). Die Terme $x_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}_j}\right)^2$ in den einzelnen Legierungen j sind als gestapelte Balken dargestellt und ergeben in ihrer Summe δ_j^2 .
- Abbildung 41: Korrelation von a) δ_j und mH sowie b) δ_j und nH^{ath} (linke Ordinate) und $R_{p0,2}^{ath}$ (rechte Ordinate); gestrichelte (mH und nH^{ath}) und gepunktete ($R_{p0,2}^{ath}$) Linien stellen die Regressionsgerade mit den kleinsten Fehlerquadraten dar.
- Abbildung 42: Darstellung des Parameters δ_j (Rauten-Symbole) und der Mikrohärtigkeit mH (Kreis-Symbole) in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung; die Legierungsserie kann ausgehend von der Referenzlegierung $NbMoCrTiAl$ (gestrichelte Linie) in zwei Teilsereien $Nb_xMoCrTiAl$ und $NbMoCr_xTiAl$ unterteilt werden. Linien zwischen den Symbolen verdeutlichen den Verlauf von δ_j ; vertikale Pfeile deuten signifikante Abweichungen von einer idealen Übereinstimmung von mH und δ_j an.

- Abbildung 43: a) Einfluss des Schubmoduls auf die Mischkristallverfestigung in den Legierungen der Teilsreihe $\text{Nb}_x\text{MoCrTiAl}$ ($x = 1, 0,75, 0,5, 0,25, 0$). Die Legende ist der Achsenbeschriftung zu entnehmen. Pfeile deuten die Tendenz der entsprechenden Größe an. b) Einfluss der Schubmodulabweichung $|\varepsilon'_{\mu,i}|$ auf die Festigkeit. Linien sind zur Vereinfachung der Lesbarkeit dargestellt. Pfeile deuten entgegengesetzte Verläufe von $|\varepsilon'_{\mu,\text{Mo}}|$ und $|\varepsilon'_{\mu,\text{Al}}|$ an.
- Abbildung 44: Elementkonzentrationen x_i in den Legierungen der $\text{Nb}_x\text{MoCrTiAl}$ -Teilsreihe ($x = 1, 0,75, 0,5, 0,25, 0$). Pfeile verdeutlichen die Tendenz der Elementkonzentrationen x_i mit sinkender Nb-Konzentration.
- Abbildung 45: Übersicht über Druckversuche zwischen 400 und 1200 °C an drei Referenzlegierungen. Spannungs-Dehnungs-Abhängigkeiten von a) MoCrTiAl , b) NbMoCrTiAl , c) NbMoTiAl . Es wurden drei Versuche pro Legierung und Versuchstemperatur durchgeführt. Die anfängliche Dehnrates betrug 10^{-3} s^{-1} .

