

Struktur-Gefüge-Eigenschaftsbeziehungen in eutektischen Legierungen des NiAl-Cr-Mo-Systems

Zur Erlangung des akademischen Grades einer
DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

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

DISSERTATION

von

M.Sc. Camelia Anamaria Schulz (geb. Gombola)

Tag der mündlichen Prüfung 25.06.2021

Hauptreferent Prof. Dr.-Ing. Martin Heilmaier
Korreferent Prof. Dr.-Ing. Florian Pyczak

Kurzfassung

Zweiphasige NiAl-(Cr,Mo)-Legierungen sind unter allen eutektischen NiAl-X-Legierungen die vielversprechendsten Kandidaten für den Hochtemperatureinsatz, da sie sowohl bei hohen Temperaturen einen verbesserten Kriechwiderstand als auch bei Raumtemperatur eine höhere Bruchzähigkeit gegenüber NiAl zeigen. Die faserförmigen Randsysteme sowie die lamellaren Cr-reichen NiAl-(Cr,Mo)-Legierungen wurden bereits in der Vergangenheit im gerichtet erstarrten Zustand eingehend im Hinblick auf die mechanischen und oxidativen Eigenschaften charakterisiert. Die Orientierungsbeziehungen und Vorzugsorientierungen wurden dabei jedoch oft vernachlässigt und lediglich aus der Literatur übernommen oder auf Basis von kleinen Gefügeauschnitten abgeglichen. Dies führte zu inkonsistenten Angaben in der Literatur. Darüber hinaus wurde erst kürzlich die eutektische Rinne im quasi-ternären NiAl-Cr-Mo-System berechnet und veröffentlicht, wodurch neue eutektische Legierungen für Hochtemperaturenanwendungen in Betracht gezogen werden können. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher eingehend mit den Struktur-Gefüge-Eigenschaftsbeziehungen der bereits etablierten und neuen eutektischen NiAl-(Cr,Mo)-Legierungen, um die gesamte eutektische Rinne vollständig zu beschreiben. Hierfür wurden prozessübergreifende Analysen im Guss- und im gerichtet erstarrten Zustand auf verschiedenen Längenskalen zwischen Raum- und Liquidustemperatur durchgeführt.

Im Gusszustand wurde, abgesehen von ausschließlich faserförmiger und lamellarer Morphologie, abhängig von der Legierungszusammensetzung auch eine gemischte Morphologie beobachtet. Die durch EDX-Messungen begleiteten In-situ-Untersuchungen dieser Legierungen zeigten, dass sich ein Gradient in der Zusammensetzung des $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ ausbildet. Sowohl ein Erstarrungsintervall als auch eine Mischungslücke bei niedrigerer Temperatur wurden durch thermodynamische Berechnungen vorhergesagt und können die Entstehung des Gradienten erklären. Um zu bewerten, welches der Zweiphasengebiete für die Gefügeentstehung entscheidend ist, wurden unter anderem Erstarrungssimulationen nach Scheil den experimentellen Untersuchungen während der realen Erstarrung gegenübergestellt und Langzeitwärmebehandlungen durchgeführt. Es konnte ausgeschlossen werden, dass die prognostizierte Mischungslücke den inhomogenen Mischkristall verursacht. Dieser wird durch Seigerungsseffekte gebildet, welche knapp unterhalb der Liquidustemperatur starten.

Mithilfe des In-situ-Aufbaus erfolgte bei der gerichteten Erstarrung die Texturanalyse direkt an der Erstarrungsfront, sodass nachgewiesen werden konnte, dass die eutektischen Legierungen mit einer Vorzugsorientierung kristallisieren. Für die etablierte Würfel-auf-Würfel-Orientierungsbeziehung zwischen den beiden Phasen wurde sowohl eine $\langle 001 \rangle$ - als auch eine $\langle 111 \rangle$ -Vorzugsorientierung beobachtet. Die zweite detektierte Orientierungsbeziehung, welche mit einer 60° Drehung um die $\langle 111 \rangle$ -Richtung beschrieben werden kann, erstarrte ausschließlich mit einer $\langle 111 \rangle$ -Vorzugsorientierung. Um festzustellen welchen Einfluss die Gitterfehlpassung auf die entstehende Vorzugsorientierung hat, fand die Analyse der Gitterparameterentwicklung beider Phasen für alle Zustände statt. Die Abhängigkeiten wurden als Funktion der Legierungszusammensetzung, der Abzugsgeschwindigkeit und -richtung diskutiert.

Es konnte gezeigt werden, dass ein Wechsel der kristallographischen Vorzugsorientierung keine Morphologieänderung verursacht. Für die entstehende Morphologie ist die Orientierungsbeziehung ausschlaggebend.

Abstract

Due to the improved creep resistance at high temperatures as well as higher fracture toughness at room temperature compared to monolithic NiAl, two-phase NiAl-(Cr,Mo) alloys are the most promising candidates for high-temperature applications, among other eutectic NiAl-X alloys. Directionally solidified fibrous NiAl-34Cr and NiAl-10Mo as well as lamellar Cr-rich NiAl-(Cr,Mo) alloys were characterized in detail in literature with respect to the mechanical and oxidative properties. However, the orientation relationship and preferred orientations have been often neglected and only adopted from literature or cross-checked on the basis of small investigated regions. This caused inconsistent information in the literature. In addition, the eutectic trough in the quasi-ternary NiAl-Cr-Mo system has been calculated and published recently, allowing new eutectic alloys to be considered.

Therefore, the aim of the present work is to obtain a detailed characterization of microstructural evolution of the already established and new eutectic NiAl-(Cr,Mo) alloys in order to fully describe the eutectic trough. With this purpose, bridging the available process steps were carried out in the as-cast state and the as-directionally solidified state on different length scales and at different temperatures ranging from room to liquidus temperature. For the investigations at liquidus temperature and during directional solidification, a device was used which was specially designed for in-situ observation by using synchrotron radiation.

Apart from alloys with fibrous and lamellar morphology, alloys with mixed morphology were also observed in the as-cast state. For mixed morphologies, in-situ X-ray diffraction experiments accompanied by EDX measurements revealed the formation of a gradient in composition for the solid solution. Thermodynamic calculation predicted an extended solidification interval and a miscibility gap at lower temperature, which both can account for the formation of a compositional gradient. In order to evaluate which is the crucial region for the microstructure evolution, Scheil-simulations were compared with experimental investigations during rapid cooling. In addition, long-term heat treatments were carried out. It could be excluded that the predicted miscibility gap causes the inhomogeneous solid solution. This forms by segregation effects starting just below the liquidus temperature.

Texture analysis performed directly at the solidification front utilizing the in-situ setup, demonstrated that the eutectic alloys tend to crystallize with a preferential orientation. Both, $\langle 001 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ directions parallel to growth direction were observed with the established cube-on-cube orientation relationship of the two phases. For the second detected orientation relationship of the phases, which can be described by a 60° rotation about the $\langle 111 \rangle$ direction, only the $\langle 111 \rangle$ direction parallel to growth direction solidifies. In order to describe the influence of the lattice mismatch on the resulting preferred orientation, the lattice parameter evolution of both phases was analyzed for all process stages. The dependencies were discussed as a function of alloy composition as well as a function of growth velocity and with respect to the growth direction. The transition of the preferred crystallographic orientations causes no change in morphology. For the resulting morphology, the orientation relationship is crucial.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Grundlagen	9
2.1	Die intermetallische Phase NiAl und die NiAl-X-Legierungen	9
2.2	NiAl-Cr, NiAl-Mo und das NiAl-(Cr,Mo)-System	12
2.3	Gerichtete Erstarrung von NiAl-(Cr,Mo)-Legierungen	14
3	Experimentelle Durchführung	17
3.1	Werkstoffherstellung und -verarbeitung	17
3.1.1	Schmelzmetallurgische Herstellung.....	17
3.1.2	Gerichtete Erstarrung.....	18
3.1.3	Wärmebehandlung.....	19
3.2	Gefügecharakterisierung.....	19
3.2.1	Probenpräparation.....	19
3.2.2	Bildgebende und analytische Rasterelektronenmikroskopie	19
3.3	Chemische Zusammensetzung.....	20
3.4	Röntgenographische Untersuchungen	20
3.5	In-situ-Beobachtungen während der gerichteten Erstarrung.....	22
3.5.1	Der Synchrotronstrahl an der P07 HEMS Beamline	22
3.5.2	Die FlexiDS Anlage	23
4	Charakterisierung von Legierungen im Gusszustand	25
4.1	Morphologie in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung	25
4.1.1	Volumengehalt entlang der eutektischen Rinne	27
4.1.2	Elementverteilung innerhalb des Gefüges.....	29
4.2	Gitterparameterentwicklung bei Raumtemperatur.....	31
4.3	Orientierungsbeziehungen.....	34
4.4	(Cr,Mo) _{MK} -Bildung in den eutektischen NiAl-Cr-Mo-Legierungen.....	39
4.4.1	(Cr,Mo) _{MK} -Bildung während der Erstarrung	40
4.4.2	(Cr,Mo) _{MK} -Entmischung aufgrund der Mischungslücke.....	44
5	Charakterisierung von Legierungen im gerichtet erstarrten Zustand	47
5.1	Morphologie in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung nach der gerichteten Erstarrung.....	47
5.2	In-situ-Untersuchungen während der gerichteten Erstarrung.....	49
5.2.1	Entstehung der Vorzugsorientierung.....	52
5.2.2	Entmischung während der gerichteten Erstarrung.....	55
5.3	Gitterparameterentwicklung während der gerichteten Erstarrung.....	56
5.3.1	Erstarrungsfront.....	56

5.3.2	Gerichtet erstarrter Zustand bei Raumtemperatur	59
5.4	Änderung der Vorzugsorientierung mit der Abzugsgeschwindigkeit.....	61
5.4.1	Vorzugsorientierungen in NiAl-34Cr	61
5.4.2	Orientierungsbeziehung in Bereich „II“	68
5.4.3	Änderung der Vorzugsorientierungen in Bereich „III“ und „IV“	70
5.5	Fazit.....	73
6	Zusammenfassung	75
7	Literaturverzeichnis	79
8	Abbildungsverzeichnis	89
9	Tabellenverzeichnis	97
10	Anhang	99
11	Publikationen	101
	Lebenslauf	103
	Eigenständigkeitserklärung	105
	Danksagung	107

Abkürzungsverzeichnis

At.%	Atomprozent
Ber.	Berechnung
BSE	Rückstreuelektronen (engl. back-scattered electrons)
bspw.	beispielsweise
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
EBSD	Elektronenrückstreubeugung (engl. electron back-scatter diffraction)
exp.	Experimentell
GD	Abzugsrichtung/Wachstumsrichtung
ggf.	gegebenenfalls
HF	Hochfrequenz
max.	maximal
MK	Mischkristall
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
vgl.	vergleiche
Vol.%	Volumenprozent
z. B.	zum Beispiel

Formelzeichen

Formelzeichen	typische Einheit	Beschreibung
a	Å	Gitterkonstante
d	Å ⁻¹	Netzebenen
D	m ² /s	Diffusionskoeffizienten in der Schmelze
ΔT	K	Erstarrungsintervall
δ		Gitterfehlpassung
φ	°	Azimutaler Winkel
G	K/mm	Temperaturgradienten
h, k, l		Miller'sche Indizes
λ	µm	Phasenabstand
R	1/min	Rotationsgeschwindigkeit
v	mm/h	Abzugsgeschwindigkeit
T	°C	Temperatur
T_L	°C	Liquidustemperatur
θ	°	Beugungswinkel
x	At.%	atomare Konzentration

1 Einleitung

Seit über 70 Jahren finden Nickelbasis-Superlegierungen Einsatz in Hochtemperaturumgebungen, wie z. B. im Hochdruckturbinenbereich von Gasturbinen. Diese Legierungen wurden stetig durch die Weiterentwicklung von Herstellungsprozessen und Legierungszusammensetzungen optimiert [1]. Durch die Weiterentwicklung von konventionell gegossenen Legierungen über gerichtete Erstarrung bis hin zu Einkristallen, ist nun eine weitere Optimierung nur schwer möglich. Der Grund hierfür ist, dass die Nickelbasis-Superlegierungen trotz Kühlung im Einsatzbereich aufgrund der sich ab 1100 °C auflösenden γ' -Verstärkungsphase [2] limitiert sind. Jedoch werden immer höhere Betriebstemperaturen angestrebt, um die spezifische Leistung und den Wirkungsgrad von Turbinen zu erhöhen und dadurch die Effizienz zu steigern [3].

Die intermetallische NiAl-Verbindung gilt als vielversprechender Kandidat für Hochtemperaturanwendungen, da sie intrinsische Eigenschaften aufweist, welche für den Hochtemperatur-einsatz attraktiv sind. Dazu zählen die niedrige Dichte ($\sim 5,7 \text{ g/cm}^3$) und der exzellente Oxidationswiderstand bei 1000 °C (als Al_2O_3 -Bildner) sowie die signifikant höhere Liquidustemperatur von 1638 °C [4–6] im Vergleich zu Nickelbasis-Superlegierungen. Die monolithische intermetallische B2-Phase weist jedoch einen geringen Kriechwiderstand und eine unzureichende Festigkeit bei erhöhten Temperaturen sowie eine niedrige Bruchzähigkeit bei Raumtemperatur auf [4,5,7]. Diese Kombination führt dazu, dass NiAl für mechanisch beanspruchte Komponenten wie z. B. Turbinenschaufeln ungeeignet ist [4,6]. Daher fanden Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der NiAl-Basis-Verbundwerkstoffen statt [8–11]. Es wurde gezeigt, dass das Legieren mit Refraktärmetallen wie z. B. Cr, Mo, Re und W zu quasi-binären Eutektika führt [8,12–15]. Dabei bildet NiAl die Matrix und das Refraktärmetall die Zweitphase. Da z. B. bei Raumtemperatur für NiAl-9Mo (im Folgenden werden alle Konzentrationen in At.% angegeben), NiAl-34Cr und NiAl-28Cr-6Mo die Bruchzähigkeit $16 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$, $20 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ bzw. $24 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ betragen, und diese im Vergleich zu lediglich $6 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ für einphasiges polykristallines NiAl deutlich höher liegen [9], wird die Zweitphase auch Verstärkungsphase genannt. Vor diesem Hintergrund haben die eutektischen Legierungen mit Cr und Mo besondere Aufmerksamkeit auf sich gezogen.

Vorarbeiten von Peng et al. [16–18] zur Berechnung und Validierung des quaternären Systems durch Verfeinerung der thermodynamischen Beschreibung brachten neue Erkenntnisse. Es wurde eine eutektische Rinne beschrieben, welche die beiden eutektischen Randsysteme verbindet. Obwohl dadurch der Legierungsbereich innerhalb des NiAl-(Cr,Mo)-Systems erheblich erweitert wurde, lag der Schwerpunkt der Forschung weiterhin auf gerichtet erstarrten Legierungen der Randsysteme und der Cr-reichen NiAl-(34-x)Cr-xMo-Legierungen mit $0 \leq x < 6 \text{ At.}\%$ [19–25].

Ziel dieser Arbeit ist es daher, die gesamte eutektische Rinne vollständig zu beschreiben, um Unterschiede und Potentiale herauszuarbeiten. Der bisher meist untersuchte Zustand nach der gerichteten Erstarrung stellt dabei jedoch nur einen Teilaspekt dar, sodass ein besonderes Augenmerk dieser Arbeit auf der Charakterisierung der Legierungen im Gusszustand liegt. Abbildung 1 fasst schematisch die Variation des Gefüges entlang der eutektischen Rinne zusammen und verdeutlicht zugleich die Vielfalt dieses Systems.

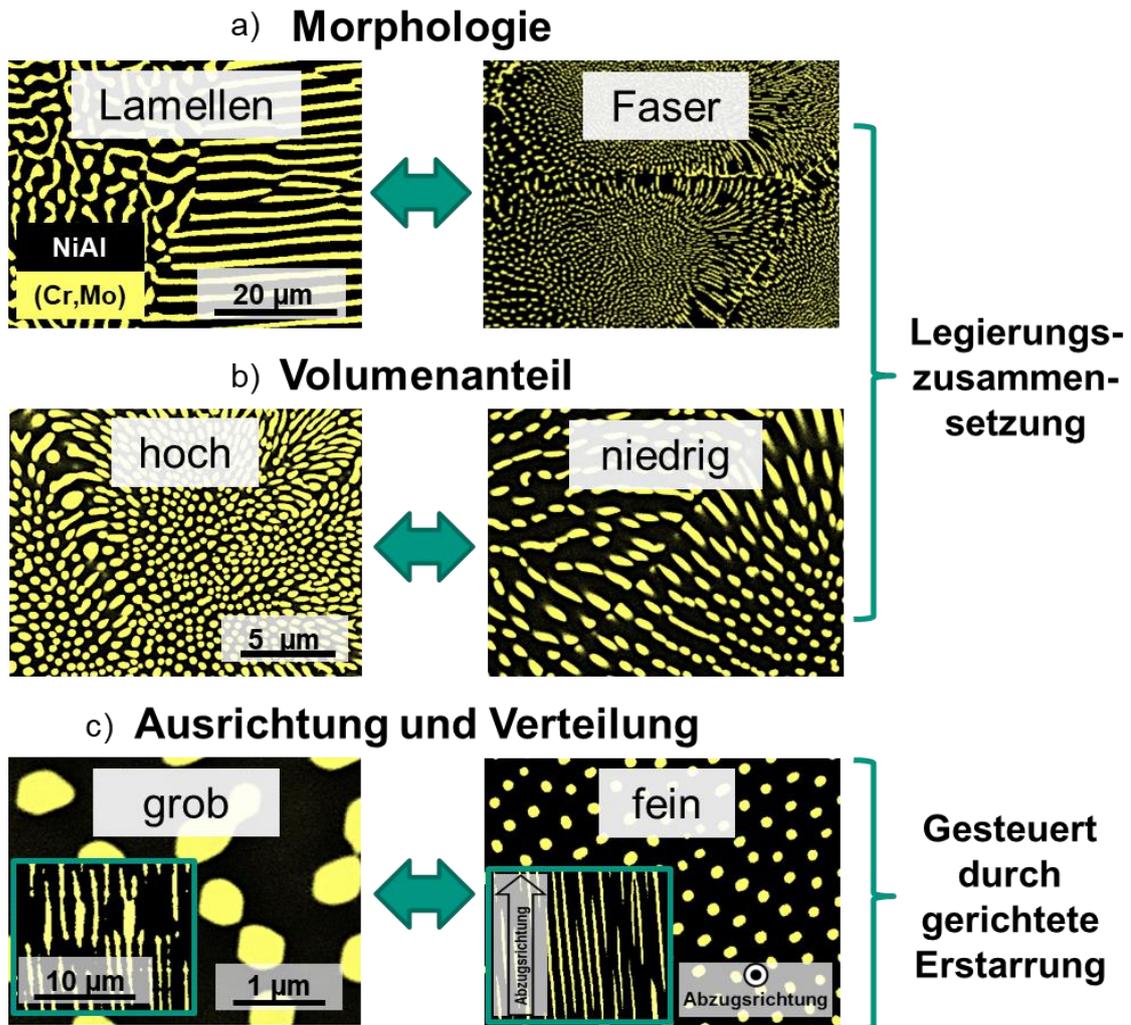


Abbildung 1: Variation der Gefügeeigenschaften bestimmt durch die Legierungszusammensetzung: a) lamellare (links) oder faserförmige (rechts) Morphologie, b) hoher (links) oder niedriger (rechts) Volumenanteil an Zweitphase. c) Ausrichtung und Verteilung der Phasen werden durch die gerichtete Erstarrung gesteuert, grob (links) oder fein (rechts).

Anhand des Gusszustands lässt sich bereits die Variation der Morphologie (lamellar oder faserförmig, vgl. Abbildung 1a) aber auch der Volumenanteil an Verstärkungsphase (hoch oder niedrig, vgl. Abbildung 1b) ableiten, da beides intrinsisch durch die Legierungszusammensetzung bestimmt wird. Da außerdem die eutektische Rinne, mit Ausnahme der Randsysteme und des Cr-reichen Bereiches, nur spärlich experimentell validiert wurde, erfolgt in dieser Arbeit eine kritische Bewertung der thermodynamischen Beschreibung. Hierfür werden thermodynamisch berechnete Volumenanteile der Zweitphase mit experimentell ermittelten Volumenanteilen verglichen. Unter dem Aspekt der thermodynamischen Beschreibung wird auch der Einfluss des Cr-Mo-Systems auf die eutektischen Legierungen experimentell untersucht. Dabei ist die Existenz und das Ausmaß eines Schmelzintervalls sowie die Existenz einer Mischungslücke bei tieferen Temperaturen in den NiAl-(Cr,Mo)-Legierungen von großer Bedeutung. Beide beeinflussen die Gefügeentstehung, wobei ersteres eine wesentliche Rolle vor allem für die gerichtete Erstarrung spielt.

Die Ausrichtung und Verteilung der Phasen im Gefüge, wie sie durch die gerichtete Erstarrung entstehen können, ist in Abbildung 1c dargestellt. Bildet sich mit der Ausrichtung der Gefügebestandteile eine kristallographische Vorzugsorientierung aus, beeinflusst diese die meisten mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Legierung. Das Vorhandensein einer Vorzugsorientierung führt zu einer Anisotropie der Eigenschaften in der Probe bzw. im Bauteil. Aufgrund der technischen Bedeutung sind die mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit und Bruchzähigkeit [26–30], sowie die Hochtemperatureigenschaften wie z. B. Kriech- und Oxidationsbeständigkeit intensiv untersucht worden [19,22,31–33]. Die Eigenschaften wie z. B. die Orientierungsbeziehungen und die Vorzugsorientierungen rückten dabei in den Hintergrund und wurden in der Vergangenheit oft aus der Literatur übernommen [8,34–36] oder anhand eines kleinen Gefügeausschnitts überprüft [37–40]. Dies führte dazu, dass widersprüchliche und teilweise unvollständige Informationen in der Literatur vorhanden sind, vor allem für die quaternären Legierungen. Daher liegt ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Charakterisierung der eutektischen Legierungen im gerichtet erstarrten Zustand, um die Ausbildung einer Vorzugsorientierung eingehend zu untersuchen und zu beschreiben. Die bisherige Charakterisierung basierte meistens auf Untersuchungen bei Raumtemperatur nach der gerichteten Erstarrung oder nach einer Wärmebehandlung. Dadurch konnten für die Erläuterung des Wachstumsgeschehens und für die entstehende Morphologie ausschließlich Rückschlüsse anhand der Änderung der Gitterfehlpassung und der vorliegenden Vorzugsorientierung bei Raumtemperatur gezogen werden. Mithilfe von In-situ-Experimenten während der gerichteten Erstarrung wird nun das Wachstumsgeschehen direkt an der Erstarrungsfront analysiert, sodass in dieser Arbeit gezeigt wird, ob alle Legierungen entlang der eutektischen Rinne überhaupt eine ausgeprägte Vorzugsorientierung ausbilden und welches Stadium der Erstarrung die Bildung beeinflusst. Der Einfluss der Gitterfehlpassung auf die Bildung der Vorzugsorientierung wird als zentrales Thema diskutiert. Dafür ist eine

Einleitung

detaillierte Beschreibung der Gitterparameter und der Gitterfehlpassung an der Erstarrungsfront und im gerichtet erstarrten Zustand bei Raumtemperatur notwendig. Hierbei werden die Abhängigkeiten, sowohl als Funktion der Legierungszusammensetzungen als auch als Funktion der Abzugsgeschwindigkeiten dargelegt. Die auftretenden Entstehungsmechanismen, Orientierungsbeziehungen und kristallographischen Vorzugsorientierungen werden kombiniert und mit Blick auf die resultierende Morphologie in den NiAl-(Cr,Mo)-Legierungen diskutiert.

2 Grundlagen

2.1 Die intermetallische Phase NiAl und die NiAl-X-Legierungen

In Abbildung 2a ist das Ni-Al-Phasendiagramm nach Ref. [18] zu sehen. Beschriftet sind die zwei intermetallischen Phasen des Systems Ni_3Al und NiAl . Erstere wird in Nickelbasis-Superlegierungen als ausscheidungsverfestigende Phase eingesetzt. Das Einphasengebiet der intermetallischen Phase NiAl ist rot hervorgehoben. Stöchiometrisches NiAl erstarrt bei ca. 50 At.% Al kongruent aus der Schmelze. NiAl weist eine B2 Kristallstruktur (CsCl-Prototyp) auf, bestehend aus zwei sich durchdringenden kubischen, primitiven Gittern mit jeweils einem der Elemente (Abbildung 2b).

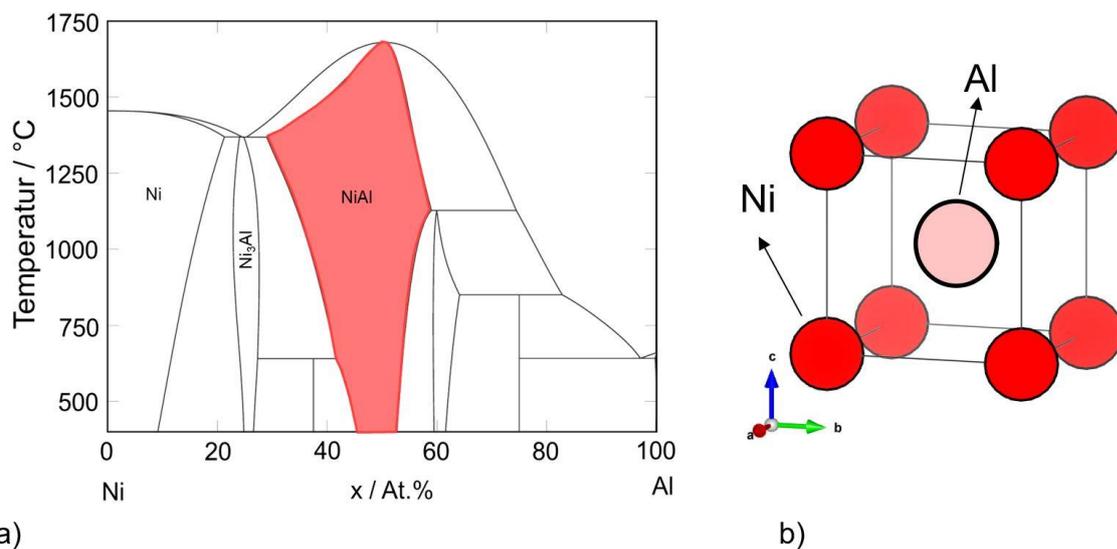


Abbildung 2: a) Ni-Al-Phasendiagramm nach [17,18,41]. Rot hervorgehobene Fläche stellt das Einphasengebiet der intermetallischen Verbindung NiAl dar. b) B2 NiAl -Einheitszelle, in der Abbildung entsprechen die Eckenatome Ni und das Mittenatom Al.

Diese Verbindung hat für den Hochtemperatureinsatz und gegenüber den Nickelbasis-Superlegierungen vorteilhafte Eigenschaften. Dazu zählen eine höhere Liquidustemperatur, eine niedrigere Dichte, ein gutes oxidatives und korrosives Verhalten [6,42] sowie eine hohe Wärmeleitfähigkeit [43,44]. Die Wärmeleitfähigkeit von NiAl beträgt ca. $87 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ in einem Temperaturintervall von 20 bis 1100 °C und ist damit bis zu achtmal höher als bei herkömmlichen Superlegierungen [6,44,45]. Eine hohe Wärmeleitfähigkeit ermöglicht eine effiziente Wärmeabfuhr aus der heißen Zone bzw. Kühlung, welche für Komponenten im Hochtemperatureinsatz von Vorteil ist. NiAl weist dennoch für intermetallische Verbindungen typische Nachteile auf wie eine geringe Duktilität und Bruchzähigkeit bei Raumtemperatur [4,6,7,45]. Dies ist hauptsächlich auf die für homogene Gestaltänderung nach von Mises nicht ausreichende

Anzahl von lediglich drei unabhängigen $\langle 100 \rangle \{ 110 \}$ -Gleitsystemen zurückzuführen [4,46]. Die Versetzungsbewegung bei hohen Temperaturen ist jedoch aufgrund von Klettvorgängen (wegen der hohen Diffusivität der Leerstellen im relativ „offenen“ B2-Gitter) leicht möglich, womit der Kriechwiderstand nicht ausreichend ist, um den Einsatz von monolithischem NiAl in Strukturbauteilen zu gewährleisten [4,6].

In der Vergangenheit wurden viele Untersuchungen durchgeführt, um die Nachteile zu beseitigen. Dazu zählen Techniken zur Herstellung von Einkristallen, Partikelverstärkung und das Legieren mit Refraktärmetallen [58]. Letzteres erscheint vielversprechend, da diese Elemente gemeinsam mit NiAl quasi-binäre Eutektika bilden und zum Teil im Vergleich zu NiAl als weniger spröde betrachtet werden können [59]. Es wurden überwiegend Refraktärmetalle wie z. B. Cr, V, Mo, Ta, Nb und Re untersucht, wie in Abbildung 3 zusammenfassend gezeigt wird. Dargestellt ist die Bruchzähigkeit in Abhängigkeit vom Volumenanteil der Zweitphase, sowie der Morphologie und den Liquidustemperaturen der NiAl-X-Legierungen (Abbildung 3). Das resultierende eutektische Gefüge besteht meistens aus einer NiAl-Matrix und einer eingebetteten zweiten Phase. Dabei bilden die Legierungen mit V und Nb eine Ausnahme, dort ist NiAl nicht die Matrix [13–15,55,56]. Wie mit den farbigen Kreissymbolen gekennzeichnet, ist die

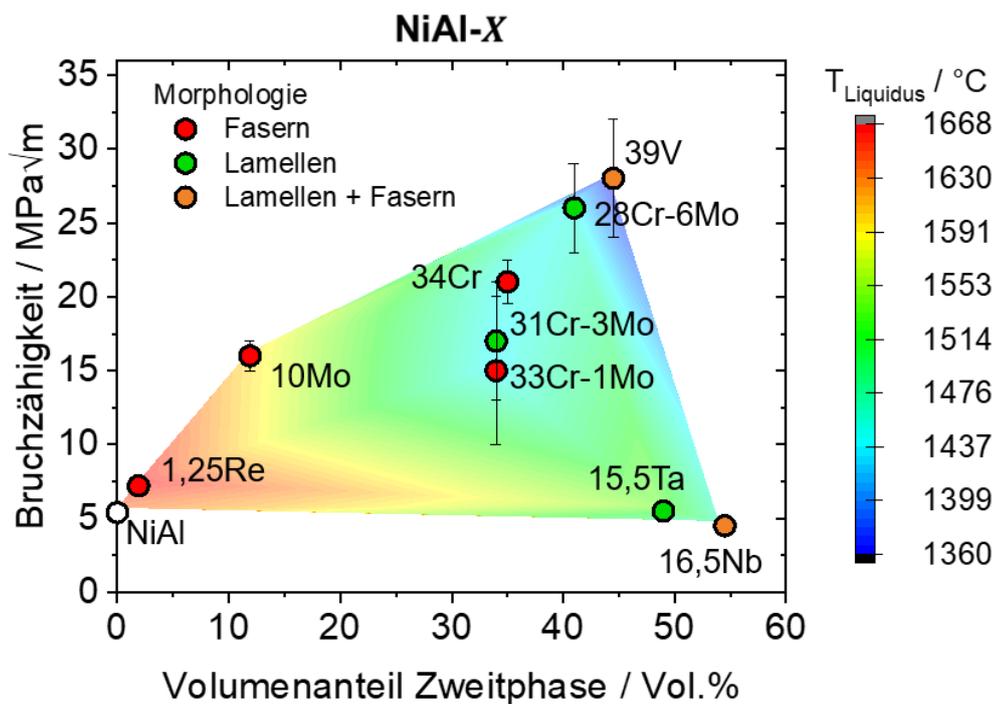


Abbildung 3: Zusammenfassung und Vergleich NiAl-X-Legierungen in Bezug auf Bruchzähigkeit, Volumenanteil, Morphologie und Liquidustemperatur. X = Re [47–49], Mo [8,13,50], Cr [8,9], 33Cr-1Mo [51], 31Cr-3Mo [51,52], 28Cr-6Mo [53,54], V [13,14,55,56], 15,5Ta [57], 16,5Nb [15,57].

Morphologie in NiAl-X-Legierungen unterschiedlich: Rot für Fasern, Grün für Lamellen und Orange für eine Mischung aus Lamellen und Fasern.

In Ref. [60] wurde der Übergang von Fasern zu Lamellen auf die Änderung des Verhältnisses der Grenzfläche zum Volumen zwischen den Phasen und der damit verbundene Änderung der spezifischen Grenzflächen beschrieben. Wird der Phasenabstand (λ) als gleichbleibend angenommen und der Volumenanteil (V) steigt, ist in Abbildung 4 zu sehen, dass die Grenzfläche (A) der Fasern wächst, während die Grenzfläche der Lamellen konstant bleibt. Aus dieser geometrischen Betrachtung ergibt sich nach [61] der Übergang von Fasern zu Lamellen bei ca. 28 Vol.%. Unter der Annahme, dass eine minimale spezifische Grenzfläche angestrebt wird, entstehen bevorzugt zu kleineren Volumengehalten Fasern und zu höheren Volumengehalten Lamellen. Dieser Ansatz funktioniert als Näherung bzw. Regel für einige Legierungen, wie z. B. Pb-Sn, Al-Al₂Cu und Al-Al₃Ni [60]. Die NiAl-X- bzw. NiAl-(Cr,Mo)-Legierungen bilden jedoch die Ausnahme, wie in Abbildung 3 dargestellt ist. Diese geometrische Betrachtung ist als Begründung nicht ausreichend, da sich auch bei annähernd gleichbleibendem Volumengehalt die Morphologie ändert.

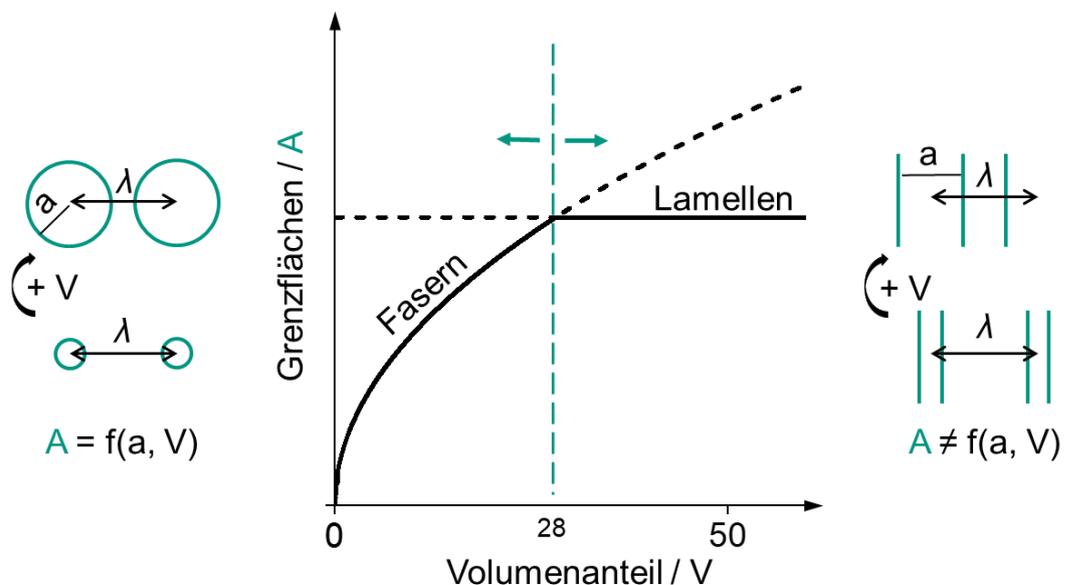


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Morphologieänderung von Fasern zu Lamellen in gekoppeltem Wachstum nach Ref. [60,61].

Grundsätzlich wird die Zweitphase Verstärkungsphase genannt, da bei höheren Temperaturen und/oder bei Raumtemperatur eine Verbesserung der Festigkeit bzw. Zähigkeit im Vergleich zu NiAl erzielt werden konnte. Letzteres wird in Abbildung 3 anhand der Bruchzähigkeit in Abhängigkeit von der Volumenanteile der Zweitphase dargestellt. Diese Auftragung verdeutlicht, dass die Bruchzähigkeit tendenziell mit dem Volumengehalt der Zweitphase zunimmt. NiAl-Ta und NiAl-Nb bilden jedoch die Ausnahme, da als Zweitphase kein Mischkristall,

sondern eine spröde hexagonale Laves-Phase ($MnZn_2$ -Strukturtyp) gebildet wird, die nicht zur Erhöhung der Bruchzähigkeit führt [15,57,62]. Diese Legierungen weisen allerdings einen hohen Kriechwiderstand auf [57]. Im Gegensatz dazu zeigt NiAl-V den niedrigsten Kriechwiderstand, jedoch die höchste Bruchzähigkeit (vgl. Abbildung 3) [13,14,55,56].

Grundsätzlich wird für die Bewertung möglicher Einsatztemperaturen die homologe Temperatur benötigt, die mittels der Solidustemperatur berechnet wird. Für NiAl-X-Legierungen stehen jedoch in der Literatur nur die Liquidustemperaturen zur Verfügung [4,8,12,63–65]. Die Erklärung hierfür ist, dass fälschlicherweise angenommen wurde, dass die eutektischen NiAl-X-Legierungen kein Schmelzintervall aufweisen. Dadurch entspräche die Solidustemperatur der Liquidustemperatur, welche in Abbildung 3 anhand der Farbskala für die NiAl-X-Legierungen aufgezeigt wird. Die Legierungen mit kleinem Volumengehalt der Zweitphase zeigen eine Tendenz zu höheren Liquidustemperaturen und gleichermaßen eine niedrige Bruchzähigkeit. Es muss demnach ein gewisser Kompromiss in Bezug auf die Eigenschaften getroffen werden. Hervorzuheben sind an dieser Stelle die gerichtet erstarrten NiAl-(Cr,Mo)-Legierungen, nämlich NiAl-10Mo [8,19,66–68], NiAl-34Cr [9,21,26,69] und Cr-reiches NiAl-(34-x)Cr-xMo mit $0 \leq x < 6$ At.% [30,53,54,70] (Abbildung 3). Diese zeigen im Vergleich zu den anderen NiAl-X-Legierungen sowohl bei Raumtemperatur eine höhere Bruchzähigkeit als auch bei hohen Temperaturen einen verbesserten Kriechwiderstand gegenüber NiAl.

2.2 NiAl-Cr, NiAl-Mo und das NiAl-(Cr,Mo)-System

In Abbildung 5 ist die Liquidusprojektion des quasi-ternären NiAl-Cr-Mo-Systems nach Ref. [16,17] dargestellt. Das Verhältnis von Ni und Al ist auf die stöchiometrische Zusammensetzung festgelegt, sodass das System in dieser Form ausgedrückt werden kann. Die linke Kante der Liquidusprojektion entspricht dem quasi-binären Phasendiagramm von NiAl-Cr. Die untere Kante und die rechte Kante zeigen das quasi-binäre NiAl-Mo- bzw. das Cr-Mo-Phasendiagramm. Ein quasi-binäres Eutektikum existiert zwischen NiAl und Cr bei 34 At.% Cr sowie zwischen NiAl und Mo bei 10 At.% Mo. Das Cr-Mo-System weist ein Zweiphasengebiet bei hohen Temperaturen, eine vollständige Löslichkeit im festen Zustand und eine Mischungslücke bei niedrigen Temperaturen auf. Es wurde angenommen, dass eine eutektische Rinne existiert, welche die eutektischen Reaktionen der Randsysteme verbindet, sodass Ref. [71] eine Legierungsserie untersuchte, in welcher der Mo-Gehalt sukzessive erhöht und Cr verringert wurde. Diese Legierungen sind teilweise nur nah-eutektisch und bilden nur den Cr-reichen Bereich ab. Dabei wurde jedoch festgestellt, dass die Gitterfehlpassung bei NiAl-34Cr einen negativen Wert aufweist und dass dieser als Funktion vom Mo-Gehalt zunächst abnimmt bis beide Phasen die gleichen Gitterparameter besitzen. Nachdem der Wert von Null bei NiAl-33,4Cr-0,6Mo erreicht wurde, steigt die Gitterfehlpassung mit Zunahme von Mo weiter an.

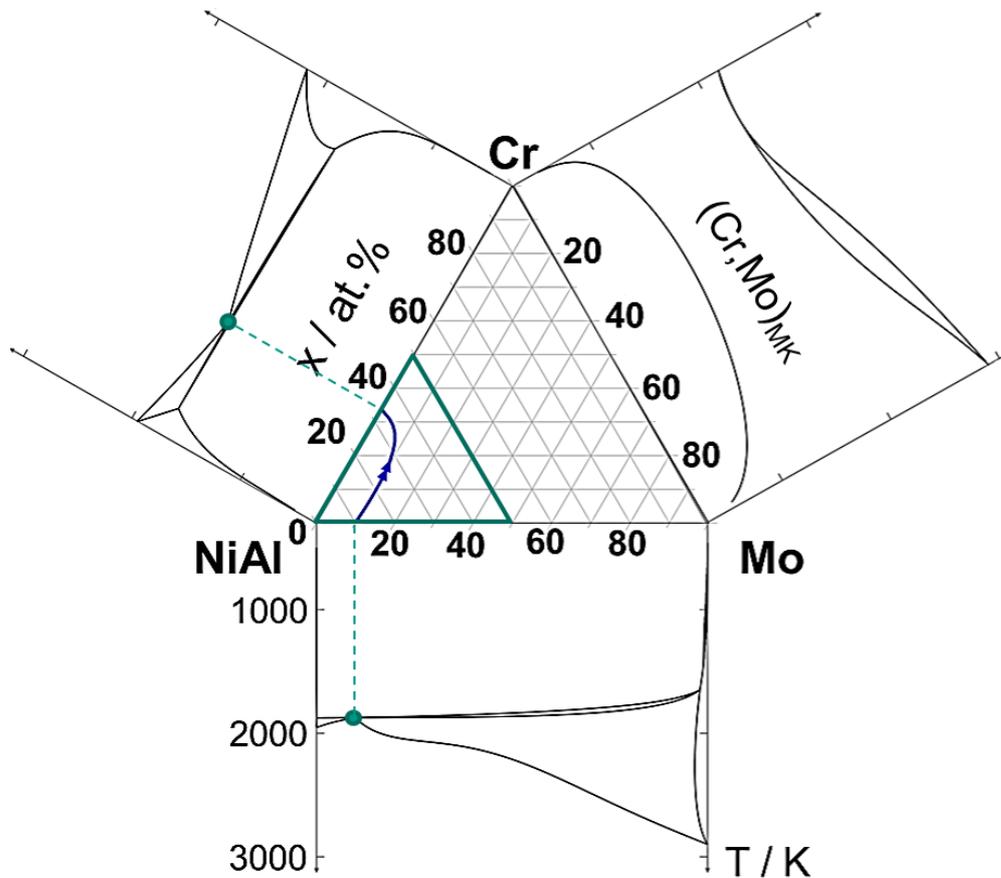


Abbildung 5: Randsysteme und Liquidusprojektion des NiAl-Cr-Mo Systems nach [17,18].

Ref. [11,71–73] berichteten für alle untersuchten NiAl-(Cr,Mo)-Legierungen eine Würfel-auf-Würfel-Orientierungsbeziehung und unterschiedliche kristallographische Vorzugsorientierungen, welche durch die gerichtete Erstarrung entstanden. In den Randsystemen wurde jeweils trotz der massiv unterschiedlichen Gitterfehlpassungen dieselbe Vorzugsorientierung ermittelt, nämlich die $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur Wachstumsrichtung. Ein Wechsel der Vorzugsorientierung von $\langle 001 \rangle$ - zu $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur Wachstumsrichtung wurde für Legierungen mit einem Mo-Gehalt größer als 0,6 At.% Mo angegeben. Des Weiteren wurde gezeigt, dass die Randsysteme eine faserförmige Morphologie aufweisen und dass die Legierungen mit mehr als 0,6 At.% Mo eine lamellare Morphologie besitzen. Die Änderung der Morphologie, der Wechsel der Vorzugsorientierung und der Nulldurchgang der Gitterfehlpassung passieren simultan, sodass nicht eindeutig festgestellt werden konnte, welcher Aspekt die Ursache und welcher die Auswirkung darstellt. Die Tatsache, dass die Ergebnisse, welche zu den Arbeiten von Cline et al. [11,71,72] widersprüchlich schienen, nicht weiterverfolgt wurden,

trug jedoch nicht zur weiteren Erklärung des Problems bei [8,74,75]. In Ref. [74] wurde z. B. für NiAl-31Cr-3Mo auf eine weitere von der Würfel-auf-Würfel-Beziehung abweichende Orientierungsbeziehung hingedeutet, diese aber nicht weiter analysiert. Ebenso wurde bezüglich der Vorzugsorientierung in Ref. [8] für NiAl-34Cr auf eine zusätzliche von der $\langle 001 \rangle$ -Fasertextur abweichende Texturkomponente hingewiesen, dieser Befund wurde jedoch nicht weiter kommentiert. Da sich in der Vergangenheit die Untersuchungen meistens auf einzelne Legierungen des Systems fokussierten, gestaltete es sich schwierig, die Resultate in Einklang zu bringen, um ein Gesamtbild zu erzeugen. Erschwerend kommt hinzu, dass die Herstellungsmethode ebenfalls einen Einfluss auf das Gefüge hat (vgl. Kapitel 2.3), was die Vergleichbarkeit nicht vereinfacht. Der tatsächliche Verlauf der vollständigen eutektischen Rinne wurde erstmalig 2016 von Ref. [17] veröffentlicht. Die eutektische Rinne ist in Abbildung 5 mit einer blauen Linie markiert. Von NiAl-Mo nimmt die Liquidustemperatur in Richtung des Doppelpfeils ab. Für den weiteren Verlauf der Arbeit ist der grün markierte Bereich der Liquidusprojektion von Bedeutung. Obwohl die Existenz einer eutektischen Rinne gezeigt wurde, konzentrieren sich jüngste Untersuchungen weiterhin auf die Randsysteme und den Cr-reichen Bereich der eutektischen Rinne [20–22,26,35,36]. Eine systematische Untersuchung der kompletten eutektischen Rinne und die Betrachtung der unterschiedlichen Ursachen und Auswirkungen auf die Entstehung der Legierungen ist somit notwendig.

2.3 Gerichtete Erstarrung von NiAl-(Cr,Mo)-Legierungen

Es ist bekannt, dass die Reduzierung der Grenzflächen senkrecht zur Belastungsrichtung zu besseren mechanischen Eigenschaften, wie z. B. Kriechbeständigkeit führt [76,77]. Um ein möglichst gut ausgerichtetes Gefüge zu erhalten, werden Legierungen mittels gerichteter Erstarrung hergestellt. Dabei wird die Flüssig-/Fest-Phasengrenze aus einer heißen Zone mit einer bestimmten Geschwindigkeit (Abzugsgeschwindigkeit \mathbf{v}) bewegt. Bei der gerichteten Erstarrung bildet sich eine große Anzahl an Grenzflächen, welche parallel zum Temperaturgradienten (G) und damit entlang der Probenachse wachsen. Wird die laterale Diffusion so klein wie möglich gehalten, entsteht eine planare Erstarrungsfront, welche die Ausrichtung der Gefügebestandteile entlang der Probenachse begünstigt. Als Näherung für eine planare Erstarrungsfront wird folgendes Stabilitätskriterium genannt:

$$\frac{G}{\mathbf{v}} > \frac{\Delta T}{D} \quad (1)$$

Der Quotient aus G und \mathbf{v} muss demnach größer sein als der Quotient aus dem Temperaturintervall zwischen Liquidus- und Solidustemperatur ΔT und dem Diffusionskoeffizienten in der Schmelze D [60]. Die rechte Seite der Formel (1) wird durch die Zusammensetzung der Legierungen bestimmt und ist somit nicht veränderbar. Die linke Seite hingegen kann je nach Herstellungsmethode durch die Änderung von G und/oder \mathbf{v} beeinflusst werden.

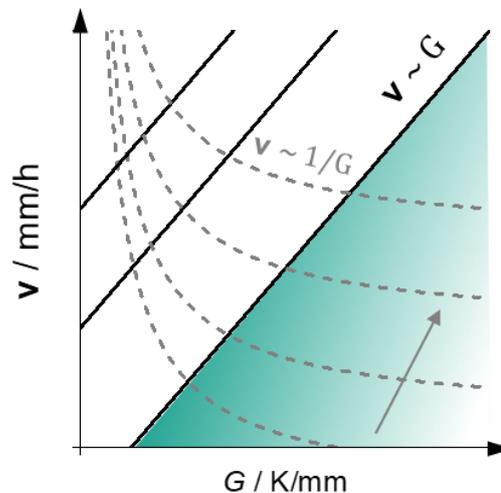


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Abzugsgeschwindigkeit v von dem Temperaturgradienten G mit den Grenzbedingungen für die gerichtete Erstarrung nach Ref. [78–80]. Die grün hervorgehobene Fläche zeigt den Arbeitsbereich der gerichteten Erstarrung. Der graue Pfeil markiert die Richtung, in der das Gefüge feiner wird.

Wie G und v das Gefüge beeinflussen, ist in Abbildung 6 qualitativ nach Ref. [78–80] dargestellt. Grundsätzlich wird die Erstarrungsgeschwindigkeit der Abzugsgeschwindigkeit gleichgesetzt, unter der Annahme, dass die relative Position der Erstarrungsfront gleich bleibt [79,80]. Die Abhängigkeit $v \sim G$ gibt die Art des Gefüges an. Diese wechselt von oben links nach unten rechts von einem äquiaxialen Gefüge über gerichtet dendritisch und gerichtet zellular zu einem planaren Gefüge. Die grüne Fläche markiert den Arbeitsbereich gerichteter Erstarrung. Die Größenordnung der Gefügemerkmale wie z. B. Faser-/Lamellenabstände und -breiten können anhand von $v \sim 1/G$ abgeschätzt werden. Entsprechend des grauen Pfeils wird das Gefüge feiner bzw. die Abstände kleiner. In den meisten Fällen können die beiden Parameter nicht unabhängig voneinander verändert werden, sodass diese Darstellung allein als eine Abschätzung betrachtet werden muss.

In Abbildung 7 ist am Beispiel von NiAl-10Mo der Einfluss von v illustriert. Aufgetragen ist der Faserdurchmesser als Funktion von v . Der Einfluss von v ist somit direkt anhand der Feinheit des Gefüges sichtbar, sodass v den wichtigsten Kontrollparameter des Prozesses darstellt. In Abbildung 7 sind zusätzlich die verschiedenen Herstellungsprozesse zusammengefasst. Die blauen Symbole repräsentieren Ergebnisse aus dieser Arbeit. Allgemein wurden NiAl-(Cr,Mo)-Legierungen häufig unter Verwendung einer Bridgman-Apparatur hergestellt [8,11,71,74,81–84]. Dabei ruht der beheizte Tiegel auf einer wassergekühlten Kupferbasis. Das Absenken der Basis mit einer bestimmten Abzugsgeschwindigkeit v bewirkt, dass die Schmelze aus der heißen Zone in ein Flüssigmetallbad bewegt und gekühlt wird. Der Vorteil

dabei ist, dass der Temperaturgradient (G) durch die Temperatur des Flüssigmetallbads gesteuert werden kann [60].

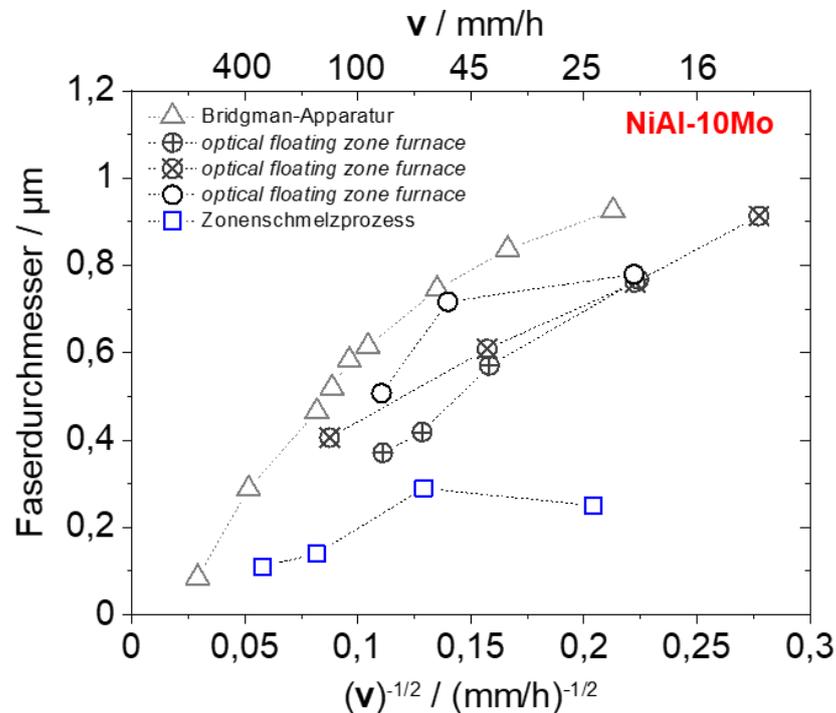


Abbildung 7: Vergleich Faserdurchmesser als Funktion der Abzugsgeschwindigkeit bei verschiedenen Herstellungsmethoden. Die blauen Symbole markieren die Ergebnisse aus dieser Arbeit für NiAl-10Mo, hergestellt im Zonenschmelzprozess.

Eine weitere Herstellungstechnik ist das *optical floating zone furnace*. Hier besteht die Heizquelle aus einer Xenon-Lampe, die Infrarotstrahlung emittiert, welche auf die in einem Quarzrohr eingeschlossene Probe fokussiert wird [10,19,29,85–88]. Bei dieser Technik wird die Probe zusätzlich um die Probenachse rotiert, um eine gleichmäßige Erwärmung zu gewährleisten. Ref. [89] untersuchte den Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit (R) auf das Cr-Cr₃Si-Gefüge und zeigte, dass die Lamellenabstände mit zunehmendem R steigen. Dies wird dadurch erklärt, dass die Erhöhung von R mehr Konvektion in der Schmelze bewirkt. Dadurch verschiebt sich die Zusammensetzung an der Erstarrungsfront leicht, wodurch unter Umständen das Wachstum verlangsamt werden kann, was zu einer Zunahme der Abstände führt [89–91]. NiAl-(Cr,Mo) wurde unter anderem auch mittels eines tiegellosten Zonenschmelzprozesses hergestellt [9,53,57,92]. Ein tiegelfreies Verfahren bietet vor allem den Vorteil, dass auch bei sehr hohen Temperaturen eine Kontamination bzw. Reaktion der Probe mit dem Tiegelmaterial ausgeschlossen werden kann. Dies ist für NiAl von Bedeutung, da z.B. die Zugfestigkeit und die Fließspannungen durch Verunreinigungen beeinflusst werden können [93,94].

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Werkstoffherstellung und -verarbeitung

3.1.1 Schmelzmetallurgische Herstellung

Die Legierungen mit nominellen Zusammensetzungen von NiAl- x Cr- y Mo ($x = 34 \dots 0$ At.%; $y = 0 \dots 10,3$ At.%) sowie zum Vergleich reines NiAl wurden unter Verwendung eines Lichtbogenschmelzofens der Firma Edmund Bühler GmbH (Deutschland) schmelzmetallurgisch hergestellt. Die Ausgangselemente Ni, Al, Cr und Mo mit nominellen Reinheiten von 99,97 %, 99,9 %, 99,96 % bzw. 99 % wurden in Kompaktform bei der CHEMPUR Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH (Deutschland) erworben. Für die Legierungsherstellung wurden die Reinelemente gemäß der erforderlichen Zusammensetzung eingewogen und in einem wassergekühlten Cu-Tiegel in der Ofenkammer platziert. Um eine sauerstoffarme Atmosphäre zu gewährleisten, wurde die Kammer mehrmals evakuiert und mit Ar mit einer Reinheit von 99,996 % gespült. Anschließend wurde ein Ar-Arbeitsdruck von 600 mbar eingestellt.