8 Tabellenverzeichnis

- Tabelle 1: Eigenschaften der verwendeten Legierungselemente. Die Schmelztemperaturen $T_{\text{Schmelz},i}$ und Dichten ρ_i sind Ref. [18] entnommen.
- Tabelle 2: Abgeschätzte Ar-Konzentrationen $x_{\text{Ar},i}$ in der Ofenkammer während der Einstellung der Schutzgasatmosphäre nach den Prozessschritten i von 1 bis 4. Die Schutzgasatmosphäre lässt sich durch die charakteristischen Drücke p_{Vor} , p_{Turbo} , p_{Fluten} und p_{Arbeit} reproduzierbar einstellen. Die Ar-Reinheit $x_{\text{Ar},0}$ beträgt 99,996 %.
- Tabelle 3: Mittels ICP-OES ermittelte Legierungszusammensetzungen der nominell äquivalenten Standardproben; der Mittelwert und die Standardabweichung wurden jeweils aus drei ICP-OES-Proben bestimmt.
- Tabelle 4: Legierungszusammensetzung des Gusszustands von NbMoCrTiAl im gesamten Gefüge mittels standardbezogener EDX-Rasteranalyse (gerasterte Fläche $> 1 \text{ mm}^2$), im dendritischen und interdendritischen Bereich mittels EDX-Punktanalyse; EDX-Analysepunkte sind in Abbildung 5 mit + und x gekennzeichnet; der Mittelwert aus jeweils drei Analysen wurde auf die ICP-OES-Proben standardbezogen; die Standardabweichung der EDX-Analyse beträgt maximal 0,8 At.%.
- Tabelle 5: Chargenübergreifende Sauerstoffkonzentrationen $x_{\text{O},j}$ in den Referenzlegierungen im Gusszustand und im homogenisierten Zustand. Der Mittelwert und die Standardabweichung wurden aus den Mittelwerten der einzelnen Chargen der entsprechenden Legierung j ermittelt. Bei den mit „*“ gekennzeichneten Zuständen wurde lediglich eine Charge untersucht.
- Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung der drei durch REM identifizierten Phasen von NbMoCrTiAl im homogenisierten Zustand (1200 °C, 20 h). Die EDX-Analyse der Hauptphase erfolgte an Bereichen, die weder die helle noch die dunkle Phase an der Probenoberfläche enthalten.
- Tabelle 7: Mittelwert und Standardabweichung des probenvolumenunabhängigen Korrelationsfaktors $\mu_{\text{Korr},i}$, der für die Elemente i der Legierung MoCrTiAl (1200 °C, 20 h), aus den Probenspitzen „I“ bis „V“ (siehe Abbildung 12) ermittelt wurde.

- Tabelle 8: Strukturfaktoren $|F_{\{100\}}|$ der Netzebenenschar $\{100\}$ für unterschiedliche B2-Ordnungskonfigurationen in MoCrTiAl. Für jede Konfiguration ist der Ordnungsparameter m nach Gleichung (16) und die Gitterplatzbelegungen $SO F_i$ der Elemente i auf den Wyckoffpositionen $1a$ und $1b$ dargestellt. Der Strukturfaktor $|F_{\{200\}}|$ des zugehörigen Fundamentalreflexes der Netzebenenschar $\{200\}$ ist unabhängig von der Konfiguration und beträgt 30,99.
- Tabelle 9: Konzentration x_i der Elemente i und zugehörige Gitterkonstante a_j des krz Mischkristalls in der Legierung j .
- Tabelle 10: Festigkeitskennwerte $mH(\delta_j)$, $nH^{\text{ath}}(\delta_j)$ und $R_{p0,2}^{\text{ath}}(\delta_j)$ in Abhängigkeit von δ_j und das entsprechende, modifizierte Bestimmtheitsmaß R_{adj}^2 der linearen Regressionen.
- Tabelle 11: Präparationsvorschrift für die metallografische Probenpräparation von Legierungen aus dem System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al: Die Proben werden zuvor in Phenolharz warmeingelegt. Die Reinigung der Proben erfolgt in Ethanol (eingebettete Proben sind im Ethanolbad auf der Mantelfläche zu platzieren). „*“ wird wiederholt, bis ein gleichmäßiges Kratzerbild auf der Probenoberfläche zu erkennen ist. „**“ erfolgt auf einer Vibrationspoliermaschine.
- Tabelle 12: 0,2 %-Dehngrenze $R_{p0,2}$ der Referenzlegierungen aus Druckversuchen zwischen 400 und 1200 °C, die zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften verwendet wurden. Der Mittelwert und die Standardabweichung berechnen sich aus jeweils drei Werten pro Legierung und Versuchstemperatur. Für MoCrTiAl wurde bei 400 °C lediglich ein Druckversuch durchgeführt.
- Tabelle 13: Mikrohärtewerte mH aller untersuchten Legierungen: „*“ deutet Werte für eine Korngrößenvariation an, Werte mit „**“ sind aus Härteuntersuchungen an einer weiteren Charge entstanden. Der Mittelwert und die Standardabweichung berechnen sich aus mindestens 16 Härtewerten pro Legierung.
- Tabelle 14: Nanohärtewerte nH der drei Referenzlegierungen MoCrTiAl, NbMoCrTiAl und NbMoTiAl zwischen Raumtemperatur und 400 °C. Der Mittelwert und die Standardabweichung berechnen sich aus mindestens 16 Härtmessungen pro Legierung und Versuchstemperatur.

9 Anhang

9.1 Präparationsvorschrift

Tabelle 11: Präparationsvorschrift für die metallografische Probenpräparation von Legierungen aus dem System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al: Die Proben werden zuvor in Phenolharz warmeingebettet. Die Reinigung der Proben erfolgt in Ethanol (eingebettete Proben sind im Ethanolbad auf der Mantelfläche zu platzieren). „*“ wird wiederholt, bis ein gleichmäßiges Kratzerbild auf der Probenoberfläche zu erkennen ist. „**“ erfolgt auf einer Vibrationspoliermaschine.

Körnung/ Korngröße	Unterlage	Medium/ Suspension	Andruckmodus/ Last pro Probe	Dauer
P120*	SiC-Papier	Wasser	Zentralandruck/ 25 N	30 s
P320	SiC-Papier	Wasser	Zentralandruck / 25 N	30 s
P600	SiC-Papier	Wasser	Zentralandruck / 25 N	30 s
P1200	SiC-Papier	Wasser	Zentralandruck / 25 N	60 s
P2500	SiC-Papier	Wasser	Zentralandruck / 25 N	60 s
3 µm	MD-Dac	Diamant (Microdiamant) + Lubrikant Gelb (Bigott)	Einzelandruck / 15 N	5 min
1 µm	MD-Dac	Diamant (Microdiamant) + Lubrikant Gelb (Bigott)	Einzelandruck / 10 N	5 min
0,04 µm	MD/OP-Chem	OP-S (Struers) + Spülmit- tel (fit)	Einzelandruck / 5 N	10 min
0,04 µm**	MD/DP-Floc	OP-S	Probenhalter / 5 N	8 h