Weiterhin wurde vor dem Schmelzen der Ausgangselemente ein Stück Zr umgeschmolzen, um den Sauerstoffpartialdruck in der Kammer weiter zu senken. Bei der schmelzmetallurgischen Herstellung der Legierungen wurden diese mindestens fünfmal gedreht und erneut geschmolzen, um eine ausreichende chemische Homogenität zu erreichen. Anschließend wurden die zu Knöpfen geformten Legierungen in eine wassergekühlte, stabförmige Cu-Kokille gegossen. Die Stäbe hatten 12 mm im Durchmesser und 170 mm in der Länge. Es wurde kein spezifischer Verlust eines bestimmten Elements während des Lichtbogenschmelzens festgestellt und der Gesamtmassenverlust war in allen Fällen niedriger als 0,3 Gew.%. Somit waren die Änderungen in der Legierungszusammensetzung durch Verdampfung vernachlässigbar. Die nominellen Zusammensetzungen der Legierungen in At.%, die in dieser Arbeit untersucht wurden, sind in Tabelle 1 aufgelistet. Im weiteren Verlauf werden die nominellen Zusammensetzungen als Benennung für die jeweiligen Legierungen verwendet. Diese Legierungsserie stellt die systematische Untersuchung in Abhängigkeit von der Mo-Konzentration im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ (x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$) entlang der eutektischen Rinne dar.

Experimentelle Durchführung

Tabelle 1: Nominelle Zusammensetzung aufgelistet nach dem jeweiligen x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$.

x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$	Nominelle Zusammensetzung
0	NiAl-34Cr
1,4	NiAl-33,4Cr-0,6Mo
9	NiAl-31Cr-3Mo
18	NiAl-28Cr-6Mo
31	NiAl-20,6Cr-9,3Mo
50	NiAl-10,3Cr-10,3Mo
52	NiAl-9,6Cr-10,3Mo
65	NiAl-5,5Cr-10,27Mo
75	NiAl-3,4Cr-10,17Mo
85	NiAl-1,8Cr-10,05Mo
90	NiAl-1,1Cr-9,9Mo
94	NiAl-0,65Cr-9,955Mo
95	NiAl-0,5Cr-9,95Mo
100	NiAl-10Mo

3.1.2 Gerichtete Erstarrung

Für diese Arbeit wurde ein tiegelloses Zonenschmelzverfahren mit einer einwindigen Hochfrequenzspule als induktive Heizquelle verwendet. Dabei wird eine stabförmige Probe durch die stationäre Spule geführt und in der oberen und unteren Antriebswelle mittels Spannbacken fixiert. Die Antriebswellen sowie die Spannvorrichtung sind wassergekühlt. Eine einwindige Spulengeometrie wird benötigt, um einen möglichst schmalen Bereich aufzuschmelzen, die sogenannte Schmelzzone. Die Wärme wird in Richtung des Gestänges abgeführt, sodass ein Temperaturgradient entlang der Stablängsachse entsteht. Abhängig von der Zusammensetzung, dem Einkopplungsvermögen und der Wärmeleitfähigkeit unterscheidet sich der Temperaturgradient von Legierung zu Legierung. Der Stab wird mit einer eingestellten Geschwindigkeit um die Stablängsachse gedreht (R entspricht der Rotationsgeschwindigkeit) und mit einer Hubbewegung durch die Spule bewegt (v entspricht der Abzugsgeschwindigkeit). Die Form der Spule (0,5 mm Spalt zu den Polschuhen) kann keine homogene radiale Einkopplung sicherstellen, sodass eine Rotation um die Stabachse für den Prozess eine wichtige Rolle spielt, um zum einen ein durchgängiges Aufschmelzen zu erreichen und zum anderen erhöhte Konvektionen in der Schmelzzone zu erzeugen. Letzteres führt zu einer Verbesserung der chemischen Homogenität [60]. R wurde für die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse konstant bei $R = 10$ 1/min gehalten. Somit wurde der Einfluss von R auf das Gefüge nicht

weiter untersucht. In erster Näherung wird v der Erstarrungsgeschwindigkeit unter der Annahme gleichgesetzt, dass die Erstarrungsfront in einem stationären Zustand senkrecht zur Probenachse verläuft und immer oberhalb der Schmelzzone liegt. Letzteres ist aufgrund der Hubbewegung in dieser Arbeit immer der Fall. Die Experimente erfolgten in einer Ar-Atmosphäre mit einem kontinuierlichen Ar-Durchfluss von 1,5 l/min. In dieser Arbeit wurden Abzugsgeschwindigkeiten im Bereich von 18 bis 360 mm/h durchgeführt.

3.1.3 Wärmebehandlung

Da binäres Cr-Mo nach einer Wärmebehandlung bei 600 °C und 1500 h keine Entmischung zeigte [95], wurden Phasenstabilitätsversuche an NiAl-9,6Cr-10,3Mo durchgeführt. Um die Phasenstabilität für die quaternäre Legierung zu prüfen, wurde eine längere Versuchsdauer von 2000 bis 3000 h gewählt. Die Wahl der Temperatur basiert auf den thermodynamischen Berechnungen für diese Zusammensetzung. Für die Experimente wurde ein Muffelofen bei 800 °C an Laborluft verwendet.

3.2 Gefügecharakterisierung

3.2.1 Probenpräparation

Für die Untersuchung des Gefüges im Gusszustand erfolgten Probennahmen aus den jeweiligen Stäben. Der jeweils restliche Stab wurde mittels einer Zonenschmelzanlage, die in Kapitel 3.5.2 näher erläutert wird, mit unterschiedlichen Prozessparametern gerichtet erstarrt. Für die Herstellung der metallographischen Schlitze wurden die Proben eingebettet und zunächst manuell auf SiC-Schleifpapier der Körnungen P320, P600, P1000 und P2500 geschliffen. Die Politur erfolgte mit 3 μ m- und 1 μ m-Diamantsuspension. Abschließend wurden die Proben mit der Suspension MasterPrep (Struers GmbH, Deutschland) endpoliert, um die durch die Präparation eingebrachte Verformungsschicht zu entfernen.

3.2.2 Bildgebende und analytische Rasterelektronenmikroskopie

Die Untersuchung der Makrostrukturen erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie unter Verwendung des Rückstreuielektronenkontrasts (REM-BSE) mithilfe eines Zeiss EVO50-Mikroskops (Carl Zeiss AG, Deutschland). Die (Ni,Al)-reiche Phase erscheint in den BSE-Aufnahmen dunkler, die (Cr,Mo)-reiche Phase dagegen heller, da die Rückstreuung von Primärelektronen im REM mit zunehmender Ordnungszahl der Elemente zunimmt. Die Volumengehalte wurden durch die Auswertung der Flächenanteile nach manueller Binarisierung der Aufnahmen mit der ImageJ-Software (National Institutes of Health, USA) bestimmt. Basierend auf der Annahme der Isometrie und Isotropie der untersuchten Mikrostruktur im Gusszustand wird erwartet, dass die Flächenanteile den Volumengehalten entsprechen [96]. Des Weiteren

Experimentelle Durchführung

wurde als Charakterisierungskenngröße die Phasengrenzflächendichte mittels Linienschnittverfahren, wie in [97] beschrieben, nach DIN EN ISO 643 bestimmt. Die Ermittlung der Orientierung durch Rückstreuungselektronenbeugung (EBSD) und der chemischen Zusammensetzung durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wurde unter Verwendung eines kombinierten Rasterelektronen- und Ionenstrahlmikroskops Auriga 60 der Carl Zeiss AG durchgeführt. Dieses ist mit einem Octane Siliziumdriftdetektor zur Erstellung von EDX-Karten und eine DigiView Kamera von EDAX (Ametek Inc., USA) ausgestattet. Für die Untersuchung kam die Software TSL OIM Analysis zum Einsatz.

3.3 Chemische Zusammensetzung

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Legierungen fand mittels nass-chemischem Aufschluss und anschließender optischer Emissionsspektralanalyse (ICP-OES von engl. *inductive coupled plasma - optical emission spectroscopy*) mithilfe des iCAP 7600 DUO von Thermo Fisher Scientific (USA) am IAM-AWP¹ statt.

3.4 Röntgenographische Untersuchungen

Die Laborröntgenbeugungsexperimente wurden an einem D2 Phaser (Bruker Corp., USA) durchgeführt. Das Diffraktometer ist mit einer Cu-Röntgenröhre ausgestattet, die bei 30 kV und mit 10 mA betrieben wird. Die Untersuchungen erfolgten in Bragg-Brentano-Anordnung mit θ/θ -Geometrie zwischen $2\theta = 10^\circ$ und 145° . Die akkumulierte Messzeit pro Punkt betrug 384 s bei einer Schrittweite von $0,01^\circ$. Für eine verbesserte Statistik wurden die Proben während der Untersuchung um die Achse parallel zur Oberflächennormale rotiert. Die Gitterparameter wurden gemäß eines modifizierten Nelson-Riley-Ansatz bestimmt [98].

Die röntgenographischen Untersuchungen von Raum- bis Liquidustemperatur und während der gerichteten Erstarrung erfolgten an einer speziell für die In-situ-Beobachtung mittels Synchrotronstrahlung angefertigten Anlage (Fa. Systec, Deutschland). Die In-situ-Experimente wurden an der *High Energy Materials Science* (HEMS) Beamline, PETRA III, am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) durchgeführt. Eine detaillierte Darstellung des In-situ-Aufbaus ist in Kapitel 3.5 zu finden. Die zugrundeliegende Messmethode zur Texturanalyse mittels Debye-Scherrer-Beugungsbildern wird in Abbildung 8a schematisch dargestellt.

¹ Gruppe Chemische Analytik, Institut für Angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP), Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

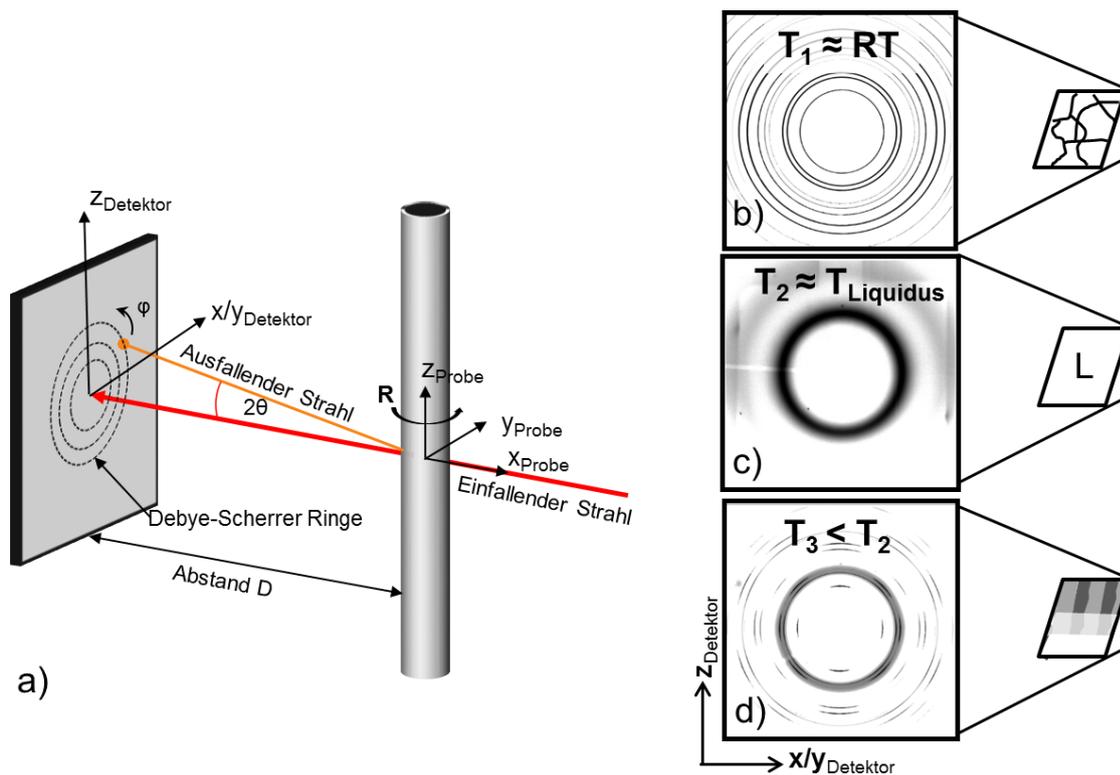


Abbildung 8: a) Aufbau zur Texturanalyse mittels Synchrotronstrahlung nach [99]. b-d) Debye-Scherrer-Beugungsbilder von verschiedenen Zuständen und Temperaturen in NiAl-10Mo. b) $T_1 \approx RT$ Raumtemperatur, Gusszustand mit einer regellosen Orientierungsverteilung. c) $T_2 \approx T_{\text{Liquidus}}$ entspricht der Liquidustemperatur, die Fernordnung löst sich auf und diffuse Ringe erscheinen. d) T_3 ist knapp unter der Liquidustemperatur und entspricht der Erstarrungsfront. Neben den diffusen Ringen sind die beiden Phasen (NiAl und Mischkristall) erkennbar, welche eine ausgeprägte Textur aufweisen.

Das Probenkoordinatensystem ist mit x_{Probe} , y_{Probe} , z_{Probe} gekennzeichnet. Die Probe wird aufgrund der Prozessgegebenheiten mit einer kontinuierlichen Geschwindigkeit R um z_{Probe} rotiert, welche zugleich die Stabachse darstellt. R und die Belichtungszeit wurden so gewählt, dass das Probenvolumen von allen radialen Richtungen mindestens einmal durchstrahlt wird. Für die erstellten Beugungsbilder bedeutet dies z. B. im Fall einer regellosen Verteilung (Abbildung 8b), dass konzentrische Ringe mit einer homogenen Intensitätsverteilung und nicht nur Punkte entstehen. Auf dem Detektor können die Punkte/Ringe ebenfalls mit einem rechtwinkligen Koordinatensystem z_{Detektor} und x/y_{Detektor} beschrieben werden. Der Winkel 2θ entspricht dem Bragg-Winkel. Der azimutale Winkel φ wird, wie in Abbildung 8a dargestellt, gegen den Uhrzeigersinn definiert. Der Abstand D zwischen Probe und Detektor beträgt bei diesem Aufbau ca. 1,9 m. In Abbildung 8 (b bis d) sind Beugungsbilder von verschiedenen

Experimentelle Durchführung

Probenzuständen und bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt, von Raum- bis zur Liquidustemperatur, bzw. während der Erstarrung. Auf einem Ring werden alle Kristallorientierungen einer Netzebenenfamilie einer Phase abgebildet. Wie in Abbildung 8d gezeigt, ist ein Vorteil des Debye-Scherrer Verfahrens, dass neben der Lage der Beugungswinkel auch zusätzliche Informationen zur Gefügeausbildung durch die Form bzw. das Aussehen der Beugungsringe zugänglich sind. Sind die Ringe nicht konzentrisch, deutet dies z. B. auf Dehnungen im Gitter hin. Konzentriert sich die Intensität entlang der Ringe auf bestimmte azimutale Winkel φ , deutet dies auf eine ausgeprägte Vorzugsorientierung hin. Die erhaltenen Debye-Scherrer-Beugungsbilder wurden mithilfe der Fit2D-Software hinsichtlich der azimutalen Integration ausgewertet [100,101]. Anschließend wurden die resultierenden Daten unter Verwendung der MAUD-Software [102] für die Rietveld-Verfeinerung oder der Nelson-Riley-Methode zur Gitterparameterbestimmung [98] ausgewertet.

3.5 In-situ-Beobachtungen während der gerichteten Erstarrung

Die dargestellten Zusammenhänge des Kapitels 3.5 wurden bereits in Ref. [103] veröffentlicht.

3.5.1 Der Synchrotronstrahl an der P07 HEMS Beamline

Die Strahlenergie an der Strahlführung P07 kann von 30 keV bis 200 keV durch die Hauptoptik variiert werden. Dies ist möglich, da die Hauptoptik aus einem wassergekühlten Doppelkristall-Monochromator mit horizontaler Laue-Streuung besteht. Durch die Änderung der Krümmung der Si (111)-Kristalle in Rowland-Geometrie und/oder das Einfügen eines *channel-cut* Kristalls wird eine Energieauflösung ($\Delta E/E$) von $1 \cdot 10^{-3}$ bis zu $7 \cdot 10^{-5}$ erreicht. Der Strahlquerschnitt kann von 1 mm x 1 mm (unfokussierter Strahl) bis zu 2 μm x 30 μm vertikal und horizontal (fokussierter Strahl über Al Verbund Refraktionslinsen) im *High-Beta*-Modus oder bis zu 0,9 mm x 6 mm vertikal und horizontal im *Low-Beta*-Modus variiert werden. Die Moduseinstellung wird durch die Position der Undulatorenquelle gewählt. Der maximale Photonenfluss erreicht aktuell $7 \cdot 10^{11}$ ph/s bei 100 keV [104]. Die Belichtungszeiten wurden an die Legierungszusammensetzungen angepasst, da die Gehalte an schweren Elementen zu unterschiedlichem Transmissionsverhalten führen. Eine Belichtungszeit von 6 bis 12 s bei einem Strahlquerschnitt von 1 mm x 0,5 mm wurde gewählt. Dieser Strahlquerschnitt wurde verwendet, um einen Kompromiss zwischen ausreichender Statistik und optimaler Belichtungszeit zu erreichen. Das Signal-Rausch-Verhältnis, das durch maximale Intensität und Untergrund bestimmt ist, liegt für alle in dieser Arbeit untersuchten Legierungszusammensetzungen zwischen 75 und 225. Für alle Messungen wurde ein Festkörperdetektor XRD 1621 von PerkinElmer (USA) mit 2048 x 2048 Pixeln und einer Pixelgröße von 200 μm x 200 μm verwendet. Es wurde eine Photonenenergie zwischen 98 und 103,6 keV verwendet, was einer Wellenlänge zwischen 0,126 und 0,119 Å entspricht. Der Abstand D zwischen Probe und Detektor beträgt bei diesem Aufbau ca. 1,9 m. Der resultierende maximale 2θ Winkel betrug 6°

und die Schrittweite $0,006^\circ$. Si- und CeO_2 -Pulver wurden als Referenz zur Kalibrierung der Messungen verwendet.

3.5.2 Die FlexiDS Anlage

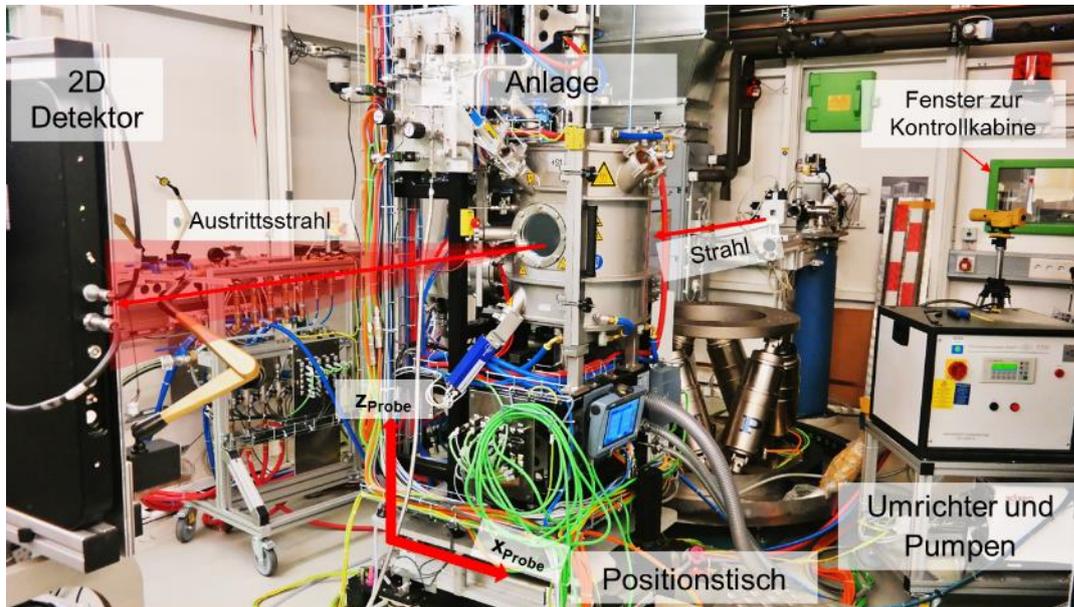


Abbildung 9: In-situ-Versuchsaufbau an der P07, Petra III (DESY/Hamburg)

Wie in Abbildung 9 dargestellt, wurden die Anlagenbestandteile in der Experimentenhütte 3 (EH3) an der Strahlführung P07 platziert. Die Infrastruktur vor Ort, die eine Strahl- und Detektorsteuerung ermöglicht, wird für die Röntgenbeugungsdatenerfassung genutzt. Der Röntgenstrahl durchstrahlt die Kammer von rechts nach links (in Abbildung 9 und Abbildung 10a). Die Probe wird durch die Induktionsspule (Abbildung 10a) geführt und in der Spannvorrichtung fixiert. Die Induktionsspule wurde speziell für In-situ-Experimente mit einer konischen Aussparung konzipiert. Dies soll verhindern, dass der gebeugte Austrittsstrahl abgeschnitten wird. Aufgrund des tiegellosen Aufbaus und der Aussparung in der Spule wird der einfallende Strahl nur von der Probe gebeugt (ohne jegliche Fremdrelexe). Somit wird die Auswertung der Beugungsdaten erleichtert. Die Beugung durch die beiden Fenster ist vernachlässigbar. Nach der Wechselwirkung mit der Probe verlässt der Austrittsstrahl die Kammer durch das Fenster auf der linken Seite und wird von dem Detektor erfasst. Abbildung 10b gibt einen Einblick in die Kammer während des Aufschmelzvorgangs. Für die In-situ-Experimente wurden die Proben aufgrund der Position des Strahls knapp oberhalb der Spule und der Aussparung der Spule nach oben bewegt (angehoben). Somit stellt der obere Probenteil den gerichtet erstarrten Teil dar, während der untere Teil sich noch im Ausgangszustand befindet. Dazwischen liegt das Material aufgeschmolzen vor. Die Höhe der Schmelzzone ist von den Prozessparametern abhängig, die Position der Erstarrungsfront befindet sich dadurch

Experimentelle Durchführung

nicht in einem definierten Abstand von der Spule. Eine ausgebildete Schmelzzone und die Position der Erstarrungsfront sind im Detailausschnitt in Abbildung 10b zu finden. Um die Aufnahme der Erstarrungsfronten während des Prozesses zu ermöglichen, befindet sich die Anlage auf einem Positionstisch. Dadurch kann die komplette Anlage in Bezug auf die Strahlposition senkrecht und parallel zur Wachstumsrichtung bewegt werden.

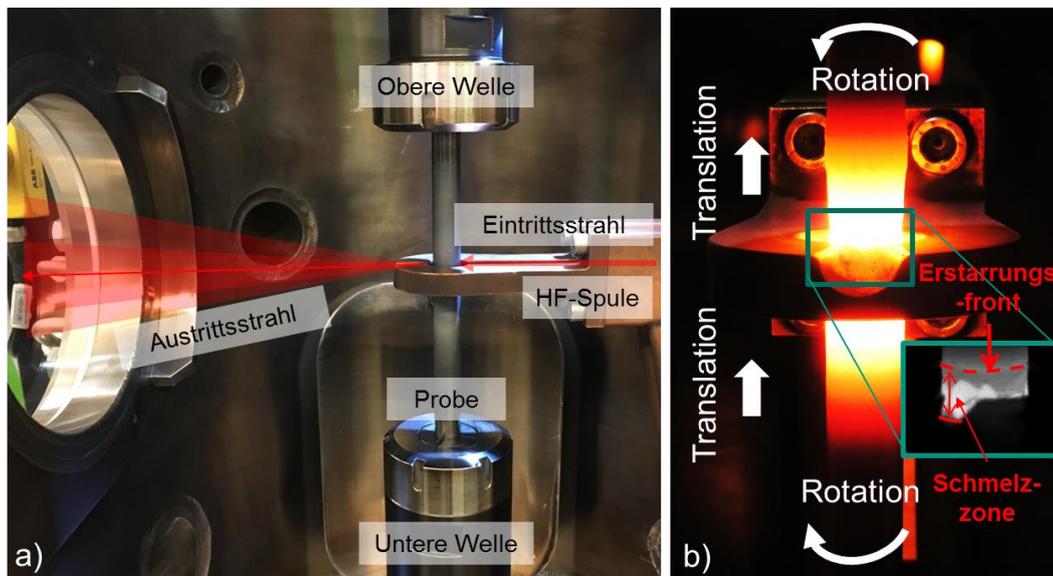


Abbildung 10: a) Das Innere der Prozesskammer: Die wassergekühlten Spannbacken und die Hochfrequenzspule als Heizquelle sind gekennzeichnet. Der Röntgenstrahl tritt auf der rechten Seite in die Kammer ein, interagiert mit der Probe und verlässt die Kammer auf der linken Seite durch das größere Fenster. b) Die Spule und eine Probe während der Erwärmung: Die Pfeile zeigen die Prozessbewegung in Bezug auf Translation, bzw. Abzugsgeschwindigkeit v und Rotationsgeschwindigkeit R an.

4 Charakterisierung von Legierungen im Gusszustand

Die Ergebnisse aus Kapitel 4 wurden teilweise in Ref. [105] veröffentlicht. Die thermodynamischen Berechnungen wurden am IAM-AWP von Golnar Geramifard im Rahmen der Zusammenarbeit im „Integrated Material Design“ (IMD)-Projekt an der Helmholtz-Graduiertenschule durchgeführt.

4.1 Morphologie in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung

Die berechnete Liquidusprojektion des pseudo-ternären NiAl-Cr-Mo-Systems basiert auf der Arbeit von Peng et al. [17] und wurde bereits in Kapitel 2.2 eingeführt. Als Abgrenzung dazu werden in dieser Arbeit ausschließlich eutektische Legierungen untersucht. Somit ist der in Abbildung 11a dargestellte Ausschnitt der Liquidusprojektion relevant. Die eutektische Rinne verbindet die beiden pseudo-binären Randsysteme und wird durch eine farbige Linie hervorgehoben. Angrenzend an die eutektische Rinne erstarrt primär entweder das B2 geordnete NiAl oder der $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$. Die grau gestrichelten Linien in der Liquidusprojektion entsprechen Isothermen und zeigen, dass die Liquidustemperatur entlang der eutektischen Rinne in Richtung des blauen Doppelpfeils abnimmt. Um die signifikant unterschiedliche Morphologie visuell hervorzuheben, wurde für die Unterteilung in Abbildung 11a eine Farbgebung eingeführt. Zusätzlich sind die Legierungen der Serie mit offenen Symbolen markiert. In Abbildung 11b sind die untersuchten Legierungen in Abhängigkeit von der Mo-Konzentration im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ (x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$) zusammengefasst und nach ihrer ermittelten Morphologie unterteilt. Diese Unterteilung wird durch repräsentative REM-BSE-Bilder der Legierungen im Gusszustand (nicht gerichtet erstarrt) in Abbildung 12 bestätigt. Die NiAl-Matrix und die $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ -Verstärkungsphase werden durch den Elementkontrast im BSE dunkel bzw. hell dargestellt. Grundsätzlich sind in allen Legierungen eutektische Kolonien zu sehen. Die Koloniemitten weisen eine höhere Regelmäßigkeit als die Bereiche an den Koloniegrenzen auf.

Die eutektische Rinne lässt sich in folgende vier Bereiche unterteilen:

I „Cr-reiche Fasern“: Wird der Cr-Anteil durch bis zu 0,6 At.% Mo substituiert bleibt die Verstärkungsphase in einem faserförmigen Zustand erhalten (Abbildung 12a) [9,11,71].