9.2 Druckversuche

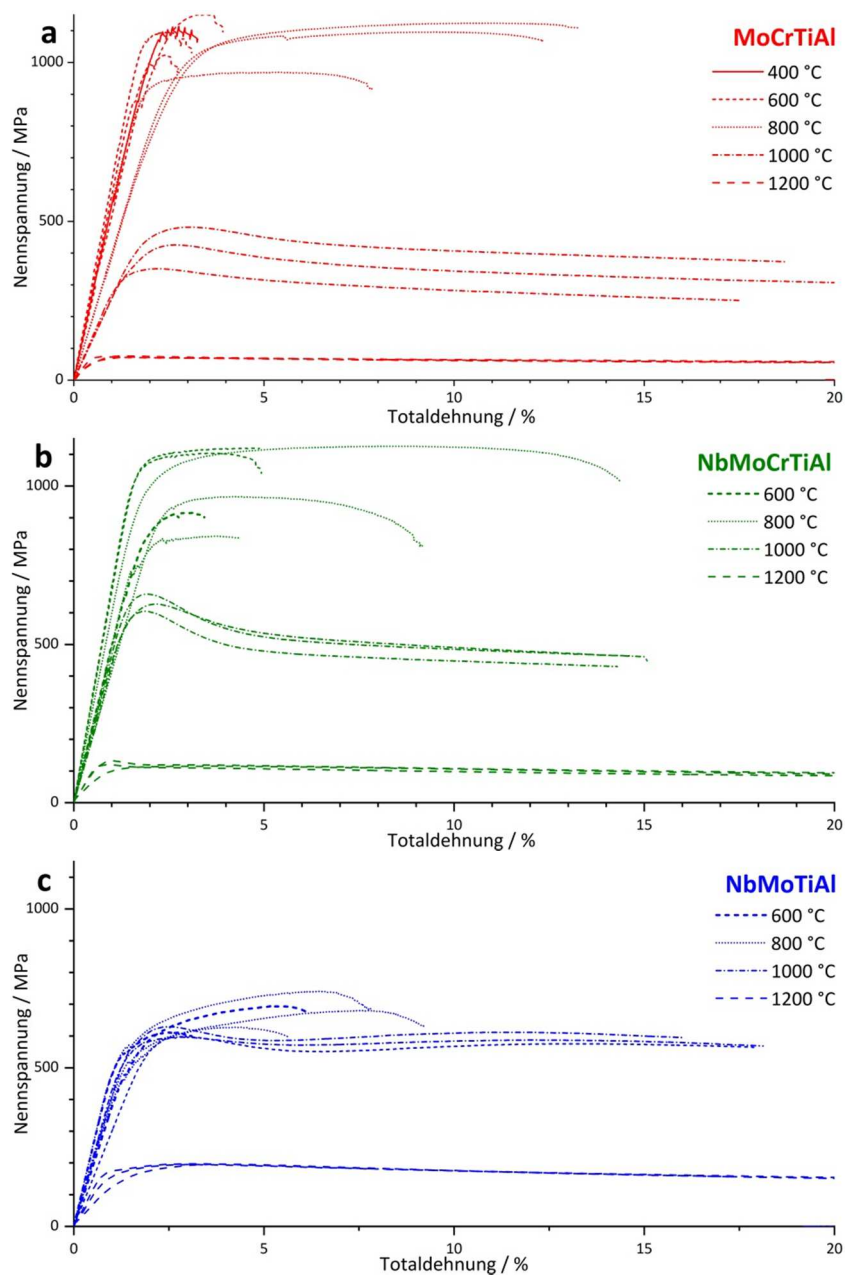


Abbildung 45: Übersicht über Druckversuche zwischen 400 und 1200 °C an drei Referenzlegierungen. Spannungs-Dehnungs-Abhängigkeiten von a) MoCrTiAl, b) NbMoCrTiAl, c) NbMoTiAl. Es wurden drei Versuche pro Legierung und Versuchstemperatur durchgeführt. Die anfängliche Dehnrates betrug 10^{-3} s^{-1} .

Tabelle 12: 0,2 %-Dehngrenze $R_{p0,2}$ der Referenzlegierungen aus Druckversuchen zwischen 400 und 1200 °C, die zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften verwendet wurden. Der Mittelwert und die Standardabweichung berechnen sich aus jeweils drei Werten pro Legierung und Versuchstemperatur. Für MoCrTiAl wurde bei 400 °C lediglich ein Druckversuch durchgeführt.

Legierung	$R_{p0,2}$ / MPa				
	400 °C	600 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C
MoCrTiAl	1070	1027 ± 29	893 ± 21	376 ± 46	67 ± 5
NbMoCrTiAl	-	946 ± 114	886 ± 73	607 ± 25	117 ± 67
NbMoTiAl	-	533 ± 4	515 ± 31	558 ± 12	159 ± 10

9.3 Mikro- und Nanoindentation

Tabelle 13: Mikrohärtewerte mH aller untersuchten Legierungen: „*“ deutet Werte für eine Korngrößenvariation an, Werte mit „**“ sind aus Härteuntersuchungen an einer weiteren Charge entstanden. Der Mittelwert und die Standardabweichung berechnen sich aus mindestens 16 Härtewerten pro Legierung.

Legierung	Mikrohärte mH / GPa
MoCrTiAl	6,45 ± 0,23
	6,64 ± 0,10*
Nb _{0,25} MoCrTiAl	7,10 ± 0,10
Nb _{0,5} MoCrTiAl	6,91 ± 0,14
	6,86 ± 0,09*
Nb _{0,75} MoCrTiAl	6,85 ± 0,06
NbMoCrTiAl	6,25 ± 0,07
	6,20 ± 0,10*
	6,28 ± 0,06**
NbMoCr _{0,75} TiAl	6,32 ± 0,20
NbMoCr _{0,5} TiAl	6,07 ± 0,05
	6,13 ± 0,09*
NbMoCr _{0,25} TiAl	5,76 ± 0,10
NbMoTiAl	4,91 ± 0,05
	4,96 ± 0,08*

Tabelle 14: Nanohärtewerte nH der drei Referenzlegierungen MoCrTiAl, NbMoCrTiAl und NbMoTiAl zwischen Raumtemperatur und 400 °C. Der Mittelwert und die Standardabweichung berechnen sich aus mindestens 16 Härtemessungen pro Legierung und Versuchstemperatur.