II „Lamellen“: Bei hohen Cr-Anteilen und bis zu einem Mo-Gehalt von 6 At.% Mo findet weiterhin eine Substitution von Cr durch Mo statt. Im weiteren Verlauf sinkt der Cr-Anteil von 28 auf 10,3 At.% Cr und der Mo-Gehalt steigt auf 10,3 At.% Mo an. Der $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ liegt lamellar in der NiAl-Matrix vor (Abbildung 12 (b bis d)).

III „Fasern und Lamellen“: Die Mo-Konzentration ändert sich in diesem Bereich marginal. Eine Abnahme des Cr-Anteils unter 10,2 At.% Cr führt zu einem Wechsel der Morphologie. Im Gefüge sind sowohl Lamellen als auch Fasern vorhanden (Abbildung 12 (e und f)).

IV „Mo-reiche Fasern“: Der Übergang zur faserförmigen Morphologie erfolgt allmählich und wurde für eine weitere Cr-Reduzierung beobachtet. Schließlich führen niedrigere Cr-Konzentrationen unter 1,8 At.% Mo zu einer vollständig faserförmigen Morphologie (Abbildung 12 (g bis i)).

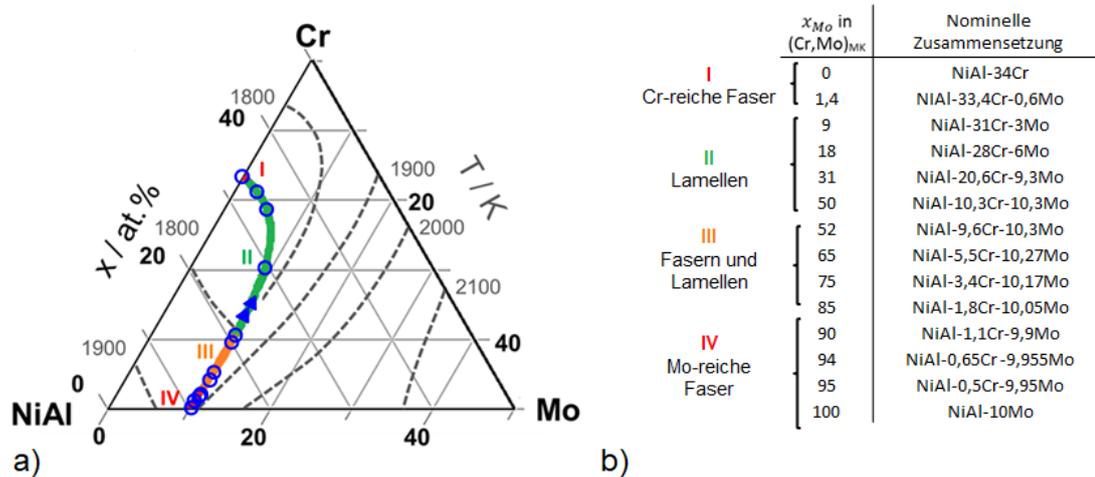


Abbildung 11: a) Ausschnitt der Liquidusprojektion des NiAl-Cr-Mo-Systems basierend auf Ref. [17]. Die untersuchten Legierungen auf der eutektischen Rinne sind durch blaue, offene Symbole hervorgehoben und werden in b) in Bezug auf die nominelle Zusammensetzung und x_{Mo} im $(Cr,Mo)_{MK}$ aufgeführt.

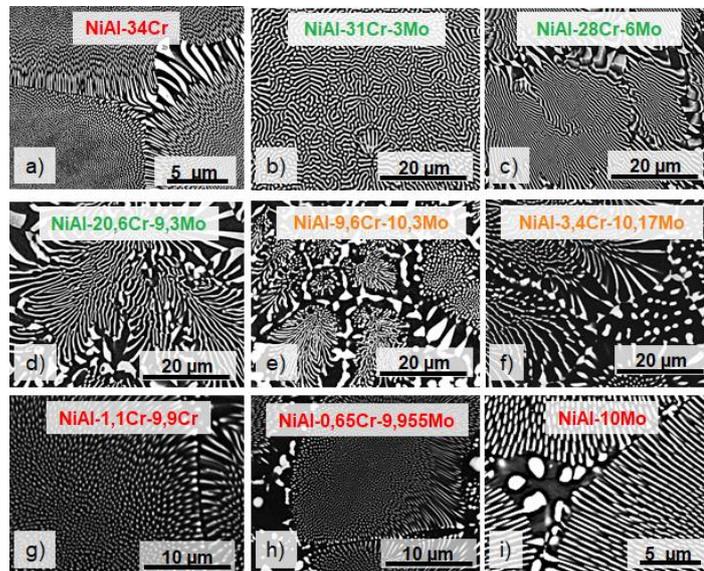


Abbildung 12: REM-BSE-Aufnahmen von a) NiAl-34Cr, b) NiAl-31Cr-3Mo, c) NiAl-28Cr-6Mo, d) NiAl-20,6Cr-9,3Mo, e) NiAl-9,6Cr-10,3Mo, f) NiAl-3,4Cr-10,17Mo, g) NiAl-1,1Cr-9,9Mo, h) NiAl-0,65Cr-9,955Mo und i) NiAl-10Mo im Gusszustand (nicht gerichtet erstarrt). Es ist zu beachten, dass die Vergrößerungen nicht bei allen Aufnahmen übereinstimmen.

4.1.1 Volumengehalt entlang der eutektischen Rinne

Die thermodynamische Datenbank für Ni-Al-Cr-Mo aus den Ref. [16–18] wurde in der Thermo-Calc-Software verwendet, um die Volumenanteile an $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ für die experimentell untersuchten Zusammensetzungen zu berechnen. In Abbildung 13 sind sowohl die thermodynamisch berechneten als auch die experimentell ermittelten Volumenanteile des Mischkristalls als Funktion von x_{Mo} im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ dargestellt. Dabei entspricht die Abszisse der ersten Spalte in Abbildung 11b. Die offenen, blauen Symbole repräsentieren experimentell bestimmte Volumenanteile bei Raumtemperatur. Für die NiAl-34Cr-Legierung wurde ein Volumenanteil des Mischkristalls von 35 Vol.% bestimmt, welcher mit der Literatur übereinstimmt [8,21]. Ausgehend von NiAl-34Cr steigt der Volumenanteil an $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ zunächst mit zunehmendem x_{Mo} im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ an und erreicht bei 9 % Mo im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ das Maximum. Dieses x_{Mo} entspricht der NiAl-31Cr-3Mo-Legierung. Bei Mo-Konzentrationen zwischen 10 und 52 % Mo im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ nimmt der Volumenanteil der verstärkenden, lamellaren Phase von 41 auf 27 Vol.% ab. Bei Mo-Konzentrationen zwischen 52 und 100 % Mo im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ nimmt der Volumenanteil der verstärkenden, lamellaren Phase von 41 auf 27 Vol.% ab.

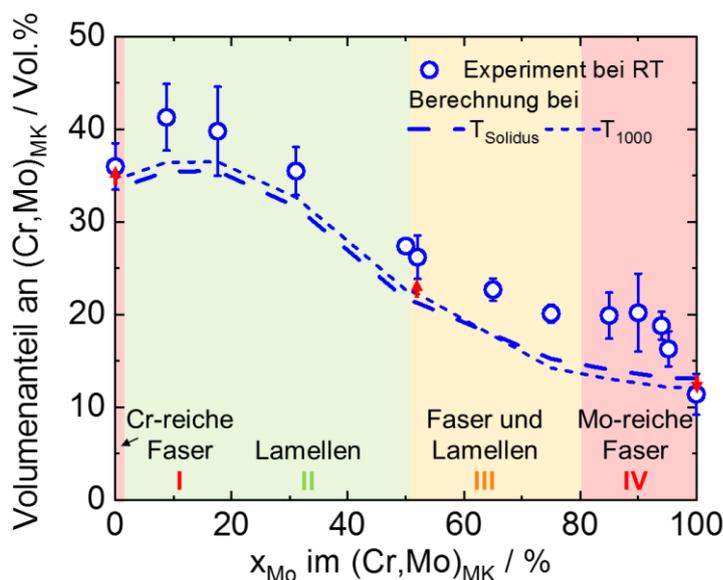


Abbildung 13: Experimentell bestimmte Volumenanteile der Verstärkungsphase als Funktion von x_{Mo} im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ (blaue, offene Symbole) im Vergleich zu den berechneten Volumenanteilen basierend auf den Daten in Ref. [17]. Rote Pfeile zeigen die Richtung der Verschiebung des Volumenanteils während des Abkühlens von der Solidustemperatur auf Raumtemperatur an. Die Nummern „I“ bis „IV“ und die Farbgebung stimmen mit Abbildung 11 überein.

Mit weiter steigender Mo-Konzentration nehmen die experimentell ermittelten Volumenanteile weiter ab, bevor sich bei 20 Vol.%, im hohen Mo-Konzentrationsbereich bei bis zu 95 %

Mo im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ ein Plateau bildet. Zwischen der Legierung mit 95 % Mo im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ und dem NiAl-10Mo wurde eine Abnahme des Volumenanteils von 16 auf 11 Vol.% bestimmt. Der $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ -Volumenanteil von NiAl-10Mo stimmt eher mit dem Resultat von 11,9 Vol.% in [8] überein und ist im Vergleich zu den 14 Vol.% aus [10] deutlich niedriger. Zu den experimentellen Ergebnissen sind in Abbildung 13 thermodynamische Gleichgewichtsdaten bei der Solidustemperatur, basierend auf den Daten aus Ref. [17], mit einer blau gestrichelten Linie dargestellt. Im Allgemeinen ist festzustellen, dass die berechneten Volumenanteile den qualitativen Verlauf der experimentell ermittelten Volumenanteile abbilden. Es wurde eine gute Übereinstimmung innerhalb der Messwertstreuung für die Randsysteme erzielt. Bei den quaternären Legierungen wurde im Mittel eine Abweichung von 4 Vol.% zu den experimentell ermittelten Ergebnissen festgestellt. In Ref. [106] wurden drei potentielle Ursachen für die Diskrepanz zwischen den ermittelten und den berechneten Volumenanteilen vorgeschlagen: (i) Ungenauigkeiten des thermodynamischen Datensatzes, (ii) Unterschiede in den tatsächlichen Dichten der Phasen bei der Solidustemperatur und (iii) die Zusammensetzung der Phasen bei der Solidustemperatur könnte von der Zusammensetzung nach Abschluss der Erstarrung abweichen. Diese Möglichkeiten werden im Folgenden genauer diskutiert.

(i) Anhand der Gefügaufnahmen können erste Hinweise zu den Ungenauigkeiten des Datensatzes gemacht werden. In den untersuchten quaternären Legierungen wurde jedoch kein primär erstarrtes NiAl und nur gelegentlich primär erstarrtes $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ beobachtet, was darauf hindeutet, dass die Zusammensetzungen tatsächlich auf oder sehr nahe an den eutektischen Zusammensetzungen liegen. Dies bestätigt die Berechnung der Zusammensetzungen auf der eutektischen Rinne von Ref. [17].

(ii) Um eine möglichst genaue Berechnung der Volumenanteile zu gewährleisten, wurden die Dichten mittels experimentell bestimmter kristallographischer Daten nahe der Solidustemperatur berechnet. Für die berechneten Volumenanteile führte die Gegenprüfung mit Gitterparametern bei Raumtemperatur zu einer geringen Differenz von 0,3 Vol.%. Die systematische Abweichung zwischen thermodynamischer Vorhersage und experimentellem Befund kann damit nicht erklärt werden.

(iii) Um eine mögliche Veränderung der Zusammensetzung bei der Erstarrung und während der Abkühlung zu untersuchen, wurden die Volumenanteile bei Solidustemperatur mit den Anteilen bei 1000 °C verglichen. Dabei ergab sich eine Differenz von ≈ 1 Vol.%. Es ist zu beachten, dass der aktuelle Datensatz nicht bei Temperaturen weit unter 1000 °C verwendet werden sollte. Für Zusammensetzungen bis zu 52 % Mo im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ betrug der Volumenanteil beim Abkühlen von der Solidustemperatur auf 1000 °C durchschnittlich ≈ 1 Vol.% mehr als bei der Solidustemperatur. Folglich verschiebt sich in den Bereichen „I“ und „II“ die Kurve entsprechend der gepunkteten Linie und liegt damit innerhalb der Messwertstreuung oder nahe daran (vgl. Abbildung 13). Im Gegensatz dazu ergibt die gleiche Abkühlung bei Zusammensetzungen in der Bereich „IV“ etwa ≈ 1 Vol.% weniger $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ -Volumenanteil. Mit Ausnahme von NiAl-10Mo erhöht dies die Abweichung der berechneten von den experimentell

ermittelten Volumenanteilen. Wie an der gepunkteten Linie erkennbar ist, führt dies im Bereich „IV“ zu einer steigenden Diskrepanz zwischen Experiment und Berechnung.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzungen der Legierungen mit 90 und 95 % Mo im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ in At.%. * bezeichnet die globale ICP-OES Messung und ** die lokale standard-bezogene EDX Messung. Berechnungen entsprechen einer Temperatur von 1000°C.

Legierung	Element	Zusammensetzung *	NiAl-Matrix		$(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$	
			Ber.	Exp.**	Ber.	Exp.**
90 % Mo im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$	Al / At.%	44,31 ± 0,2	49,51	48,7 ± 0,4	4,18	10,4 ± 0,8
	Cr / At.%	1,06 ± 0,0	0,46	2,4 ± 0,4	6,24	1,4 ± 0,1
	Ni / At.%	44,86 ± 0,2	50,03	46,1 ± 0,6	0,02	4,4 ± 0,6
	Mo / At.%	9,74 ± 0,1	0	2,8 ± 1,1	89,56	83,8 ± 1,4
95 % Mo im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$	Al / At.%	44,6 ± 0,2	49,64	50,9 ± 0,4	4,04	10,0 ± 0,6
	Cr / At.%	0,5 ± 0,0	0,23	0,1 ± 0,1	2,77	0,7 ± 0,1
	Ni / At.%	45,1 ± 0,4	50,13	48,6 ± 0,4	0,01	4,5 ± 1,2
	Mo / At.%	9,8 ± 0,2	0	0,4 ± 0,7	93,17	84,8 ± 1,8

Die Proben wurden nicht gleichgewichtsnah hergestellt, sondern unter schnellerer Abkühlung. Es wurde angenommen, dass sich die Zusammensetzung der Phasen zwischen 1000 °C und RT nicht mehr signifikant ändert, sodass die experimentell bestimmte chemische Zusammensetzung der Phasen mit der Zusammensetzung aus der Datenbank verglichen wurde. Dies geschah mit Hinblick auf die Verteilung der gelösten Elemente. Für diese Betrachtung wurden zwei Legierungen aus dem Bereich „IV“ mit 90 und 95 % Mo im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ gewählt. Die globale Zusammensetzung sowie die Zusammensetzung der einzelnen Phasen sind in Tabelle 2 aufgelistet. In beiden Legierungen wird auf Basis der Berechnungen bei tiefen Temperaturen ein geringerer $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ -Volumenanteil erwartet. In beiden Proben wurde eine signifikant höhere Menge an Ni und Al im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ gemessen, als durch die thermodynamischen Berechnungen vorhergesagt. Dies gilt auch für die Mengen an Cr und Mo in der NiAl-Matrix, obwohl diese näher an den Berechnungen liegen. Es liegt die Vermutung nahe, dass der Datensatz die Verteilung der gelösten Elemente noch nicht entsprechend abbildet. Dies verändert die Konodenarme, was sich auf den Volumenanteil der Phasen auswirkt, wodurch dieser anders ausfällt als erwartet. Weitere Analysen zur chemischen Elementverteilung werden im folgenden Kapitel diskutiert.

4.1.2 Elementverteilung innerhalb des Gefüges

Für die chemische Analyse des resultierenden Gefüges sind in der Abbildung 14 hochauflösende REM-EDX-Karten der drei Legierungszusammensetzungen abgebildet, die zuvor in Abbildung 12 (a, e und i) dargestellt wurden. Um die Elementverteilung in den verschiedenen Legierungen zu vergleichen, sind neben den REM-BSE-Aufnahmen links beginnend die EDX-Karten der Bestandteile Ni und Al, Mo und Cr jeweils im gleichen Sichtfeld angegeben. Die Gefügemerkmale von NiAl-34Cr und NiAl-10Mo bei dieser Vergrößerung sind so fein, dass

Charakterisierung von Legierungen im Gusszustand

eine Unterscheidung zwischen Matrix und Verstärkungsphase kaum möglich ist (vgl. Abbildung 14 (a und b)). Die Verteilung aller Bestandteile erscheint zunächst homogen.

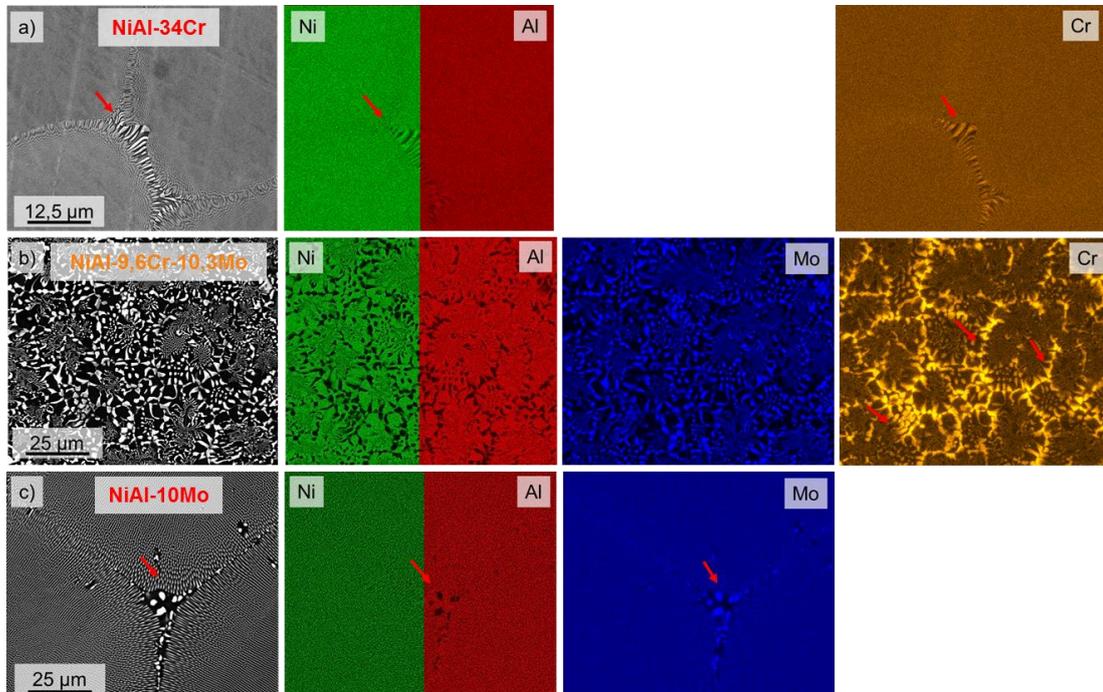


Abbildung 14: REM-BSE-Bilder (links) und entsprechende EDX-Karten der einzelnen Elemente des gleichen Sichtfelds der untersuchten Legierungen: a) NiAl-34Cr, b) NiAl-9,6Cr-10,3Mo und c) NiAl-10Mo. Die Aufnahmen (b, c) wurden mit gleicher Vergrößerung aufgenommen. Die roten Pfeile markieren Koloniegrenzen.

An den Koloniegrenzen, markiert mit einem roten Pfeil, wird das Gefüge gröber und ein Unterschied zwischen der NiAl-Matrix und dem $(Cr,Mo)_{MK}$ ist zu erkennen. Ni (grün) und Al (rot) liegen in der Phase mit der dunklen Graustufe im REM-BSE-Bild vor, folglich handelt es sich um die NiAl-Matrix. Mo (blau) und Cr (orange) sind in der Phase mit der hellen Graustufe vorhanden. Die Elementverteilung in der NiAl-9,6Cr-10,3Mo-Legierung ist unterschiedlich (Abbildung 14c). Ni und Al scheinen in der Matrix homogen verteilt zu sein und in den größeren Regionen ist die Phasengrenze zwischen NiAl und $(Cr,Mo)_{MK}$ deutlich erkennbar. Mo ist im Mischkristall vorhanden. Im Gegensatz dazu scheint Cr in beiden Phasen vorhanden zu sein und nicht nur im $(Cr,Mo)_{MK}$, was mit Ref. [74] übereinstimmt: Ein Cr-Anteil über der Löslichkeitsgrenze in NiAl wurde dort in der Matrix nachgewiesen [74]. Darüber hinaus wurde in NiAl-9,6Cr-10,3Mo eine Cr-Anreicherung in der Nähe der Koloniegrenzen gefunden (durch rote Pfeile hervorgehoben). Vermutlich beginnt die Erstarrung im Zentrum der Kolonie mit einem Mo-reichen $(Cr,Mo)_{MK}$. Anschließend reichert sich Cr an der Erstarrungsfront in der Flüssigkeit an und ändert lokal die Zusammensetzung zu einer höheren Cr-Konzentration.

Dies führt zu einer Abnahme der Liquidustemperatur und einer Zunahme des Volumenanteils des Mischkristalls. Infolgedessen erstarrt der Cr-reiche $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ auf eine gröbere Art und die Koloniegrenzen degenerieren. Die chemischen Zusammensetzungen des Mischkristalls im Inneren der Kolonie und an der Koloniegrenze unterscheiden sich. Die Auswirkung der verschiedenen Zusammensetzungen auf die Gitterparameterentwicklung wird in den folgenden Abschnitten erläutert.

4.2 Gitterparameterentwicklung bei Raumtemperatur

Die Gitterparameter beider Phasen, NiAl und $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ bei Raumtemperatur, sind als Funktion von x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ in der Abbildung 15a aufgetragen. Es wird die gleiche Systematik wie in Abbildung 13 gewählt: NiAl-34Cr wird auf der linken Seite und NiAl-10Mo auf der rechten Seite des Diagramms gezeigt. Die Gitterparameter von NiAl und die des Mischkristalls sind mit roten bzw. blauen Symbolen dargestellt.

Im Fall von NiAl bezieht sich die rote, durchgezogene Linie auf den experimentell bestimmten Gitterparameter von reinen NiAl $a_{\text{NiAl}} = 2,890 \text{ \AA}$. In allen untersuchten Legierungen bleibt a_{NiAl} konstant und variiert lediglich um $\pm 0,003 \text{ \AA}$. Diese Ergebnisse liegen im Bereich der in der Literatur angegebenen Gitterparameter für binäres NiAl zwischen $2,885$ und $2,887 \text{ \AA}$ [4,107,108] und für NiAl in NiAl-(Cr,Mo)-Legierungen mit $2,890 \text{ \AA}$ [11,71]. Die minimale Abweichung kann mit zwei konkurrierenden Mechanismen der gelösten Elemente in NiAl begründet werden. Gelöstes Mo führt zu einer Erhöhung des Gitterparameters von NiAl [109]. Diesem Effekt wirkt gelöstes Cr in NiAl entgegen, denn Cr würde keine oder eine kleine Verringerung des Gitterparameters bewirken [61]. Des Weiteren wurde, wie in Tabelle 2 dargestellt, ein leichter Überschuss an Al in NiAl gefunden. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den thermodynamischen Berechnungen aus Ref. [17]. Dort wurde ein geringer Überschuss an Ni in NiAl entlang der gesamten eutektischen Rinne im quaternären System prognostiziert. Grundsätzlich führt eine Abweichung von der stöchiometrischen NiAl-Zusammensetzung in erster Linie zu einer Senkung des Gitterparameters, da auf der Al-reichen Seite Leerstellen im Ni-Teilgitter entstehen und auf der Ni-reichen Seite die Al-Teilgitter von Ni-Atomen besetzt werden [4,107,108]. Hughes et al. [110] berichteten, dass nichtstöchiometrisches Al-reiches NiAl weniger Cr löst als stöchiometrisches oder sogar Ni-reiches NiAl. Diese konkurrierenden Mechanismen der Elemente halten sich die Waage und führen zu der oben genannten geringfügigen Abweichung.

Der Gitterparameter des Mischkristalls $a_{(\text{Cr},\text{Mo})}$ nimmt mit zunehmendem Mo-Gehalt kontinuierlich zu (Abbildung 15a, blaue Symbole). Die offenen Symbole bezeichnen die Legierungen mit einem einzelnen Mischkristall. Die entsprechenden Gitterparameter wurden durch den Nelson-Riley-Ansatz bestimmt. Bei den halbgefüllten Symbolen waren zwei Mischkristalle mit signifikant unterschiedlichen Gitterparametern erforderlich, um die Diffraktogramme durch die Rietveld-Verfeinerung angemessen beschreiben zu können. Die Gitterparameter für den Mo-reichen $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ und den Cr-reichen $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ werden durch oben bzw. unten gefüllte

Symbole in Abbildung 15 unterschieden. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit der im Kapitel 4.1.2 vorgestellten EDX-Analyse zu NiAl-9,6Cr-10,3Mo. Es ist nachvollziehbar, dass der Mo-reiche Mischkristall im Inneren der Kolonie einen anderen Gitterparameter als der Cr-reiche Mischkristall an der Koloniegrenze aufweist. Die gepunktete Linie in Abbildung 15a stellt die Gitterparameter des binären Cr-Mo-Systems dar, die durch die Vegard'sche Regel bestimmt wurden [111]. Die gestrichelte Linie in Abbildung 15a entspricht experimentell ermittelten Gitterparametern aus Ref. [111].

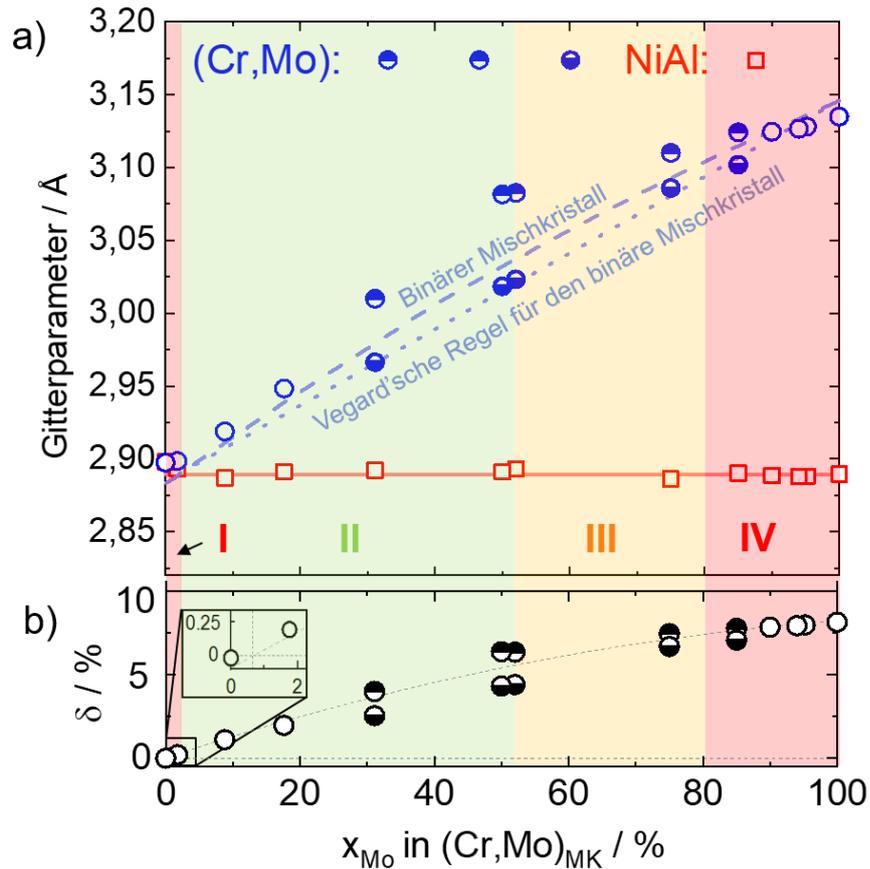


Abbildung 15: a) Gitterparameter bei Raumtemperatur als Funktion von x_{Mo} im (Cr,Mo)_{MK}. Die roten, quadratischen Symbole beziehen sich auf a_{NiAl} . Die blauen, offenen Symbole zeigen den Gitterparameter des Mischkristalls $a_{(Cr,Mo)}$. Für die Legierungen zwischen 30 und 85 % Mo im (Cr,Mo)_{MK} wurden zwei Mischkristalle nachgewiesen. Die oberen, halbgelbten Symbole und die unteren, halbgelbten Symbole markieren den Gitterparameter des Mo-reichen (Cr,Mo)_{MK} bzw. des Cr-reichen (Cr,Mo)_{MK}. b) Berechnete Gitterfehlpassung δ bei Raumtemperatur als Funktion von x_{Mo} im (Cr,Mo)_{MK}. Die Detailansicht zeigt, dass bei 0,66 % Mo im (Cr,Mo)_{MK} keine Gitterfehlpassung, also ein δ von Null erwartet wird.