Legierung	Nanohärte nH / GPa				
	RT	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C
MoCrTiAl	8,47 ± 0,28	7,50 ± 0,27	6,63 ± 0,43	6,56 ± 0,28	6,15 ± 0,41
NbMoCrTiAl	8,65 ± 0,68	7,84 ± 0,55	6,69 ± 0,44	6,11 ± 0,46	5,74 ± 0,19
NbMoTiAl	5,93 ± 0,04	5,32 ± 0,14	5,23 ± 0,13	4,95 ± 0,15	4,86 ± 0,21

Eigenständigkeitserklärung

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

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

Karlsruhe, den 28.11.2019

(Hans Chen)

Danksagung

Die vorliegende Dissertation ist nicht nur ein Schriftstück, sondern vielmehr das Ergebnis jahrelanger, kollegialer Arbeit und vielzähliger Erfahrungen, die ich während der Zeit als Doktorand sammeln durfte. Diese Arbeit konnte nur entstehen, weil ich von zahlreichen Personen unterstützt wurde. Diesen möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

Ich bedanke mich an erster Stelle bei Prof. Dr. Martin Heilmaier, der es mir ermöglichte, meine Dissertation am IAM-WK anzufertigen. Besonders dankbar bin ich für die wissenschaftlichen Diskussionen, sein stets rasches und detailliertes Feedback zu Abstracts und Manuskripten und die Möglichkeit, Erfahrungen auf zahlreichen, internationalen Konferenzen zu sammeln.

Prof. Dr. Uwe Glatzel danke ich für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens zu dieser Arbeit und für die Koordination des Schwerpunktprogramms 2006 der Deutschen Forschungsgemeinschaft, in dessen Rahmen ein maßgeblicher Teil dieser Arbeit entstand.

Ein besonderer Dank gilt Prof. Dr. K. Sharvan Kumar, der meinen Forschungsaufenthalt an der School of Engineering der Brown University ermöglichte. Durch seine intensive Betreuung am Transmissionselektronenmikroskop und die zahlreichen, wissenschaftlichen Gespräche war es mir möglich, wichtige Zusammenhänge meiner Arbeit zu verstehen.

Die Zusammenarbeit mit Dr. Alexander Kauffmann war essenziell für die Entstehung der vorliegenden Dissertation. Für seinen unermüdlichen Einsatz danke ich ihm sehr. Die Veröffentlichung unserer gemeinsamen Artikel und die erlangten Ergebnisse experimenteller Arbeiten waren nur durch seinen wissenschaftlichen Beitrag möglich. Außerdem danke ich ihm für die Durchführung zahlreicher, mikroskopischer Untersuchungen am Campus Nord.

Ich bedanke mich bei meinen Kollegen der Abteilung Physikalische Metallkunde. Bei Dr. Katharina von Klinski-Berger bedanke ich mich, dass ich unter ihrer Anleitung meine Diplomarbeit anfertigen konnte und sie mir somit ermöglichte, in dieser Abteilung zu promovieren. Dr. Julia Wagner danke ich für die Betreuung meiner Arbeit zu Beginn meiner Zeit als Doktorand. Bei Dr. Christoph Seemüller möchte ich mich besonders für die wissenschaftlichen Gespräche zu Beginn meiner Promotionszeit bedanken. Durch ihn konnte ich mein Fachwissen wesentlich erweitern. Meinem langjährigen Bürokollegen Dr. Sascha Seils danke ich für die Durchführung und Auswertung der Experimente an der Atomsonde und seiner Unterstützung bei der Erstellung der Dissertation. Dr. Anke Schmitt danke ich für ihr Engagement und ihre Leidenschaft bei der Arbeit, welche stets Antrieb für mich waren, mein Ziel der Promotion weiterzuverfolgen. Außerdem danke ich ihr herzlich, dass Sie den Kontakt zu Prof. Kumar herstellte und mir somit meinen Forschungsaufenthalt ermöglichte. Dr. Daniel Schliephake danke ich für die zahlreichen Geräteeinweisungen und die experimentelle Un-