Die experimentell bestimmten Gitterparameter zeigen eine positive Abweichung in Bezug auf die lineare Vorhersage der Vegard'schen Regel. Dieser Effekt wurde in verschiedenen Veröffentlichungen für das Cr-Mo-System beschrieben und durch eine positive Mischungsenthalpie erklärt [111–115]. Die Legierungen mit einem einzelnen Mischkristall (offene Symbole) stimmen mit dieser berichteten positiven Abweichung überein, während die Legierungen mit zwei Mischkristallen diesem Trend nicht folgen. Die Fehlpassung der Gitterparameter zwischen der Matrix und der Verstärkungsphase wurde nach Gleichung (2) bestimmt und als Funktion von x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ in Abbildung 15b dargestellt.

$$\delta = 2 \cdot \frac{a_{(\text{Cr},\text{Mo})} - a_{\text{NiAl}}}{a_{(\text{Cr},\text{Mo})} + a_{\text{NiAl}}} \quad (2)$$

Die NiAl-34Cr-Legierung weist eine negative Gitterfehlpassung von $\delta = -0,08\%$ auf. Aus den vorliegenden Messungen ergibt sich der Schnittpunkt der Gitterparameter-trendlinie mit der Nulllinie bei der Legierung mit 0,66 % Mo im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$. Dementsprechend wird ein δ von Null bei dieser Zusammensetzung erwartet. Dieses Verhalten ist im Vergrößerungsausschnitt der Abbildung 15b hervorgehoben. Cline et al. [71] bestimmten ein δ von Null bei 1,8 % Mo im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$. Für eine x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ von 1,8 % ergibt sich auf Basis der vorliegenden Daten $\delta = 0,2\%$. Mögliche Ursachen für diesen kleinen Unterschied liegen in den nah- und nicht rein-eutektischen Zusammensetzungen, welche in Ref. [71] untersucht wurden und an der Herstellungsrouten, da die Untersuchungen nach der gerichteten Erstarrung stattfanden. Mit weiter steigendem x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ nimmt δ zu. Für NiAl-10Mo wurde $\delta = 8,1\%$ bestimmt, welches ebenfalls niedriger ist als in der Literatur angegeben [10,67]. Der Einfluss der gerichteten Erstarrung auf die Gitterparameterentwicklung wird in Kapitel 5.3 beschrieben.

Da a_{NiAl} in Abhängigkeit von x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ kaum variiert und $a_{(\text{Cr},\text{Mo})}$ stetig mit x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ wächst (Abbildung 15a), lässt sich herleiten, dass für die entsprechenden Gitterfehlpassungen in Abbildung 15b die Mo-Konzentration im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ ausschlaggebend ist. Die Löslichkeit von Ni und Al im Mischkristall spielt dabei eine untergeordnete Rolle.

4.3 Orientierungsbeziehungen

Die Orientierungsbeziehung in NiAl-34Cr und NiAl-10Mo wurde zuvor von mehreren Autoren im gerichtet erstarrten Zustand untersucht [7,10,11,86,116,117]. Es wurde die folgende Orientierungsbeziehung angegeben: $(100)_{\text{NiAl}} \parallel (100)_{\text{MK}}$ und $\langle 100 \rangle_{\text{NiAl}} \parallel \langle 100 \rangle_{\text{MK}}$.

Die EBSD-Orientierungskarte für NiAl-34Cr aus Abbildung 16a weist innerhalb einer Kolonie kaum Farbvariationen auf. Beide Phasen sind demnach mit der gleichen Richtung parallel zur Oberflächennormale orientiert (vgl. Abbildung 16c). Dies ist ein Hinweis auf eine Würfel-auf-Würfel-Beziehung und stimmt mit den Angaben aus der Literatur überein. Dies gilt auch für NiAl-10Mo (Abbildung 16f). Dabei wurde eine Fehlorientierung von $(1,9 \pm 0,8)^\circ$ in NiAl-34Cr und $(0,9 \pm 0,6)^\circ$ in NiAl-10Mo ermittelt (siehe Tabelle 3).

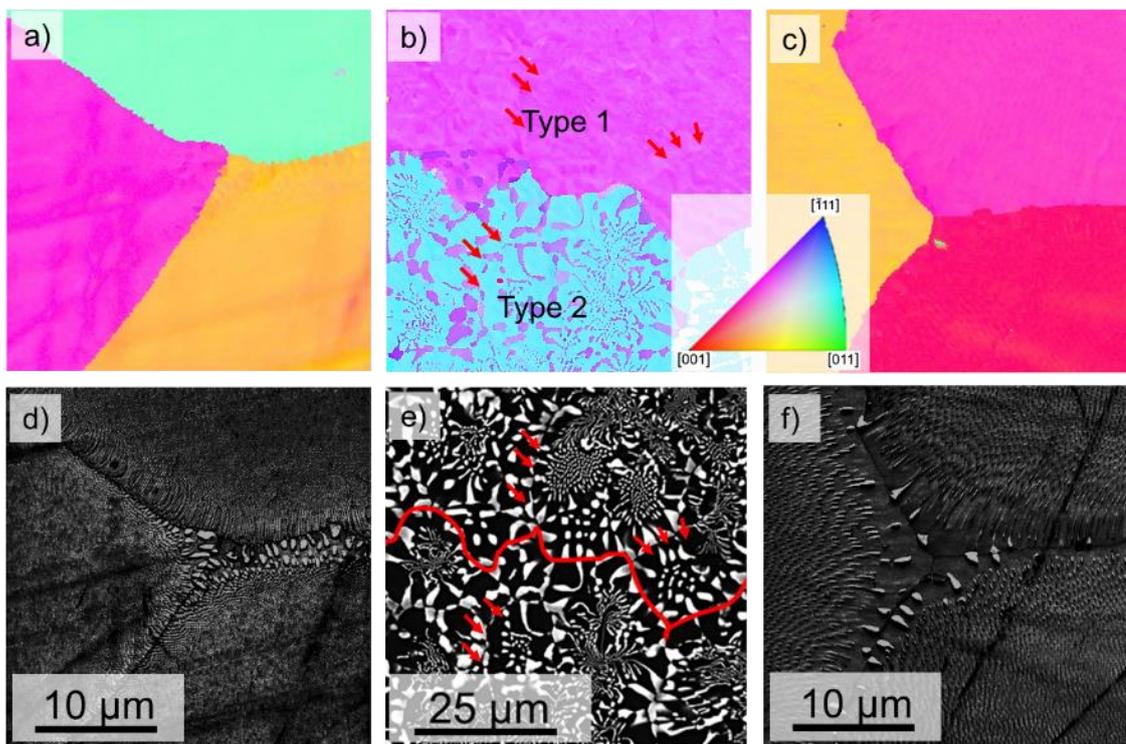
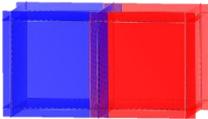
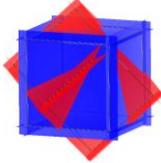


Abbildung 16: EBSD-Orientierungskarten gemäß der inversen Polfigur von: a) NiAl-34Cr, b) NiAl-9,6Cr-10,3Mo, c) NiAl-10Mo. Das Standarddreieck umschließt $[001]$, $[011]$ und $[\bar{1}11]$. d) Beugungsmusterqualität des Gefügeausschnitts aus a). e) REM-BSE-Aufnahme entsprechend des Gefügeausschnitts aus b). Die rote Linie markiert die Grenze zwischen den beiden Kolonietypen. Die roten Pfeile zeigen auf benachbarte Koloniegrenzen mit der gleichen Orientierungsbeziehung. f) Beugungsmusterqualität des Gefügeausschnitts aus c).

Die EBSD-Orientierungskarte von NiAl-9,6Cr-10,3Mo wird in Abbildung 16b gezeigt. Es wurden zwei verschiedene Arten von Kolonien nachgewiesen. Die erneute kleine Farbvariation zeigt die Anwesenheit einer Würfel-auf-Würfel-Beziehung in Kolonietyp 1, äquivalent zu NiAl-34Cr (Abbildung 16a) und NiAl-10Mo (Abbildung 16c). Darüber hinaus wurde ein zweiter Kolonietyp beobachtet, dessen Orientierungsbeziehung mit einer Rotation von ungefähr 60° um $\langle 111 \rangle$ beschrieben werden kann. Tabelle 3 fasst die Fehlorientierung der drei Zusammensetzungen sowie beide Kolonietypen mit einer schematischen Darstellung der Orientierungsbeziehung zusammen. Das REM-BSE-Bild in Abbildung 16e entspricht derselben Gefügeansicht wie in Abbildung 16b. Werden diese verglichen ist zu sehen, dass die gleiche Orientierungsbeziehung für mehrere benachbarte Kolonien gilt. Die roten Pfeile in Abbildung 16 (b und e) markieren die benachbarten Koloniegrenzen mit der gleichen Orientierungsbeziehung und den gleichen Richtungen parallel zur Oberflächennormale. In Ref. [14] wurde angenommen, dass eine unterschiedliche Morphologie durch unterschiedliche Orientierungsbeziehungen hervorgerufen wird. Da im Kolonietyp 1 zwar überwiegend Fasern und im Kolonietyp 2 überwiegend, aber nicht ausschließlich, Lamellen zu sehen sind, kann diese Annahme aus Ref. [14] hier nur bedingt bestätigt werden.

Tabelle 3: Zusammenfassung der mittels EBSD bestimmten Fehlorientierung in NiAl-34Cr, NiAl-9,6Cr-10,3Mo und NiAl-10Mo sowie die schematische Darstellung der Orientierungsbeziehung für die Kolonietypen 1 und 2.

Legierung	Typ 1		Typ 2	
				
NiAl-34Cr	$(1,9 \pm 0,8)^\circ$ um zufällige Achse		---	
NiAl-9,6Cr-10,3Mo	$(0,95 \pm 0,5)^\circ$ um zufällige Achse		$(59 \pm 0,5)^\circ$ um $\langle 111 \rangle$	
NiAl-10Mo	$(0,9 \pm 0,6)^\circ$ um zufällige Achse		---	

Mittels EDX wurde die Gesamtzusammensetzung der Kolonien verglichen, die zur Faser- bzw. Lamellenbildung neigen. Die Messung ergab keinen signifikanten Unterschied, sodass kein Zusammenhang zwischen der Gesamtzusammensetzung einer Kolonie und der Morphologie festgestellt wurde. Da anhand der Graustufen in Abbildung 16e kein Unterschied der chemischen Gesamtzusammensetzung in Kolonietyp 1 und 2 identifiziert werden konnte, unterstützt dies die Ergebnisse der EDX-Messung und die Tatsache, dass die Morphologie und Orientierungsbeziehung in NiAl-9,6Cr-10,3Mo nicht von der Gesamtzusammensetzung einzelner Kolonien gesteuert wird.

Unterschiedliche Orientierungsbeziehungen wurden ebenfalls für gerichtet erstarrtes, mit Hf und Si dotiertes, lamellares NiAl-31Cr-3Mo berichtet [74]. In diesem Fall gelten die Ergebnisse

innerhalb derselben Kolonie. An der Koloniegrenze wurde eine Würfel-auf-Würfel-Orientierungsbeziehung gefunden. Im Kolonieinneren, in welchem eine gute Ausrichtung der Lamellen herrscht, wurde die Orientierungsbeziehung der Phasen wie folgt beschrieben: $(111)_{\text{NiAl}} \parallel (111)_{\text{Cr,Mo}}$ und $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{NiAl}} \parallel [01\bar{1}]_{\text{Cr,Mo}}$, entsprechend einer Drehung von 60° um die $[111]$ -Richtung. $[111]$ ist dabei parallel zur Wachstumsrichtung. Eine Veränderung innerhalb der Kolonie, wie in Ref. [74], wurde in NiAl-9,6Cr-10,3Mo nicht beobachtet. Wie in Abbildung 16c zu sehen, ist das Gefüge in der Nähe der Koloniegrenzen gröber als im Inneren, ähnlich wie in Ref. [74], jedoch gilt immer noch die gleiche Orientierungsbeziehung wie im Kolonieinneren. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Orientierung des ausgewählten Keimes entscheidend ist und nicht das Keimwachstum. Diese Aussage wird zudem dadurch bestärkt, dass der in Kapitel 4.1.2 und 4.2 beschriebene Gradient in der chemischen Zusammensetzung im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ nicht zu einer Änderung der Orientierungsbeziehung innerhalb einer Kolonie führt. Wie in Abbildung 15b gezeigt, ergeben sich aufgrund der unterschiedlichen Mischkristalle unterschiedliche Gitterfehlpassungen innerhalb einer Kolonie. Mithilfe eines atomistischen Modells wurde der Unterschied am Beispiel des Kolonietyps 2 visualisiert. Dieses Modell ist in Abbildung 17 dargestellt.

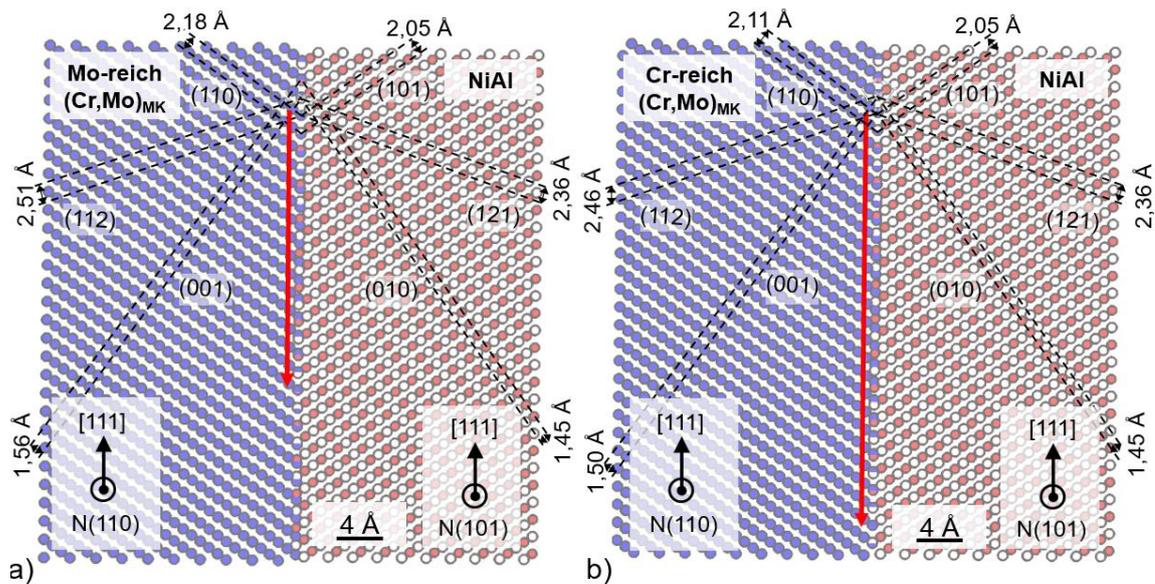


Abbildung 17: Atomistisches Modell basierend auf der ermittelten Orientierungsbeziehung und die $(11\bar{2})$ als mögliche Grenzfläche zwischen $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ und NiAl. Die roten Pfeile beziehen sich auf den Abstand zwischen übereinstimmenden Bereichen. $[111]$ ist parallel zur Grenzfläche und es wurden die Gitterparameter für a) Mo-reiches $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ und b) Cr-reiches $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ verwendet.

Für gerichtet erstarrte Legierungen mit facettierten Fasern und Platten wurde $(11\bar{2})$ als Grenzflächenebene beschrieben [11,71]. Für beide Fälle, Mo-reicher $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ und NiAl sowie

Cr-reicher $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ und NiAl, wurde die $(11\bar{2})$ -Ebene als mögliche Grenzflächenebene gewählt. Durch Anwendung der experimentell bestimmten Gitterparameter für NiAl-9,6Cr-10,3Mo, der 60° -Drehung um $[111]$ und der beteiligten Kristallstrukturen wurde für den Kolonietyp 2 das atomistische Modell in Abbildung 17 dargestellt. Die roten Pfeile in den Modellen (Abbildung 17) geben den Abstand des periodischen Zusammentreffens in den Netzebenenabständen (d -Abstände) an. Der Abstand zwischen den übereinstimmenden Bereichen ist für den Mo-reichen $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ kleiner als für den Cr-reichen $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$. Ist die Länge der Übereinstimmungsperioden klein, sind die übereinstimmenden Bereiche zwar näher beieinander, jedoch bestehen diese aus wenigen d -Abständen. Wenn die Periodizität größer ist, bestehen die gut passenden Bereiche aus mehr d -Abständen [118]. Dies wirkt sich auf die Dehnungen an der Grenzfläche aus, welche durch Anpassungsversetzungen abgebaut werden müssen. In Abbildung 17a beträgt der Abstand zwischen der Koinzidenzperiode 15 für $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ und 16 für NiAl. In Abbildung 17b sind es 23 und 24 Abstände. Senkrecht dazu wurde jeweils die gleiche Anzahl an Abstände beobachtet.

Die Orientierungsbeziehung kann durch die Gitteranpassung der beiden Phasen gesteuert werden [106], sodass die Fehlpassung der d -Abstände zwischen $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ und NiAl von $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{112\}$ untersucht wurden (vgl. gestrichelte Linien in Abbildung 17). Die oben halbgefüllten Symbole und unten halbgefüllten Symbole in Abbildung 18 stellen die Ergebnisse für die Mo-reiche Phase und NiAl bzw. Cr-reiche Phase und NiAl dar. Zwischen dem Mo-reichen $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ und NiAl wurde tatsächlich die kleinste Fehlpassung von 6 % für $\{112\}$ gefunden. Für das Cr-reiche $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ und NiAl wurde eine Fehlpassung von 4,2 % für $\{112\}$ und von 3 % für $\{110\}$ ermittelt. Letzteres stellt dadurch ein Minimum dar und zeigt, dass in der Koloniemitte die $\{112\}$ -Ebene die bevorzugte Grenzfläche ist, um die Dehnung zu minimieren. Für die Cr-reiche Koloniegrenze ist jedoch die $\{112\}$ -Ebene wahrscheinlich nicht mehr die bevorzugte Grenzfläche. Die Änderung der d -Abstände aufgrund des Zusammensetzungsgradienten im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ provozieren keine Änderung der Orientierungsbeziehung. Dementsprechend stützt dies die obige Aussage. Im Gusszustand dominiert die Orientierungsbeziehung des zuerst erstarrten Keimes und nicht das Keimwachstum.

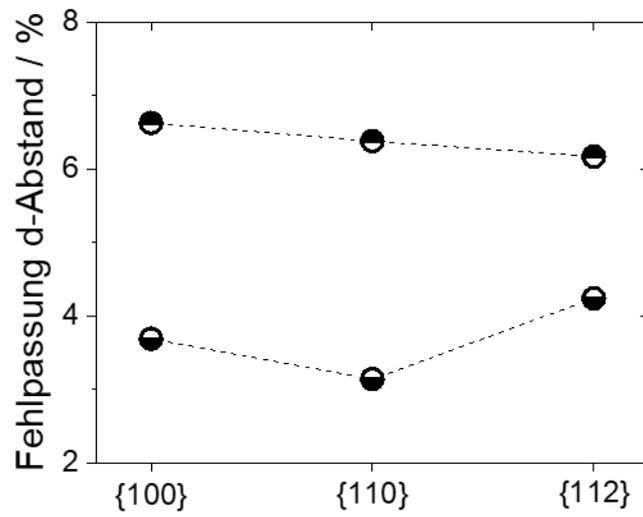


Abbildung 18: Experimentell bestimmte Fehlpassung der d-Abstände für {100}, {110} und {112}. Die oben halbgefüllten Symbole bzw. die unten halbgefüllten Symbole beziehen sich auf die Mo-reichen bzw. Cr-reichen Bereiche in den Kolonien.

4.4 $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ -Bildung in den eutektischen NiAl-Cr-Mo-Legierungen

Im folgenden Abschnitt wird die Entwicklung des (Cr,Mo) -Mischkristalls während der Erstarrungssequenz und des Abkühlens auf Raumtemperatur diskutiert. Wie in Abbildung 15a für die Legierungen mit x_{Mo} zwischen 30 und 85 % im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ gezeigt, wurden zwei Mischkristalle mit signifikant unterschiedlichen Gitterparametern bestimmt. Anhand der NiAl-9,6Cr-10,3Mo-Legierung wurden die Entmischungsvorgänge eingehend untersucht. Abbildung 19a zeigt zunächst das binäre Cr-Mo-Phasendiagramm basierend auf den Berechnungen von Ref. [18]. Das binäre Cr-Mo-System zeigt die vollständige Löslichkeit von Cr und Mo sowohl im flüssigen als auch im festen Zustand, über den gesamten Zusammensetzungsbereich. Zwischen dem flüssigen und dem festen Zustand existiert ein Zweiphasengebiet mit $\text{L} + (\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$. Für niedrigere Temperaturen wurde eine Mischungslücke vorhergesagt [18].

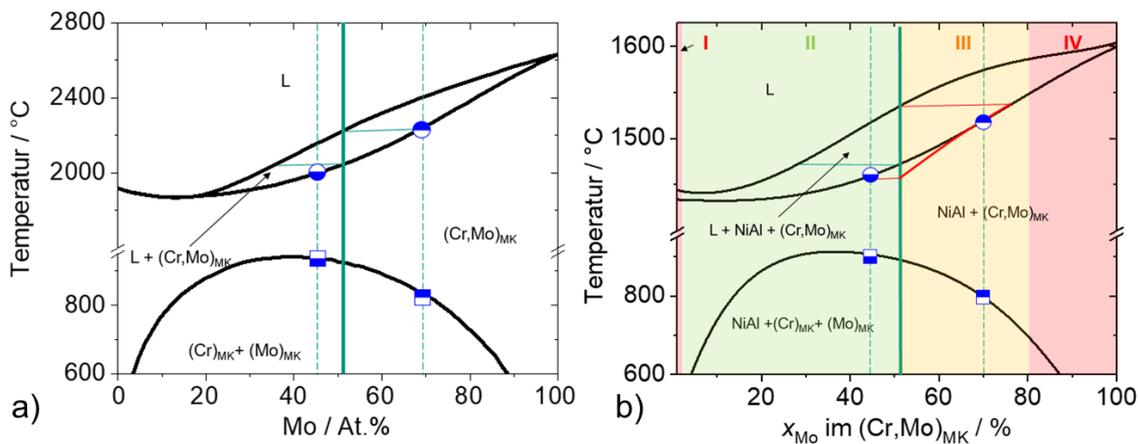


Abbildung 19: a) Binäres Cr-Mo-Phasendiagramm aus Abbildung 5. b) Umwandlungstemperaturen in Abhängigkeit von x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ entlang der eutektischen Rinne aus Abbildung 11a. Die nominelle Zusammensetzung von NiAl-9,6Cr-10,3Mo ist mit einer grünen Linie hervorgehoben. Die beiden gestrichelten Linien beziehen sich auf die umgerechneten Zusammensetzungen basierend auf experimentell bestimmten Gitterparametern. Blaue Kreise markieren die Schnittpunkte zwischen dem Cr-reichen $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ bzw. Mo-reichen $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ und dem Zweiphasengebiet bei hohen Temperaturen. Blaue quadratische Symbole verweisen auf die Schnittpunkte mit der Mischungslücke.

In erster Näherung wurden die beiden experimentell bestimmten $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ -Gitterparameter für NiAl-9,6Cr-10,3Mo aus Abbildung 15a in zwei binäre Cr-Mo-Zusammensetzungen zurückgerechnet. Diese Zusammensetzungen (mit gestrichelten vertikalen Linien markiert) sind in Abbildung 19a zusammen mit der nominellen Zusammensetzung des $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ aus der NiAl-9,6Cr-10,3Mo-Legierung (durchgezogene vertikale grüne Linie) eingetragen. Die Schnittpunkte der gestrichelten Linien mit der Soliduslinie werden durch blaue Kreise und mit der

Mischungslücke durch blaue Quadrate hervorgehoben. Für den Mo-reichen $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ stimmt die berechnete Zusammensetzung aus den gemessenen Gitterparametern mit der Gleichgewichtszusammensetzung des Zweiphasengebiets $\text{L} + (\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ überein (oben ausgefülltes Kreissymbol und dünne horizontale grüne Linie in Abbildung 19a).

Um dies auf das quaternäre System zu übertragen, wurde für alle Zusammensetzungen der Legierungsserie zusätzlich zu den Liquidustemperaturen [16] die Solidustemperaturen mit Hilfe thermodynamischer Berechnungen ermittelt. Des Weiteren wurde geprüft, ob die thermodynamischen Daten bei niedrigeren Temperaturen eine Entmischung im festen Zustand vorhersagen. Die Umwandlungstemperaturen wurden in Abhängigkeit von x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ aufgetragen. Dabei entstand die Darstellung der eutektischen Legierungen in Abbildung 19b. Die Ähnlichkeit des Aufbaus zu dem binären Cr-Mo-System ist deutlich erkennbar. Entlang der eutektischen Rinne gibt es, gemäß den thermodynamischen Berechnungen, bei hohen Temperaturen ein Dreiphasengebiet $\text{L} + \text{NiAl} + (\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ und bei niedrigen Temperaturen eine Mischungslücke. Das Erstarrungsintervall ist bei kleinen Mo-Konzentrationen zunächst ca. 10 K und nimmt mit steigendem Mo-Gehalt kontinuierlich bis zu einem Intervall von 66 K bei 52 % Mo im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ zu. Anschließend wird das Intervall mit steigendem x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ kleiner und beträgt bei NiAl-10Mo weniger als 3 K. Mit Ausnahme der Randsysteme wird für alle Zusammensetzungen eine Entmischung bei tiefen Temperaturen prognostiziert. Die Darstellung der *aufgeklappten eutektischen Rinne* zeigt, dass das Cr-Mo-System eine starke Auswirkung auf die Bildung des (Cr,Mo) -Mischkristalls in den eutektischen Legierungen haben muss. Es ist zu erwähnen, dass Abbildung 19b eine stark vereinfachte Darstellung des quaternären Systems darstellt. Sie dient lediglich zur Visualisierung der Phasenübergänge und nicht als Phasendiagramm.

Für die eutektischen Legierungen ergeben sich folgende Fragen:

- Findet die Entmischung bei hohen Temperaturen während der Erstarrung statt?
- Findet die Entmischung bei niedrigen Temperaturen aufgrund der Mischungslücke statt?

4.4.1 $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ -Bildung während der Erstarrung

Der primär gebildete $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ weist im Vergleich zur Legierungszusammensetzung eine erhöhte Mo-Konzentration auf. Eine schnelle Abkühlung unterdrückt die Diffusion und damit den Konzentrationsausgleich. Der vollständige Konzentrationsausgleich im thermodynamischen Gleichgewicht in den erstarrenden Mischkristallen kann nicht erreicht werden. Der erstarrende Mischkristall muss jedoch in jedem Zeitsegment die Gleichgewichtszusammensetzung des Mischkristalls bei der gerade vorliegenden Temperatur haben. Dadurch bildet der Mischkristall sogenannte *Konzentrationsschalen* aus. Es entstehen unterschiedliche $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ -Zusammensetzungen aufgrund der Seigerung während des schnellen Abkühlens.

Folglich tritt eine ausgeprägte Verzögerung der Beendigung der Erstarrung zu niedrigeren Temperaturen auf, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die Gesamtzusammensetzung des Mischkristalls die nominelle Zusammensetzung des $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ erreicht. Dies führt zur Erstarrung des Mischkristalls mit einem niedrigeren Mo-Gehalt, als für das thermodynamische Gleichgewicht erwartet. Dieser niedrigere Mo-Gehalt stimmt mit dem blauen, unten gefüllten Kreissymbol in Abbildung 19b überein.

Um die ausgeprägte Verzögerung zu verdeutlichen, wurde eine Erstarrungssimulation nach Scheil für NiAl-9,6Cr-10,3Mo durchgeführt. Für Gleichgewichtsberechnungen wurden in Thermo-Calc Gleichgewichtsbedingungen mit vollständigem Konzentrationsausgleich im flüssigen und festen Zustand angenommen. In der Realität ist die Diffusion im festen Zustand jedoch beschränkt. Daher wird in der Scheil-Erstarrungssimulation anstelle einer Gleichgewichtsberechnung eine alternative Annahme verwendet: Der Konzentrationsausgleich in der Flüssigphase wird als vollständig angenommen, in den festen Phasen wird hingegen keine Diffusion angenommen. Das Ergebnis der Erstarrungssimulation ist in Abbildung 20 als durchgezogene Linie dargestellt.

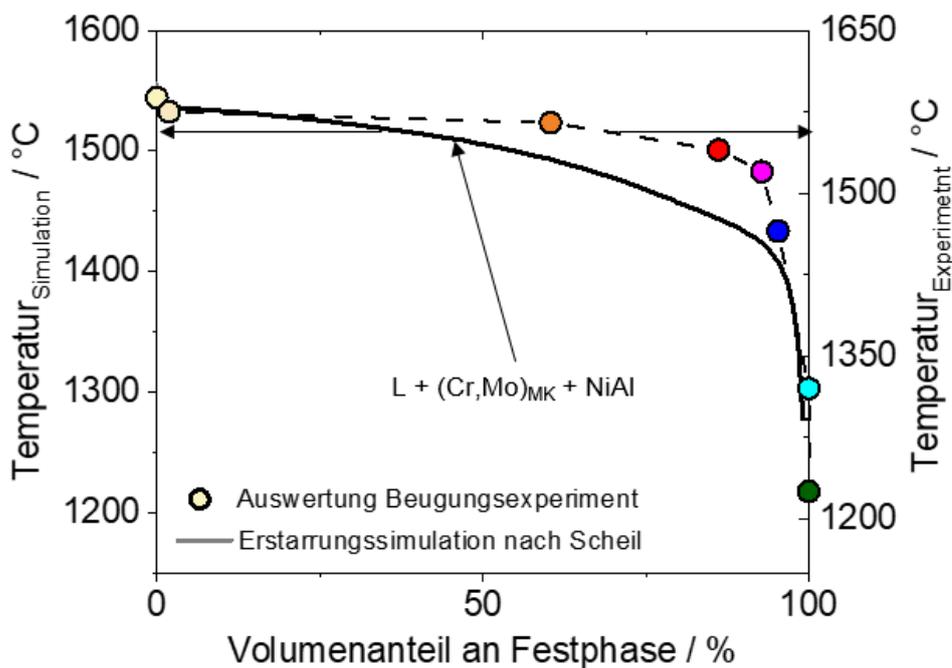


Abbildung 20: Die durchgezogene Linie entspricht der Erstarrungssimulation nach Scheil für NiAl-9,6Cr-10,3Mo. Die mit der gestrichelten Linie verbundenen Kreissymbole stellen die experimentell ermittelten Werte der Festphase dar, welche sich aus einer Flächenanalyse der Beugungsbilder ergeben, die während der In-situ-Untersuchung einer raschen Abkühlung entstanden. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Temperaturachsen angepasst.

Aus der Flüssigphase bildet sich bei 1538 °C zuerst knapp 1 % Mischkristall, bevor NiAl und Mischkristall gemeinsam erstarren. Der Anteil an Festphase steigt in einem Temperaturintervall von 108 K rapide auf 91 % an. Für die restlichen 9 % werden weitere 153 K benötigt, bis die Erstarrung vollständig abgeschlossen ist. Es ergibt sich ein Scheil-Erstarrungsintervall von 261 K gegenüber 66 K im thermodynamischen Gleichgewicht. Diese Verzögerung ist signifikant und wird durch experimentelle Untersuchungen validiert. Dafür wird eine Analyse bezüglich der Flächenanteile unterhalb der Linienprofile durchgeführt [119,120]. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 20 mit Kreissymbolen dargestellt. Für diese Analyse wurden In-situ-Debye-Scherrer-Beugungsbilder von der Schmelze, an der Erstarrungsfront sowie während der realen Erstarrung bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen (Kreissymbole in Abbildung 20). Aufgrund der Temperaturmessmethode mittels Pyrometer treten nicht zu vernachlässigenden Abweichungen bei der Temperaturerfassung auf, sodass der Temperaturverlauf an dieser Stelle lediglich qualitativ bzw. als Intervall betrachtet wurde. Dies ist auch der Grund für die Anpassung der Temperaturachse in Abbildung 20.

Anhand der Fläche unterhalb der Linienprofile im Bereich $2\theta = 3,04^\circ$ bis $3,55^\circ$ wurde der Anteil an Festphase bei der jeweiligen Temperatur angenähert. Das Linienprofil der Schmelze entspricht 0 % Volumenanteil an Festphase und wurde für die Normierung genutzt. Änderte sich die Fläche nicht weiter, wurde diese Temperatur für den Abschluss der Erstarrung mit 100 % Festphase ausgewählt. Anhand der experimentell ermittelten Kurve ist zu sehen, dass der Volumenanteil an Festphase rapide auf 93 % in einem Temperaturintervall von 50 K ansteigt (dies entspricht den Symbolen in Weiß bis Magenta). Die restlichen 7 % benötigen weitere 195 K. Experimentell ergibt sich dadurch ein Erstarrungsintervall von 245 K. Dies liegt in der gleichen Größenordnung wie das Scheil-Erstarrungsintervall und bestätigt dadurch die Simulation.

Als Nächstes wird die Form der Diffraktogramme bei den verschiedenen Temperaturen analysiert, um die Entstehung des $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ näher zu untersuchen. Ein Beweis für die mit der Erstarrung beginnende Bildung des inhomogenen Mischkristalls lieferte das Debye-Scherrer-Beugungsbild von NiAl-9,6Cr-10,3Mo in Abbildung 21a. Dieses Beugungsbild wurde bei ca. 1540 °C aufgezeichnet, was knapp unter der berechneten Liquidustemperatur von 1545 °C liegt [17].

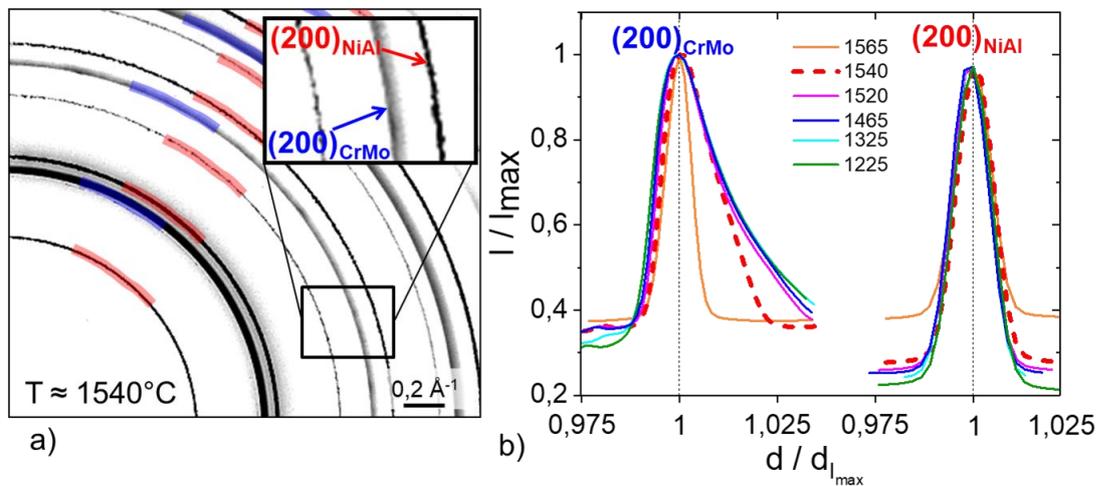


Abbildung 21: a) Ausschnitt aus dem NiAl-9,6Cr-10,3Mo Debye-Scherrer-Diffraktogramm bei $\approx 1540^\circ\text{C}$. Die NiAl- und $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ -Ringe sind rot bzw. blau markiert. Ein Detailausschnitt zeigt die $\{200\}$ -Ringe, welche jeweils mit einem roten bzw. blauen Pfeil gekennzeichnet sind. b) Normiertes Linienprofil der $\{200\}_{\text{NiAl}}$ und $\{200\}_{\text{Cr,Mo}}$ Beugungsmaxima bei verschiedenen Temperaturen. Die Intensität ist in Bezug auf die maximale Intensität und der d -Abstand in Bezug auf den d -Abstand an der maximalen Intensität normiert. Die Farbgebung stimmt mit Abbildung 20 überein.

Die einzelnen Ringe, die zu den Phasen gehören, sind für NiAl und $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ rot bzw. blau markiert. Die Detailansicht in Abbildung 21a zeigt die $\{200\}$ -Ringe beider Phasen, jeweils mit einem roten bzw. einem blauen Pfeil hervorgehoben. Im Vergleich zum schmalen und definierten Beugungsring von NiAl, in welchem sogar konkrete Kristallite als Punkte zu sehen sind, ist der $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ -Ring in d -Richtung relativ breit. Die rot gestrichelte Linie in Abbildung 21b kennzeichnet die zu Abbildung 21a gehörige azimutale Integration. Weitere Linienprofile der $\{200\}$ -Beugungsmaxima an der Erstarrungsfront (in Orange), während der realen bzw. raschen Erstarrung (in Magenta, Blau und Cyan) und des weiteren Abkühlens (in Grün) sind in Abbildung 21b dargestellt. Es handelt sich dabei um eine auf die maximale Intensität und den d -Abstand an der maximalen Intensität normierte Darstellung der Beugungsmaxima. Die Form der Beugungsmaxima von $\{200\}_{\text{NiAl}}$ ist symmetrisch und ändert sich mit abnehmender Temperatur nicht (Abbildung 21b, rechts). Im Gegensatz dazu zeigt das $\{200\}_{\text{Cr,Mo}}$ -Linienprofil eine Verbreiterung und zunehmende Asymmetrie mit sinkender Temperatur. Wird die Linie an der Erstarrungsfront (Abbildung 21b, in Orange) mit der roten Linie verglichen, so ist die Asymmetrie zu sehen. Zwischen 1540°C und 1520°C (entsprechend den Symbolen in Rot und Magenta) ist ebenfalls eine weitere Veränderung zu erkennen. Die Form der Beugungsmaxima zwischen 1520 und 1465°C (entsprechend den Symbolen in Magenta und Blau) bzw. 1465 und 1325°C (Symbole in Blau und Cyan) bleibt jedoch weitgehend gleich.

Dies kann dadurch erklärt werden, dass nur noch die restlichen 7 % der Schmelze umgewandelt werden mussten und diese nicht genauer aufgelöst werden konnten. Folglich beginnt der Entmischungsprozess knapp unterhalb der Liquidustemperatur und schließt spätestens bei 1325 °C ab. Die Verbreiterung und die Asymmetrie der $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ -Beugungsmaxima wird durch die Änderungen der durchschnittlichen d -Abstände aufgrund eines Zusammensetzungsgradienten verursacht. Dieser Effekt der MK-Seigerung bzw. der Bildung eines inhomogenen Mischkristalls ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Dazu zählen die Abkühlgeschwindigkeiten, die Diffusionskoeffizienten der beteiligten Elemente sowie die Konvektion in der Schmelze und das Erstarrungsintervall [121]. Je größer letzteres ist, desto ausgeprägter ist die Bildung des inhomogenen Mischkristalls. Wie in Abbildung 19b gezeigt, wurde das maximale Erstarrungsintervall von 66 K bei der Legierung mit 52 % Mo im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ beobachtet. Zu beiden Richtungen hin wurde eine Verringerung des Intervalls gezeigt, sodass die hier betrachtete NiAl-9,6Cr-10,3Mo-Legierung am deutlichsten von der Seigerungsbildung betroffen ist. Werden alle Zusammensetzungen der Legierungsserie betrachtet, ist das Erstarrungsintervall für Legierungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung des $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$, gemäß Abbildung 19b ungefähr 30 K. Für Legierungen mit einem Erstarrungsintervall kleiner als 30 K wurde keine Neigung zur Bildung eines makroskopisch inhomogenen Mischkristalls detektiert. Im Hinblick auf die gerichtete Erstarrung ist die Abkühlgeschwindigkeit von großer Bedeutung. Je höher die Abkühlgeschwindigkeit ist, desto ausgeprägter ist die Inhomogenität im Mischkristall.

4.4.2 $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ -Entmischung aufgrund der Mischungslücke

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben lagen im Gusszustand vor und wurden keiner weiteren Wärmehandlung unterzogen. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass der Zusammensetzungsunterschied im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ aufgrund der Seigerungsvorgänge wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben entsteht. Trotzdem kann die Mischungslücke im quaternären System einen überlagernden Effekt haben. Um dessen Einfluss auf die Entmischung auszuschließen, wurde die Existenz einer Mischungslücke bei niedrigen Temperaturen in dieser Arbeit durch Phasenstabilitätsexperimente untersucht. In Ref. [112] wurde das Cr-Mo-System mittels Röntgenbeugungsanalyse untersucht, um die Existenz einer vollständigen Löslichkeit zu validieren oder zu widerlegen. Das binäre Cr-W-System ähnelt dem Cr-Mo-System in Bezug auf die Art des Phasendiagramms und im Hinblick auf die positive Abweichung der Gitterparameter von der Vegard'schen Regel [122]. Dieses wurde ebenfalls auf die Existenz einer vollständigen Löslichkeit untersucht [112]. Das Cr-W-System entmischt bei niedrigeren Temperaturen eindeutig in zwei unterschiedliche Mischkristalle, was auf den großen Unterschied der Atomradien zwischen Cr und W zurückzuführen ist [112]. Der Atomradienunterschied zwischen Cr und Mo ist geringer und daher offenbar nicht ausreichend, um bei einer 600 °C Wärmebehandlung von 1500 h eine Entmischung zu verursachen [95]. Für eine Wärmebehandlung bei 927 °C und 1008 h detektierte Ref. [111] ebenfalls keine Entmischung. Im Gegensatz dazu wurde in

Ref. [115] für binäres Cr-44,2Mo eine Entmischung bei 900 °C berichtet, die Dauer der Wärmebehandlung wurde jedoch nicht genannt. Die berechnete Umwandlungstemperatur im binären Cr-Mo-System für Cr-44,2Mo liegt bei 940 °C [18]. Es können folgende Rückschlüsse gezogen werden:

- (i) Die Existenz einer Mischungslücke ist weiterhin umstritten.
- (ii) Eine Wärmebehandlung bei 13 K unterhalb der Umwandlungstemperatur führt nicht zu einer Umwandlung, da man eventuell zwischen der Binodalen und der Spinodalen liegt, was dementsprechend die Umwandlung unterdrückt.
- (iii) Eine spinodale Entmischung findet unter Umständen im nm-Bereich statt und braucht sehr lange zum Vergrößern [123,124].
- (iv) Eine Wärmebehandlung bei 40 K unterhalb der Umwandlungstemperatur ist nach Ref. [115] für eine Entmischung ausreichend.

In dieser Arbeit wurden die Phasenstabilitätsexperimente bei 800 °C durchgeführt. Die berechnete Umwandlungstemperatur von NiAl-9,6Cr-10,3Mo liegt bei 894 °C, sodass die Wärmebehandlung bei knapp 100 K unterhalb der Umwandlungstemperatur stattfand. Wenn im NiAl-(CrMo) eine Mischungslücke existiert, entspricht dies nach Ref. [115] einem ausreichenden und nach Ref. [95] einem nicht zu großen Abstand zur Umwandlungstemperatur, um eine Entmischung zu verursachen. Hinzu kommt noch die gewählte Dauer der Wärmebehandlungen bis 3000 h. Abbildung 22a sind die NiAl-9,6Cr-10,3Mo-Gefügebildungen im Gusszustand (oben) und nach einer 800 °C Wärmebehandlung von 2000 h (unten) zu entnehmen.

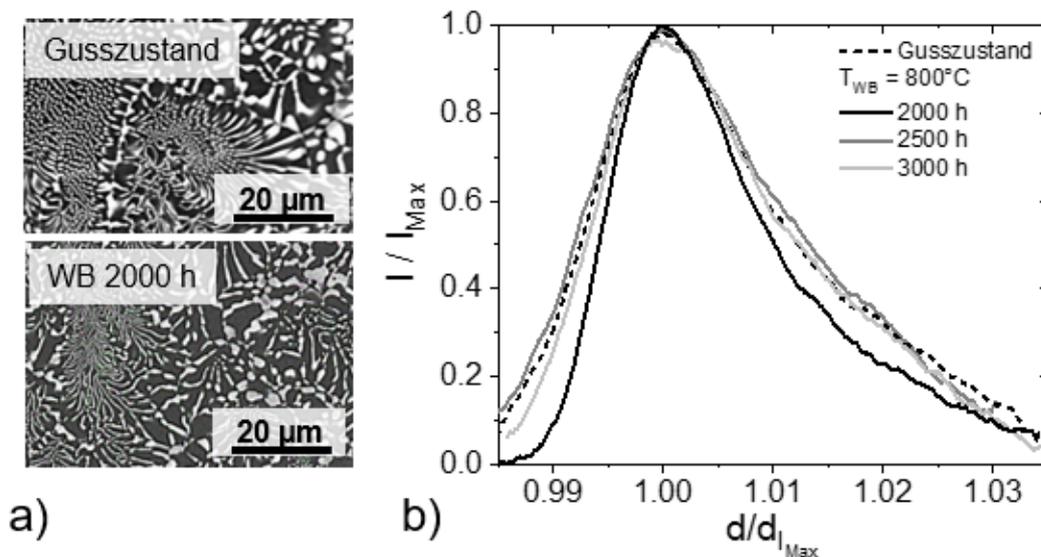


Abbildung 22: a) REM-BSE-Bild von NiAl-9,6Cr-10,3Mo im Gusszustand (oben) und nach einer 800 °C Wärmebehandlung von 2000 h (unten). b) Normiertes (Cr,Mo)_{MK}-Linienprofil nach den Wärmebehandlungen und im Gusszustand. Die Intensität ist auf die maximale Intensität und der d -Abstand auf den d -Abstand an der maximalen Intensität normiert.

Charakterisierung von Legierungen im Gusszustand

Eine Phasengrenzflächenanalyse ergab $(1,2 \pm 0,4) \mu\text{m}^{-1}$ und $(1,4 \pm 0,3) \mu\text{m}^{-1}$ für den Gusszustand bzw. nach der Wärmebehandlung. Die Phasengrenzflächendichten liegen sehr nah beieinander und jeweils im Bereich der Messwertstreuung, sodass die Schlussfolgerung gezogen werden kann, dass das Gefüge bei dieser Temperatur stabil ist. Anhand der Graustufen im Mischkristall lässt sich nach der Wärmebehandlung kein signifikanter Unterschied zum Gusszustand erkennen. Um gezielt die Veränderung des Mischkristalls zu untersuchen, ist in Abbildung 22b ein Ausschnitt der $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ -Linienprofile nach längeren Wärmebehandlungen und im Gusszustand, dargestellt. Die Intensität der $\{211\}$ -Beugungsmaxima ist auf die maximale Intensität und der d -Abstand auf den d -Abstand bei maximaler Intensität normiert, sodass Änderungen in der Form der Beugungsmaxima deutlich erkennbar werden. Grundsätzlich ist bei einer Entmischung zu erwarten, dass durch die Trennung des Mischkristalls eine Trennung der Beugungsmaxima entsteht. Die Form der Beugungsmaxima im Gusszustand (gestrichelte Linie), bei 2500 h (dunkelgraue Linie) und 3000 h (hellgraue Linie), liegen übereinander, sodass davon auszugehen ist, dass keine Trennung stattfindet. Die prognostizierte Mischungslücke für eutektische NiAl-(CrMo)-Legierungen konnte in dieser Arbeit somit nicht validiert werden. Es kann ausgeschlossen werden, dass die Mischungslücke zur Gefügeausbildung beiträgt.

5 Charakterisierung von Legierungen im gerichtet erstarrten Zustand

In Kapitel 4 wurde die Legierungsserie im Gusszustand eingehend beschrieben. Die Erstarrungsgefüge weisen im Gusszustand unterschiedliche Volumengehalte, Morphologie, Gitterfehlpassungen und Orientierungsbeziehungen auf. Daraus resultieren unter anderem die mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird das Gefüge im gerichtet erstarrten Zustand untersucht. Die gerichtete Erstarrung führt zur Ausrichtung des Gefüges entlang der Abzugsrichtung. Dies kann zu einer ausgeprägten, kristallographischen Vorzugsorientierung führen, welche anisotrope Eigenschaften nach sich zieht. Eine Untersuchung des Wachstumsprozesses ist notwendig, um das resultierende Gefüge und dessen Eigenschaften verstehen und manipulieren zu können.

5.1 Morphologie in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung nach der gerichteten Erstarrung

In Abbildung 23 ist das resultierende Gefüge bei einer Abzugsgeschwindigkeit $v = 60 \text{ mm/h}$ parallel und senkrecht zur Abzugsrichtung dargestellt. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird die Abzugsrichtung mit GD, aus dem Englischen für *growth direction*, abgekürzt. Legierungen aus der bereits anhand der Gussgefüge abgeleitete Einteilung in vier Bereiche sind in Abbildung 23 zu sehen. Abbildung 23 (a und b) entspricht Legierungen aus Bereich „I“; Abbildung 23c Bereich „II“; Abbildung 23d Bereich „III“ und Abbildung 23 (e und f) Bereich „IV“. In allen Aufnahmen entspricht die dunkle Phase der NiAl-Matrix und die helle Phase dem $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$. Die Volumenanteile an $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ weisen eine ähnliche Abhängigkeit von x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ auf wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben. Die experimentell ermittelten Volumenanteile liegen jedoch näher an den thermodynamisch berechneten Volumengehalten (vgl. Anhang, Abbildung 43). Dies ist zunächst ein Indiz dafür, dass der gerichtet erstarrte Zustand näher am thermodynamischen Zustand sein muss im Vergleich zur raschen Erstarrung im Gusszustand. Die bessere Übereinstimmung kann ebenfalls zustande kommen, wenn der thermodynamische Datensatz zum Teil auf Basis gerichtet erstarrter Ergebnisse aufgebaut wurde. Eine Ausrichtung des Gefüges parallel zur Abzugsrichtung ist bei 60 mm/h für alle Legierungen zu sehen (Abbildung 23). Für NiAl-9,6Cr-10,3Mo belaufen sich die Zonen des ausgerichteten Gefüges jedoch lediglich auf wenige μm (Abbildung 23d). Im Vergleich dazu weisen Legierungen in der Nähe der Randsysteme, entsprechend Bereich „I“ und „IV“, sowie im Bereich „II“ eine deutlich ausgeprägte Ausrichtung der Gefügebestandteile entlang der Abzugsrichtung auf.

Charakterisierung von Legierungen im gerichtet erstarrten Zustand

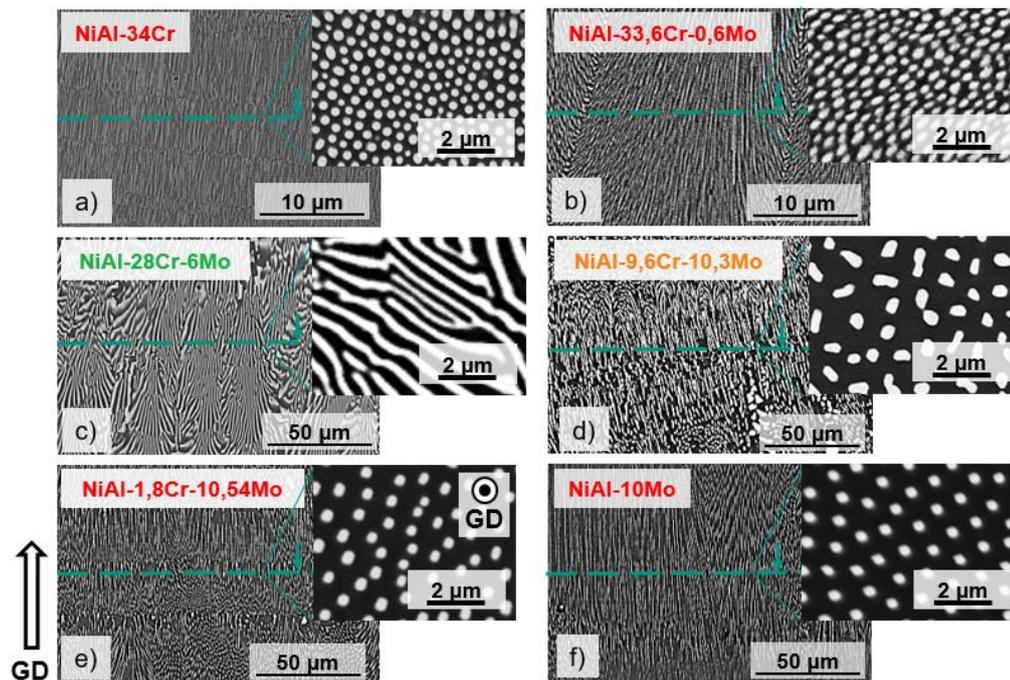


Abbildung 23: REM-BSE-Aufnahmen parallel (Hauptbild) und senkrecht (Detailansicht) zur Abzugsrichtung bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 60 mm/h: a) NiAl-34Cr, b) NiAl-33,4Cr-0,6Mo, c) NiAl-28Cr-6Mo, d) NiAl-9,6Cr-10,3Mo, e) NiAl-1,8Cr-10,54Mo, f) NiAl-10Mo. Für a und b wurde für die Aufnahmen parallel zur Abzugsrichtung eine andere Vergrößerung gewählt. Der Pfeil zeigt die GD an.

Die Morphologie des $(Cr,Mo)_{MK}$ ist jeweils den Detailansichten quer zur GD zu entnehmen. Äquivalent zu Kapitel 4.1 ist die Zweitphase in den Bereichen „I“ und „IV“ faserförmig und im Bereich „II“ lamellar. Besonders hervorzuheben ist, dass in der Legierung aus dem Bereich „III“ (NiAl-9,6Cr-10,3Mo Abbildung 23d) ausschließlich faserförmiger $(Cr,Mo)_{MK}$ im ausgeprägten Gefüge beobachtet wurde. Das Gefüge dieser Legierungen im Gusszustand zeigte eine gemischte Morphologie, sodass eine vollständig faserförmige Morphologie nicht zu erwarten war. Für das Wachstum und die Entwicklung der Legierungen ist eine Auswertung des Gefüges bei Raumtemperatur als Charakterisierung nicht ausreichend. Folgende Fragen sind von Bedeutung:

- Entsteht eine ausgeprägte Vorzugsorientierung für alle Legierungen? / Welches Stadium der Erstarrung bestimmt die Bildung einer ausgeprägten Vorzugsorientierung?
- Hat die Gitterfehlpassung einen Einfluss auf die Bildung der Vorzugsorientierung?

Um diese Fragen beantworten zu können, wurden In-Situ-Untersuchungen während der gerichteten Erstarrung durchgeführt.

5.2 In-situ-Untersuchungen während der gerichteten Erstarrung

In Abbildung 24 sind die Schritte der Charakterisierung zusammengefasst. Eine REM-BSE-Aufnahme vom Gefüge im Gusszustand, die Probe beim Umschmelzen und das Gefüge nach der gerichteten Erstarrung sind in Abbildung 24 (a, b und c) dargestellt. Für hochschmelzende Legierungen, wie sie Thema dieser Arbeit sind, werden nun die Charakterisierungsmöglichkeiten um Untersuchungen an der Erstarrungsfront während der gerichteten Erstarrung erweitert.