terstützung. Stephan Laube danke ich für das Korrekturlesen meiner Dissertation und die wertvollen Korrekturvorschläge. Auch bei Camelia Gombola, Dr. Florian Gang, Dr. Ulla Hauf, Dr. Daniel Janda, Ioannis Sprenger, Aditya Srinivasan Tirunilai und Susanne Obert möchte ich mich für die intensiven, wissenschaftlichen Diskussionen bedanken.

Zahlreiche Personen und Institutionen am IAM-WK und generell am KIT haben zu vorliegender Arbeit beigetragen. Mein besonderer Dank gilt den Technikern, den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt und den Mitarbeiterinnen der Materialografie. Ich bedanke mich bei der KNMF und deren Mitarbeitern für die Möglichkeit der Rasterelektronenmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie und Atomsondentomografie. Ein herzlicher Dank gilt dabei Dr. Dorothée Vinga Szabó und Dr. Sabine Schlabach für die Probenpräparation und die Durchführung von transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen. Nicht zuletzt danke ich meinen studentischen Hilfskräften und Abschlussarbeitern: Marten Swetik, Steffen Weidhaus, Frauke Hinrichs, Philipp Eyer, Stephan Laube, Reza Shah Mohammadi, Luis Wengenmayer, Yongyi Huang, Saskia Pasch und Bich-Diep Nguyen. Durch ihre gewissenhafte Arbeit bei der Probenherstellung, Probenpräparation und Materialcharakterisierung ermöglichten sie einen steten Fortschritt meiner Arbeit. Ich möchte mich bei Dr. Sandra Kauffmann-Weiß vom ITEP für die Durchführung von Röntgenbeugungsexperimenten bedanken. Den Kollegen Dr. Ruth Schwaiger und Dr. In-Chul Choi vom IAM-WBM danke ich für die Durchführung und Auswertung der Experimente am Nanoindenter. Ich bedanke mich beim IAM-KWT und dessen Mitarbeitern für die Bereitstellung der Heißgasextraktionsanlage. Auch außerhalb des KIT wurde ich während des Entstehungsprozesses meiner Dissertation tatkräftig unterstützt. Meinen Projektpartnern Dr. Bronislava Gorr und Franz Müller der Universität Siegen danke ich für die Durchführung der thermodynamischen Berechnungen. Bei Dr. Christian Liebscher möchte ich mich für die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen und den wissenschaftlichen Austausch bedanken. Dr. Ian Harding danke ich für die Durchführung der Experimente am Transmissionselektronenmikroskop an der Brown University.

Besonders dankbar bin ich für die vielen netten Menschen, die ich während meiner Zeit auch außerhalb des Forschungsbetriebs kennenlernen durfte. Mit Adriana Osuna Arrieta, Nicola Simon und Florian Vollert – den Locos – durfte ich eine unvergessliche Zeit erleben. Auch mit den anderen Kollegen des IAM-WK hatte ich eine wundervolle Zeit bei zahlreichen Institutsfeiern.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei meinen Eltern und bei Tante Maria und Onkel Heinz, die stets an mich geglaubt und mich unterstützt haben. Meiner Familie, meiner Frau Yunji und meinen Kindern Mariella und Marshmallow danke ich für ihre Liebe, Geduld und Energie, die es mir ermöglichten, diese Arbeit fertigzustellen.