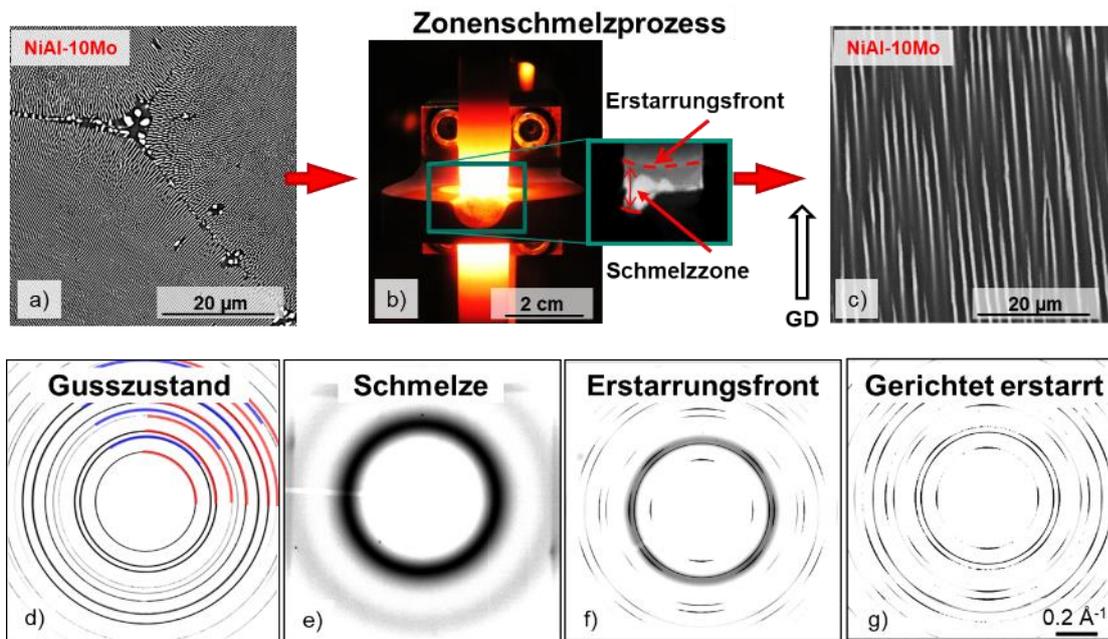


Abbildung 24: a) REM-BSE Gefügeaufnahme von NiAl-10Mo im Gusszustand, b) Zonenschmelzprozess, c) REM-BSE Gefügeaufnahme von NiAl-10Mo im gerichtet erstarrten Zustand. d) Beugungsbild bei Raumtemperatur im Gusszustand mit einer regellosen Orientierungsverteilung. Blaue Ringe entsprechen dem Mischkristall. Rot markiert die NiAl-Ringe. e) Beugungsbild bei der Liquidustemperatur. Die Fernordnung löst sich auf und diffuse Ringe erscheinen, welche der Schmelze entsprechen. f) Beugungsbild bei einer Temperatur knapp unter der Liquidustemperatur, entspricht der Erstarrungsfront, da neben den diffusen Ringen die beiden Phasen (NiAl und Mischkristall) erkennbar sind. g) Beugungsbild bei Raumtemperatur nach der gerichteten Erstarrung. In f) und g) ist eine ausgeprägte Vorzugsorientierung zu sehen.

In Abbildung 24 (d bis g) werden Beugungsbilder der einzelnen Schritte des In-situ-Prozesses gezeigt. Abbildung 24d zeigt den Ausgangszustand (Gusszustand vor der gerichteten Erstarrung) und entspricht dem Gefüge in Abbildung 24a mit nicht ausgerichteten Kolonien. Die konzentrischen Ringe mit homogener Intensitätsverteilung entstehen durch die regellose Orientierungsverteilung der Kristallite [125]. Zusätzlich sind die Ringe der jeweiligen Phase

zugeordnet, Rot für NiAl und Blau für den Mischkristall. Wird die Probe aufgeheizt und die Schmelzzone gebildet, entstehen im Gegensatz zu den eindeutigen schmalen Ringen der kristallinen Phasen breite diffuse Ringe der Schmelze, da sich die Fernordnung auflöst. In Abbildung 24e sind die diffusen Ringe der Schmelze bei 2θ -Winkeln von ca. $3,2^\circ$ und ca. $5,6^\circ$ zu sehen. Dies entspricht typischen Beugungswinkeln auf Basis der mittleren Atomabstände in metallischen Schmelzen [126]. In diesem Fall ergeben sich mit einer Wellenlänge von $0,1996 \text{ \AA}$ entsprechende Abstände von ca. $2,14 \text{ \AA}$ und $1,22 \text{ \AA}$.

Wird die Probe nun mit einer bestimmten Abzugsgeschwindigkeit v und einer Rotationsgeschwindigkeit R aus der Spule bewegt, entsteht unmittelbar oberhalb der Spule die Erstarrungsfront, welche mit einer roten gestrichelten Linie in Abbildung 24b markiert ist. Das dazugehörige Beugungsbild ist in Abbildung 24f zu sehen. Zusätzlich zu den diffusen Ringen der Schmelze sind die beiden Phasen NiAl und Mischkristall ersichtlich. Des Weiteren ist zu sehen, dass bereits zu Beginn der Kristallisation entlang der Ringe eine inhomogene Intensitätsverteilung existiert. Die inhomogene Intensitätsverteilung ist durch die Ausbildung einer Vorzugsorientierung bedingt [126–129]. Das ausgerichtete Gefüge nach der gerichteten Erstarrung parallel zur GD ist in Abbildung 24c dargestellt. Das dazugehörige Beugungsbild ist Abbildung 24g zu entnehmen. Äquivalent zu Abbildung 24f ist in Abbildung 24g die Intensitätsverteilung entlang der Ringe auf bestimmte azimutale Winkel konzentriert. Dies passiert, da die Beugungsbilder mit einer Rotationssymmetrie um GD entstanden sind. Wie eine solchen Verteilung zustande kommt, wird in Abbildung 25 näher erläutert.

Ein solches Beugungsbild entsteht, da beide Phasen mit einer $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur GD ausgerichtet sind. Senkrecht dazu gibt es keine Vorzugsorientierung. Die Intensitätsmaxima beider Phasen sind in Abbildung 25a hervorgehoben. In Abbildung 25b sind die Symbole der jeweiligen Ebene zugeordnet. Dabei sind z. B. die Ebenennormalen von $(001)_{\text{NiAl}}$ 0° zur GD sowie die von $(100)_{\text{NiAl}}$ und $(010)_{\text{NiAl}}$ 90° zur GD geneigt und erzeugen dadurch die Intensitätsmaxima am innersten $\{100\}$ -Ring (rote Rechtecke). Bei den $\{110\}$ -Ringen beider Phasen (markiert mit ovalen Symbolen) führt die 90° -Neigung der Ebenennormalen von (110) und $(\bar{1}\bar{1}0)$ und die 45° -Neigung der Ebenennormalen von (101) und $(\bar{1}01)$ zu der beobachteten Intensitätsverteilung. Die Ebenennormalen von $\{111\}_{\text{NiAl}}$ sind $54,7^\circ$ zur GD geneigt und ergeben dadurch die mit den Dreiecken hervorgehobenen Intensitätsmaxima.

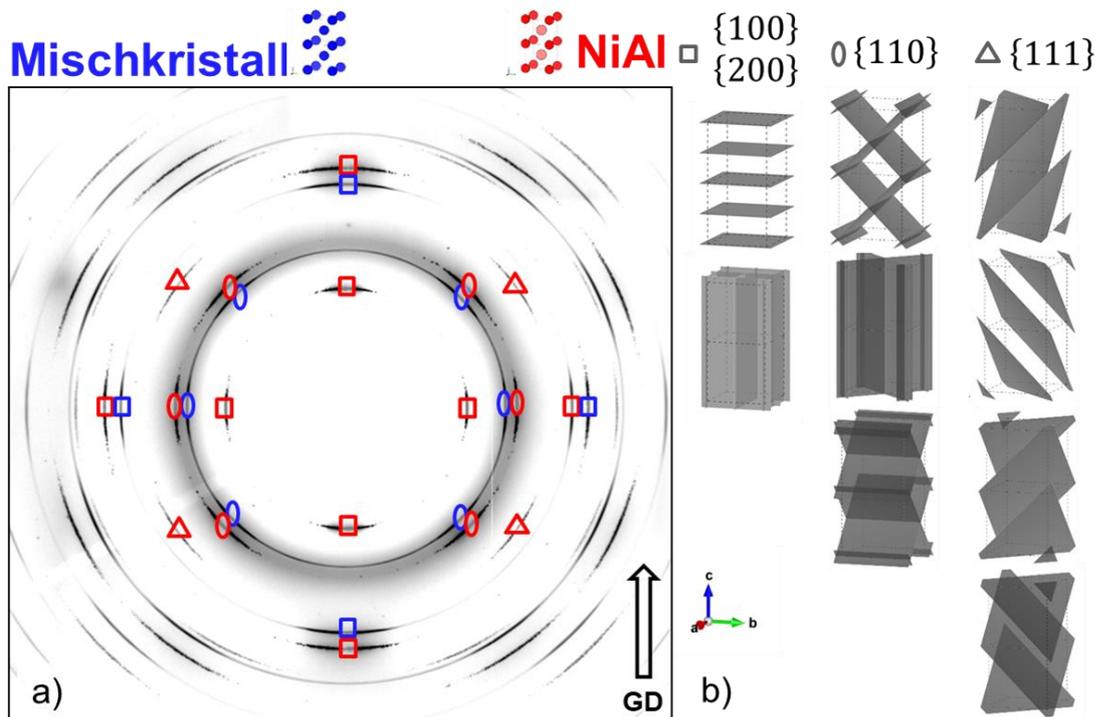


Abbildung 25: a) NiAl-10Mo Beugungsbild an der Erstarrungsfront. Die Intensitätsmaxima der Mischkristallringe sind mit blauen Symbolen und die der NiAl-Ringe mit roten Symbolen markiert. Der Pfeil zeigt die GD an. b) Die Ebenen welche zu den Intensitätsmaxima führen, sind jeweils mit einer Symbolform gekennzeichnet: Rechteck für $\{100\}$ und $\{200\}$, Oval für $\{110\}$ und Dreieck für $\{111\}$.

Wie in Kapitel 4.3 gezeigt, ist die Orientierungsbeziehung in NiAl-10Mo eine Würfel-auf-Würfel-Beziehung. Die Anordnung der Intensitätsmaxima beider Phasen ist gleich, die Orientierungsbeziehung $(100)_{\text{NiAl}} \parallel (100)_{\text{MK}}$ und $\langle 100 \rangle_{\text{NiAl}} \parallel \langle 100 \rangle_{\text{MK}}$ gilt auch nach der gerichteten Erstarrung. Durch die gerichtete Erstarrung erfolgt eine Ausrichtung beider Phasen mit $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur GD. Im Folgenden werden die Beugungsbilder eutektischer Legierungen an der Erstarrungsfront und bei Raumtemperatur in Bezug auf eine entstehende Vorzugsorientierung untersucht.

5.2.1 Entstehung der Vorzugsorientierung

Die Beugungsbilder an der Erstarrungsfront entlang der eutektischen Rinne sind in Abbildung 26 dargestellt. Die Prozessparameter sind für alle Legierungen gleich. Zunächst ist für alle Legierungen zu sehen, dass neben den diffusen Ringen der Schmelze, beide Phasen vorhanden sind. Des Weiteren sind für alle Legierungen inhomogene Intensitätsverteilungen entlang der Ringe zu beobachten. Daraus lässt sich schließen, dass die Legierungen dazu neigen, mit einer Vorzugsorientierung zu kristallisieren.

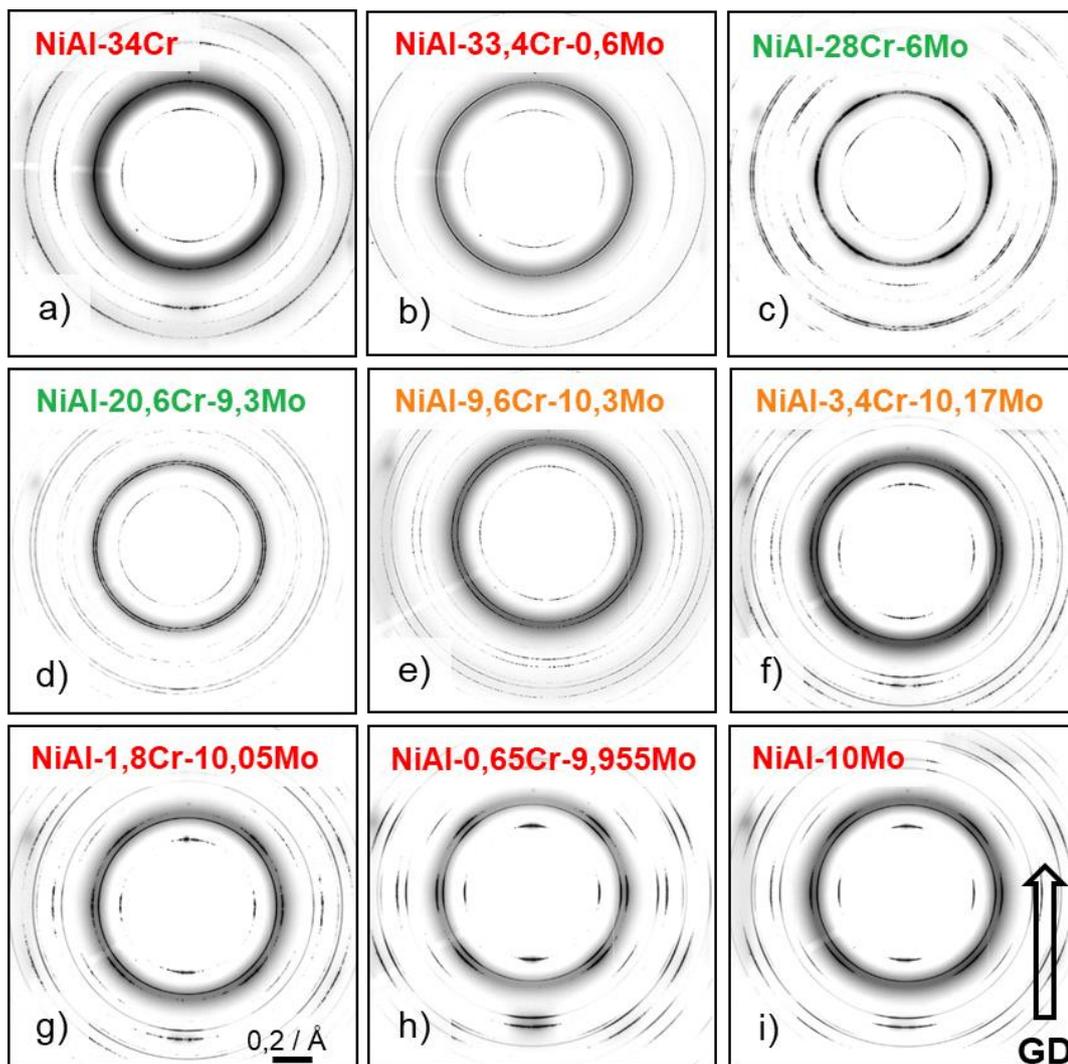


Abbildung 26: Beugungsbilder an der Erstarrungsfront von a) NiAl-34Cr, b) NiAl-33,4Cr-0,6Mo, c) NiAl-28Cr-6Mo, d) NiAl-20,6Cr-9,3Mo, e) NiAl-9,6Cr-10,3Mo, f) NiAl-3,4Cr-10,17Mo, g) NiAl-1,8Cr-10,05Mo, h) NiAl-0,65Cr-9,955Mo und i) NiAl-10Mo. Die Abzugsgeschwindigkeit war in allen Fällen 60 mm/h. Der Pfeil zeigt die GD an.

Die Beugungsbilder in Abbildung 26 (a und b) lassen zunächst auf die gleiche Vorzugsorientierung schließen, nämlich die $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur GD wie für NiAl-10Mo (Abbildung 25a). Im Gegensatz dazu zeigen die Legierungen aus Abbildung 26 (c und d) für beide Phasen eine $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD. Von der $\langle 111 \rangle$ -Richtung als Wachstumsrichtung wurde für NiAl-28Cr-6Mo in Ref. [38,53] ebenfalls berichtet. Für NiAl-20,6Cr-9,3Mo wurde dies in dieser Arbeit erstmalig untersucht und gezeigt. Die Legierungen in Abbildung 26 (e bis h) wurden ebenfalls erstmalig in dieser Arbeit gerichtet erstarrt. Auch hier deuten die Verteilungen der Intensitätsmaxima an der Erstarrungsfront auf dieselbe $\langle 001 \rangle$ -Vorzugsorientierung wie für NiAl-10Mo in Abbildung 26i hin.

Ungeachtet dessen, welche Richtung parallel zur GD ist, ist die Vorzugsorientierung unterschiedlich stark ausgeprägt. Dies zeigt beispielsweise der Vergleich zwischen Abbildung 26 (e und h). Um die Ausprägung zu quantifizieren, wurden die Beugungsbilder in Bezug auf den azimutalen Winkelbereich der $\{200\}$ -Ringe ausgewertet, da dieser nicht mit dem diffusen Ring der Schmelze überlappt. Dabei wurden jeweils die Winkelbereiche um die Intensitätsmaxima händisch ermittelt und in Abbildung 27 dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Winkelbereiche entlang der $\{200\}$ -Ringe für beide Phasen gleich sind. Somit wird deutlich, dass beide Phasen gemeinsam von einer perfekten Ausrichtung parallel zur GD abweichen.

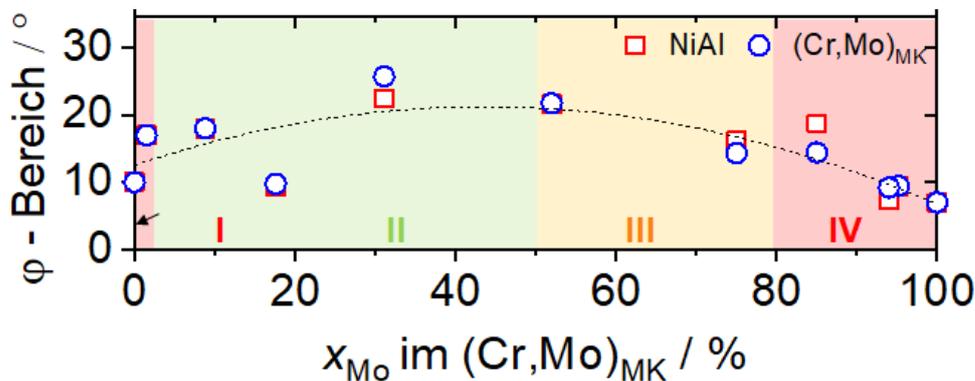


Abbildung 27: Azimutaler Winkelbereich φ der $\{200\}$ -Ringe in Abhängigkeit von x_{Mo} im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$. Rote Rechtecke stehen für NiAl, die blauen Kreise für $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$.

Je kleiner der Winkelbereich ist, desto konzentrierter ist das Intensitätsmaximum und desto geringer ist die Abweichung in Bezug auf eine perfekte Ausrichtung parallel zur GD. Da grundsätzlich eine gleiche Abweichung um $\langle 001 \rangle$ oder $\langle 111 \rangle$ parallel zur GD zu unterschiedlichen $\{200\}$ - φ -Bereichen führen kann, wurden die Abweichungen von 5° und 10° für beide Vorzugsorientierungen verglichen (siehe Anhang, Tabelle 5). Es hat sich gezeigt, dass die gleiche Abweichungen zu einem ähnlichen Unterschied in den φ -Bereichen unabhängig von der Vorzugsorientierung führen. Die Randsysteme weisen kleinere Winkelbereiche auf als die quaternären Legierungen. In Richtung 50 % Mo im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ ist jeweils eine Zunahme der

Charakterisierung von Legierungen im gerichtet erstarrten Zustand

Winkelbereiche zu sehen. Die Vorzugsorientierung an der Erstarrungsfront ist demnach für die Legierungen in der Nähe der Randsysteme stark ausgeprägt und wird in Richtung mittlerer Mo- bzw. Cr-Gehalte schwächer.

Die Beugungsbilder in Abbildung 28 zeigen das Resultat der gerichteten Erstarrung bei Raumtemperatur. Für die Abbildung 28 (b und c sowie f bis i) hat die Abkühlung keine Änderung herbeigeführt. Die Beugungsmaxima wurden stärker, die Intensitätsverteilungen blieben erhalten und sind deutlich sichtbar.

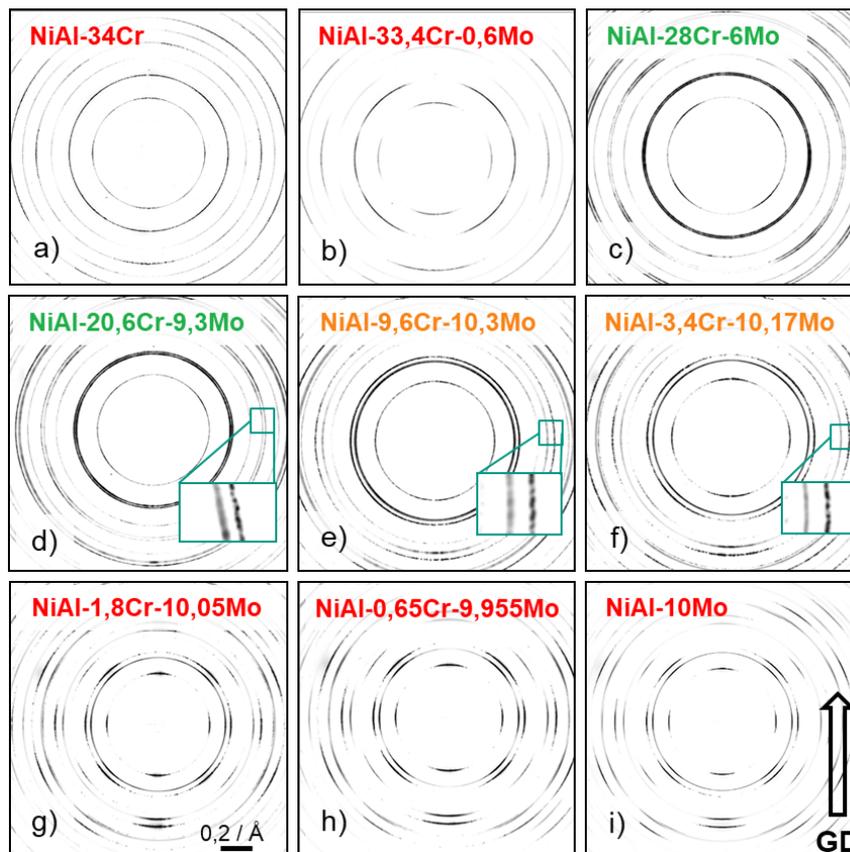


Abbildung 28: Beugungsbilder nach der gerichteten Erstarrung bei Raumtemperatur von a) NiAl-34Cr, b) NiAl-33,6Cr-0,6Mo, c) NiAl-28Cr-6Mo, d) NiAl-20,6Cr-9,3Mo, e) NiAl-9,6Cr-10,3Mo, f) NiAl-3,4Cr-10,17Mo, g) NiAl-1,8Cr-10,05Mo, h) NiAl-0,65Cr-9,955Mo und i) NiAl-10Mo. Die Abzugsgeschwindigkeit war immer 60 mm/h. Der Pfeil zeigt die Lage der GD an. Die Detailaufnahmen in d) bis f) zeigen Ausschnitte der $\{200\}_{\text{NiAl}}$ - und $\{200\}_{\text{Cr,Mo}}$ -Ringe.

In Abbildung 28 (d und e) ist die Intensitätsverteilung entlang der Ringe teilweise gleichmäßig verteilt. Es lassen sich nur noch schwache Intensitätsvariationen entlang der innersten $\{100\}_{\text{NiAl}}$ -Ringe sowie der $\{200\}_{\text{NiAl}}$ - und $\{200\}_{\text{Cr,Mo}}$ -Ringe erahnen. Der Grund für diese Entwicklung ist das größere Erstarrungsintervall dieser Legierungen.

5.2.2 Entmischung während der gerichteten Erstarrung

Durch das im Vergleich zu den randsystemnahen Legierungen, große Erstarrungsintervall von 66 K bei NiAl-9,6Cr-10,3Mo kristallisiert ein Teil trotz gerichteter Erstarrung mit einer regellosen Verteilung (Abbildung 28e). Dies führt auch in NiAl-20,6Cr-9,3Mo und NiAl-3,4Cr-10,17Mo zu den nahezu homogenen Intensitätsverteilungen (vgl. Abbildung 28 (d und f)). Mit dem Erstarrungsintervall gekoppelt äußert sich die Entmischung bei hohen Temperaturen nicht nur in NiAl-9,6Cr-10,3Mo sondern auch in NiAl-20,6Cr-9,3Mo und NiAl-3,4Cr-10,17Mo. Wie in Kapitel 4.4.1 diskutiert, spiegelt sich die Seigerung im Mischkristall in einer Verbreiterung der Beugungsringe wider. In den Detailaufnahmen der Abbildung 28 (d bis f) ist zu sehen, dass die $\{200\}_{\text{NiAl}}$ -Ringe in allen drei Legierungen eine konstante Breite aufweisen, während die Breite der $\{200\}_{\text{Cr,Mo}}$ -Ringe von Abbildung 28 (d nach f) abnimmt. Die Seigerungsbildung, welche unter anderem von den Abkühlbedingungen abhängig ist [68], wurde durch die gerichtete Erstarrung mit $v = 60 \text{ mm/h}$ nicht bei allen Legierungen unterbunden.

Der Seigerungseffekt war in NiAl-9,6Cr-10,3Mo am stärksten ausgeprägt (vgl. Kapitel 4.4.1). Aufgrund der Prozessgegebenheit (vgl. Kapitel 3.5.2) können die Abkühlbedingungen nur durch die Abzugsgeschwindigkeit beeinflusst werden, sodass Experimente bei verschiedenen Abzugsgeschwindigkeiten durchgeführt und dem Gusszustand gegenübergestellt wurden (Abbildung 29a).

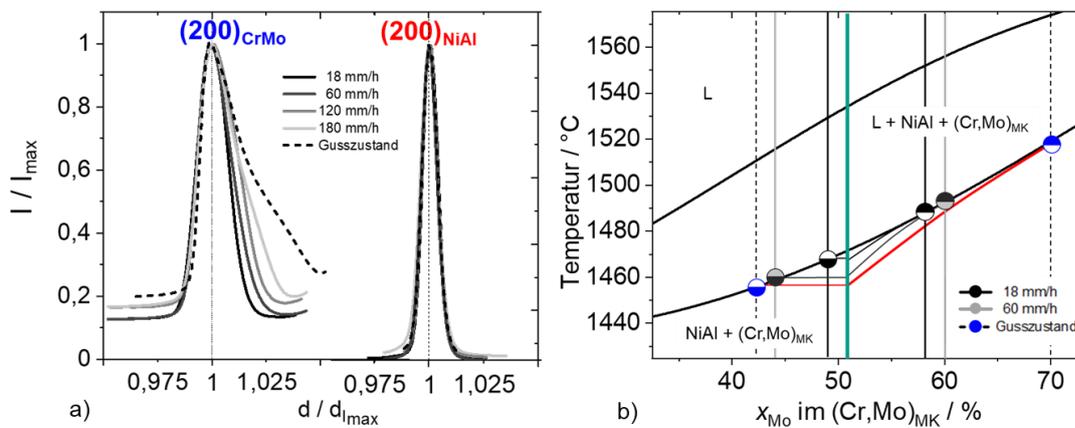


Abbildung 29: a) Normierte Linienprofile der $\{200\}_{\text{Cr,Mo}}$ und $\{200\}_{\text{NiAl}}$ Beugungsmaxima bei verschiedenen Abzugsgeschwindigkeiten für NiAl-9,3Cr-10,3Mo. b) Umwandlungstemperaturen in Abhängigkeit von x_{Mo} im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$. Die vertikalen Linien beziehen sich auf die umgerechneten Zusammensetzungen basierend auf experimentell bestimmten Gitterparametern bei 18 und 60 mm/h sowie im Gusszustand. Die oben, halbgefüllten Symbole und die unten, halbgefüllten Symbole markieren den Mo-reichen $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ bzw. den Cr-reichen $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$.

Die durchgezogenen normierten Linienprofile der $\{200\}_{\text{NiAl}}$ - und $\{200\}_{\text{Cr,Mo}}$ -Beugungsmaxima in Abbildung 29a entsprechen den Ergebnissen nach der gerichteten Erstarrung. Die gestrichelte Linie zeigt den Ausgangszustand (Gusszustand), welcher als rasche Erstarrung betrachtet werden kann. Die NiAl-Linienprofile zeigen, wie erwartet, keine Abhängigkeit von der Abzugsgeschwindigkeit. Das $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ -Linienprofil wird zu kleineren Abzugsgeschwindigkeiten zunehmend symmetrischer. Für $v = 60 \text{ mm/h}$ und $v = 18 \text{ mm/h}$, sowie dem Gusszustand wurden die Gitterparameter einer Cr-reichen und Mo-reichen $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ -Zusammensetzung zugeordnet und in Abbildung 29b dargestellt. Mit kleiner werdender Abzugsgeschwindigkeit nähern sich die Zusammensetzungen der nominellen Zusammensetzung an (grüne Linie in Abbildung 29). Dies zeigt, dass die Seigerungeffekte durch die langsameren Abkühlgeschwindigkeiten schwächer ausgeprägt sind.

5.3 Gitterparameterentwicklung während der gerichteten Erstarrung

5.3.1 Erstarrungsfront

Als eine mögliche Ursache für den Wechsel der Vorzugsorientierung wurde die Gitterfehlpassung δ angenommen. Im folgenden Abschnitt wurde δ aus experimentell ermittelten Gitterparametern gemäß Gleichung (2) berechnet. Aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten und der Löslichkeit der Elemente nahe der Liquidustemperatur weicht die Gitterfehlpassung an der Erstarrungsfront von der bei Raumtemperatur ab [71]. Die Gitterfehlpassung knapp unterhalb der Liquidustemperatur wurde bisher nur abgeschätzt, da Wärmeausdehnungskoeffizienten maximal bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt wurden [71,72,130]. Der Einfluss der Löslichkeit nahe der Liquidustemperatur wurde mittels Abschreckung nach einer Wärmebehandlung bei 50 K unterhalb der Liquidustemperatur angenähert [71]. In Abbildung 30a sind die experimentell ermittelten Gitterparameter an der Erstarrungsfront bei 60 mm/h als Funktion von x_{Mo} im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ dargestellt.

Die roten Symbole stellen den experimentellen Gitterparameter a_{NiAl} dar. Dieser nimmt mit steigendem x_{Mo} im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ leicht ab und erreicht bei 100 \% Mo im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ $a_{\text{NiAl}} = 2,961 \text{ \AA}$. Die rote, durchgezogene Linie markiert den extrapolierten Gitterparameter von reinem NiAl [110] und zeigt, dass eine Zunahme des Gitterparameters mit steigendem x_{Mo} im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ zu erwarten wäre, da die Liquidustemperatur der Legierungen mit x_{Mo} im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ zunimmt (vgl. Abbildung 19b). Die Löslichkeit der Fremdelemente in NiAl nahe der Liquidustemperatur ist in NiAl-Cr deutlich höher als in NiAl-Mo (vgl. Abbildung 5, 8 At.\% Cr in NiAl und $0,1 \text{ At.\% Mo}$ in NiAl nahe der Liquidustemperatur), was die Abnahme des Gitterparameters mit steigendem x_{Mo} im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ erklärt. Es ist damit nachgewiesen, dass eine Extrapolation des Wärmeausdehnungskoeffizienten bis zur Liquidustemperatur nicht anwendbar ist, wie in [71,72] angenommen. Die gelösten Elemente haben zwar kaum einen Einfluss auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten von NiAl [131], ändern jedoch den

Gitterparameter an der Erstarrungsfront aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit erheblich, wie in Abbildung 30 zu sehen ist.

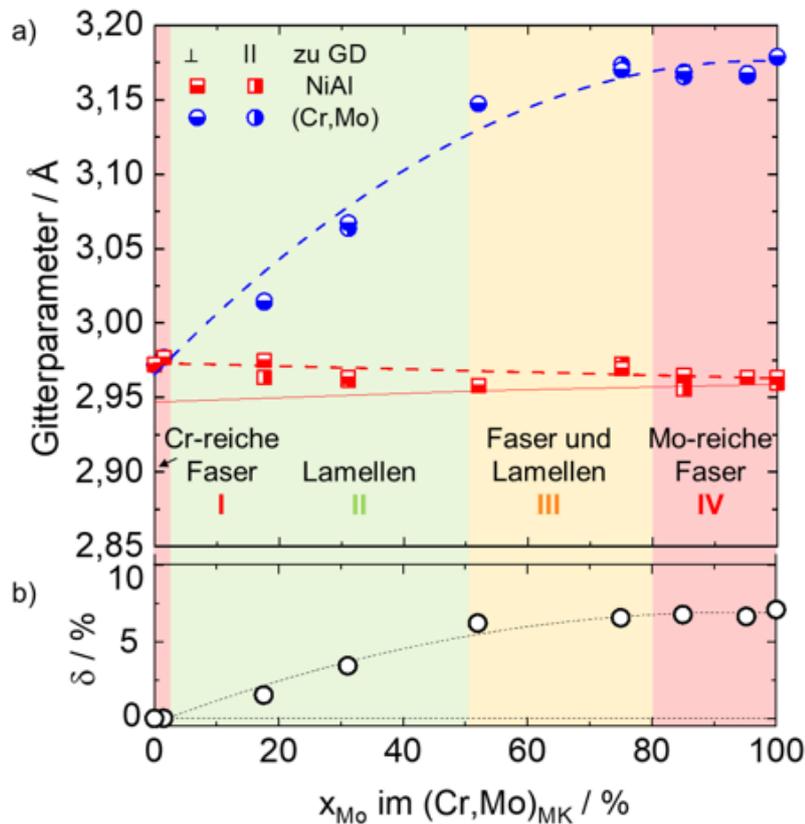


Abbildung 30: a) Gitterparameter an der Erstarrungsfront bei 60 mm/h als Funktion von x_{Mo} im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$. Die roten, unten halbgefüllten Symbole beziehen sich auf den NiAl-Gitterparameter senkrecht zur GD. Die roten, seitlich halbgefüllten Symbole beziehen sich auf den NiAl-Gitterparameter parallel zur GD. Die blauen Symbole beziehen sich auf den Gitterparameter des Mischkristalls. Die Richtungsabhängigkeit ist jeweils wie bei NiAl unterschieden. b) Berechnetes δ an der Erstarrungsfront als Funktion von x_{Mo} im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$. Da an der Erstarrungsfront kein richtungsabhängiger Unterschied zwischen den Gitterparameter ermittelt wurde, ist δ isotrop.

Der Gitterparameter des Mischkristalls $a_{(\text{Cr,Mo})}$ nimmt mit zunehmendem Mo-Gehalt kontinuierlich zu (Abbildung 30a, blaue Symbole). Für die Legierungen zwischen 30 und 85 % Mo im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ konnte ein einzelner homogener Mischkristall nachgewiesen werden. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.4.1, da die Seigerungsprozesse knapp unterhalb der Liquidustemperatur beginnen.

Die blauen Symbole stellen den experimentellen Gitterparameter $a_{(\text{Cr},\text{Mo})}$ des Mischkristalls dar. Die Gitterkonstante von $a_{(\text{Cr},\text{Mo})} = 2,972 \text{ \AA}$ in NiAl-34Cr ist an der Erstarrungsfront ähnlich zu reinem Cr mit $a_{\text{Cr}} = 2,970 \text{ \AA}$ nahe der Liquidustemperatur [132–134]. Die Gitterkonstante von $a_{(\text{Cr},\text{Mo})} = 3,179 \text{ \AA}$ in NiAl-10Mo stimmt an der Erstarrungsfront mit der Gitterkonstanten von reinem Mo $a_{\text{Mo}} = 3,180 \text{ \AA}$ bei einer Temperatur von $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ [135] gut überein. Der Vergleich der Gitterparameter aus den Legierungen mit den Reinelementen zeigt, dass der Mischkristall bei der Erstarrung annähernd spannungsfrei ist. Das isotrope Verhalten der Gitterparameter in Abhängigkeit von x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ an der Erstarrungsfront wird zudem durch die Auswertung der Gitterparameter senkrecht bzw. parallel zur GD verdeutlicht. Die unten halbgefüllten Symbole markieren die Gitterparameter senkrecht zur GD und die seitlich halbgefüllten Symbole parallel zur GD. An der Erstarrungsfront wird kein Unterschied für die beiden Richtungen beobachtet. Zu Beginn der Kristallisation sind die Phasen nicht verzerrt. Aus der Gitterparameterentwicklung beider Phasen in Abbildung 30a lassen sich die entsprechenden Gitterfehlpassungen in Abbildung 30b herleiten. Im Vergleich zu a_{NiAl} ändert sich $a_{(\text{Cr},\text{Mo})}$ bedeutend, wodurch auch in diesem Zustand die Mo-Konzentration ausschlaggebend für δ ist. δ ist zunächst negativ für NiAl-34Cr ($\delta = -0,31 \%$), erreicht den Nulldurchgang bei einer Legierung mit 2 % Mo im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ und nimmt stetig zu bis $\delta = 6,9 \%$ bei NiAl-10Mo. An den Phasengrenzflächen werden die Gitterfehlpassungen mittels Anpassungsversetzungen kompensiert [37,40,67,72,136,137]. Die periodische Anordnung und regelmäßigen Abstände deuten darauf hin, dass diese während der Erstarrung sukzessive gebildet werden [137]. Der Abstand zwischen den Anpassungsversetzungen nimmt zunächst bis zu einer Gitterfehlpassung von Null zu und anschließend kontinuierlich mit steigendem x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ ab. In NiAl-10Mo wurde ein Abstand von 23-24 \AA beobachtet [67,72,136]. Mittels Anwendung der experimentell bestimmten Gitterparameter für NiAl-10Mo an der Erstarrungsfront und bei Raumtemperatur, der beteiligten Kristallstrukturen und der berichteten $\{110\}$ -Ebene als Grenzfläche zwischen Mo_{MK} und NiAl [10,71] wurden atomistische Modelle erstellt (Abbildung 31). Die roten Pfeile in den Modellen geben den Abstand des periodischen Zusammentreffens beider Gitter an. Wird der Abstand berechnet, ergeben sich 22 \AA an der Erstarrungsfront (Abbildung 31a) und 20 \AA bei Raumtemperatur (Abbildung 31b). Die Anzahl der Netzebenen ist auf der NiAl-Seite um Eins höher als auf der Mischkristallseite. Die Abstände sind in guter Relation zu den ermittelten Abständen zwischen den Anpassungsversetzungen aus Ref. [67,72]. Die Tatsache, dass der Abstand an der Erstarrungsfront näher an dem beobachteten Abstand von Ref. [67,72,136] liegt, bestärkt die Aussage, dass die Anpassungsversetzungen sukzessiv während der Erstarrung entstehen [137].

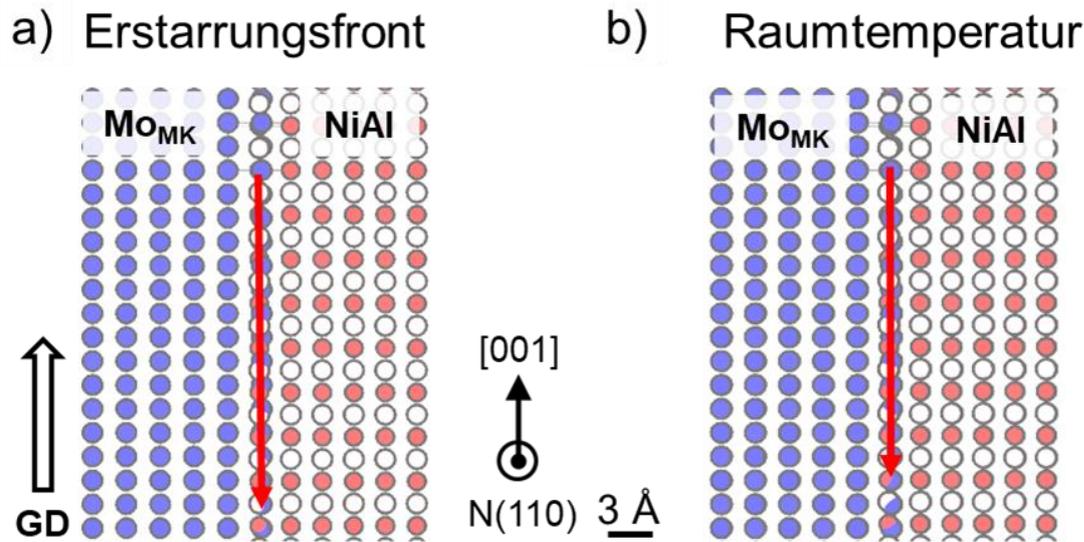


Abbildung 31: Atomistisches Modell basierend auf der ermittelten Orientierungsbeziehung mit $\{110\}$ als Grenzfläche zwischen Mo_{MK} und NiAl. Die roten Pfeile beziehen sich auf den Abstand zwischen übereinstimmenden Bereichen. Die $[001]$ -Richtung ist parallel zur Grenzfläche. Die Gitterparameter a) an der Erstarrungsfront und b) bei Raumtemperatur wurden genutzt.

5.3.2 Gerichtet erstarrter Zustand bei Raumtemperatur

In Abbildung 32a sind die experimentell ermittelten Gitterparameter bei Raumtemperatur und $v = 60$ mm/h als Funktion von x_{Mo} im (Cr,Mo)_{MK} dargestellt. Die Farbgebung und die Symbole entsprechen Abbildung 30. a_{NiAl} ändert sich nicht mit steigendem x_{Mo} im (Cr,Mo)_{MK}, während $a_{(\text{Cr,Mo})}$ mit steigendem x_{Mo} im (Cr,Mo)_{MK} zunimmt. Für die Legierungen mit 31 und 52 % Mo im (Cr,Mo)_{MK} wurden zwei Mischkristalle nachgewiesen, wie bereits anhand der Beugungsbilder zu erwarten war. Wie bereits in Abbildung 30a gezeigt, fand auch bei Raumtemperatur die Auswertung der Gitterparameter senkrecht bzw. parallel zur GD statt. Die Gitterparameter senkrecht bzw. parallel zur GD unterscheiden sich voneinander. Parallel zur GD ist $a_{(\text{Cr,Mo})}$ kleiner als senkrecht zur GD. Für a_{NiAl} wird der entgegengesetzte Trend gefunden. Die Phasen werden aufgrund des unterschiedlichen thermischen Ausdehnungs- bzw. Kontraktionsverhaltens verzerrt. Ref. [29,138] schlugen für NiAl-10Mo vor, dass beim Abkühlen der Mischkristall unter Druck- und die NiAl-Matrix unter Zugspannung steht.

Wie in Abbildung 32a zu sehen, konnte experimentell gezeigt werden, dass eine Anisotropie für Legierungen aus den Bereichen „II“ bis „IV“ tatsächlich auftritt. In Bereich „I“ wurde kein signifikanter Unterschied ermittelt. Dass $a_{(\text{Cr,Mo})}$ auf der Mo-reichen Seite in Bereich „IV“ deutlich stärker von der Anisotropie betroffen ist, ist auf die stark unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten zurückzuführen. Der Unterschied zwischen NiAl und Cr bei

Raumtemperatur beträgt $0,3 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$ [4,132,134,139], während dieser zwischen NiAl und Mo mehr als doppelt so groß ist und $0,8 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$ entspricht [130,135,140,141]. Aufgrund der gerichteten Erstarrung wurden die Grenzflächen senkrecht zur Abzugsrichtung stark reduziert, sodass die Phasengrenzen entlang der Wachstumsrichtung dominieren.

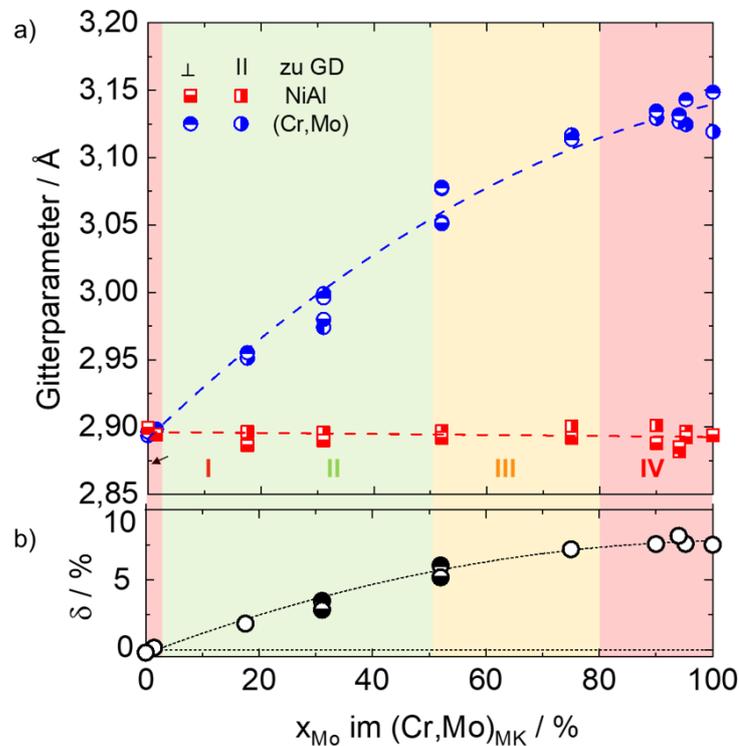


Abbildung 32: a) Gitterparameter bei Raumtemperatur und 60 mm/h als Funktion von x_{Mo} im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$. Die roten unten halbgefüllten Symbole beziehen sich auf den NiAl-Gitterparameter senkrecht zur GD. Die seitlich halbgefüllten Symbole beziehen sich auf den NiAl-Gitterparameter parallel zur GD. Die blauen Symbole beziehen sich auf den Gitterparameter des Mischkristalls, dabei sind sie senkrecht und parallel jeweils wie bei NiAl unterschieden. b) Berechnete δ bei Raumtemperatur als Funktion von x_{Mo} im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$.

In Abbildung 32b wird deswegen nur die Gitterfehlpassung parallel zur GD betrachtet. Die NiAl-34Cr-Legierung weist eine negative Gitterfehlpassung von $\delta = -0,27 \%$ auf. Aus den vorliegenden Messungen ergibt sich der Schnittpunkt der ermittelten Gitterparameter mit der Nulllinie bei der Legierung mit 1,8 % Mo im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$. Dies stimmt mit Ref. [71] überein und ist im Vergleich zum Gusszustand in Kapitel 4.2 höher. Dort wurde die Vermutung aufgestellt, dass die Herstellungsrouten einen Einfluss hat, was nun bestätigt werden konnte.

Mit weiter steigendem x_{Mo} im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ nimmt δ zu. Für NiAl-10Mo wurde $\delta = 7,9 \%$ bestimmt, was niedriger ist als in der Literatur angegeben [10,67,142]. Dies ist womöglich darauf zurück zu führen, dass hier ausschließlich δ parallel zur GD betrachtet wurde.

5.4 Änderung der Vorzugsorientierung mit der Abzugsgeschwindigkeit

5.4.1 Vorzugsorientierungen in NiAl-34Cr

In der Literatur wurde für NiAl-34Cr eine Würfel-auf-Würfel-Beziehung mit einer $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur GD angegeben [9,11,26]. Diese Orientierungsbeziehung wurde bereits in Kapitel 4.3 bestätigt. Im Fall von NiAl-34Cr weichen die Gitterkonstanten der Phasen kaum voneinander ab, sodass die Beugungsringe übereinanderliegen. Daher markieren die blau-roten Symbole in Abbildung 33 die Positionen der Intensitätsmaxima, welche zu beiden Phasen gehören. Diese deuten auf die Ausrichtung beider Phasen mit $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur GD hin. Außer der typischen Intensitätsverteilungen, bedingt durch eine $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur GD (blau-rote Symbole), sind zusätzliche Intensitätsmaxima zu sehen. Diese sind mit den grünen Pfeilen hervorgehoben.

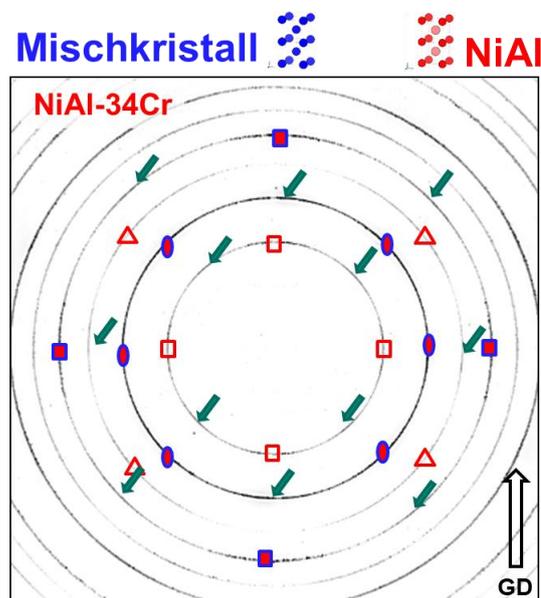


Abbildung 33: NiAl-34Cr Beugungsbild bei Raumtemperatur. Die Intensitätsmaxima auf den Mischkristall- und NiAl-Ringen sind mit blau-roten Symbole gekennzeichnet. Rote Symbole markieren ausschließlich NiAl-Ringe. Die Ebenen die zu den Intensitätsmaxima führen, sind jeweils mit einer Symbolform gekennzeichnet: Rechteck für $\{100\}$ und $\{200\}$, Oval für $\{110\}$ und Dreieck für $\{111\}$. Die grünen Pfeile heben die nicht zugeordneten Intensitätsmaxima hervor.

Folgende Fragen sind daher zu klären:

- Um welche weitere Texturkomponente handelt es sich in NiAl-34Cr?
- Treten in weiteren Legierungen entlang der eutektischen Rinne mehrere Texturkomponenten auf?

Frommeyer et al. [8] berichteten von einer starken $\langle 001 \rangle$ -Vorzugsorientierung und einer zusätzlichen weiteren $\langle 111 \rangle$ -Fasertexturkomponente für den Cr_{MK} . Dies wurde weder detailliert beschrieben noch weiter diskutiert. In Abbildung 34a ist die Intensitätsverteilung entlang des azimutalen Winkels φ für den $\{110\}$ -Ring aus Abbildung 33 bei $v = 60 \text{ mm/h}$ und weiteren Abzugsgeschwindigkeiten dargestellt. Die experimentell ermittelten Intensitäten um die Debye-Scherrer-Ringe entsprechen der Farbskala. Die rot und blau gestrichelten Linien markieren die Positionen der Intensitätsmaxima für eine perfekte $\langle 001 \rangle$ - bzw. $\langle 111 \rangle$ -Orientierung. Erstere wurde wie oben erwähnt für NiAl-34Cr in der Literatur überwiegend berichtet [11,26,71]. Die zweite wurde einmalig von Ref. [8] für NiAl-34Cr erwähnt.

Eine Änderung der Positionen der Intensitätsmaxima wurde sowohl bei niedrigeren als auch bei höheren Abzugsgeschwindigkeiten beobachtet (Abbildung 34a). Bei $v = 90 \text{ mm/h}$ und 120 mm/h liegen die experimentell ermittelten Intensitätsmaxima an den Positionen, welche durch die rote Linie hervorgehoben sind. Die gute Übereinstimmung mit den theoretischen Positionen lässt die Schlussfolgerung zu, dass die $\langle 001 \rangle$ -Richtung die einzige vorliegende Vorzugsorientierung ist (Abbildung 34a). Für $v = 60 \text{ mm/h}$ und 150 mm/h ist die $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur GD dominant. Eine leichte Abweichung von der perfekten Position ist auf eine schwache Fehlorientierung zurückzuführen. Weitere Intensitätsmaxima sind bei 0° und 180° zu finden. Diese können weder einer $\langle 001 \rangle$ - noch einer $\langle 111 \rangle$ -Orientierung zugeordnet werden (markiert mit weißen Pfeilen in Abbildung 34a). Weitere Intensitätsmaxima wurden bei $v = 180 \text{ mm/h}$ beobachtet und mit Pfeilen hervorgehoben. Diese unerwarteten Intensitätsmaxima werden zu einem späteren Zeitpunkt weiter analysiert.

Für die niedrigste Abzugsgeschwindigkeit von 18 mm/h konnte eine Zuordnung der $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD stattfinden (Übereinstimmung der Maxima mit der blauen Markierung). Diese Abzugsgeschwindigkeit ist ähnlich zu 10 und 25 mm/h aus Ref. [8], bei der die gemischte Vorzugsorientierung aus $\langle 001 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ berichtet wurde. Dies verdeutlicht den Einfluss der Abzugsgeschwindigkeit, spricht jedoch dafür, dass herstellungsbedingte Parameter wie z. B. der Temperaturgradient zusätzlich einen Einfluss auf den Abzugsgeschwindigkeitsbereich haben, in welchem der Vorzugsorientierungswechsel stattfindet.

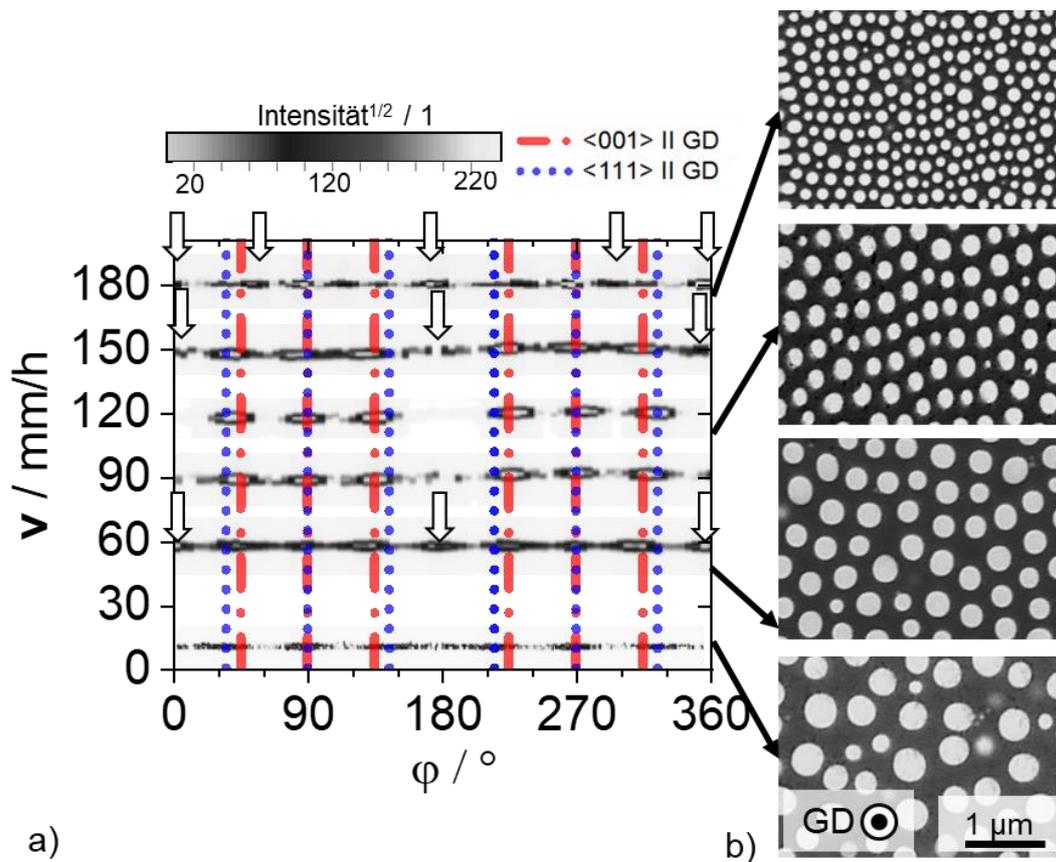


Abbildung 34: a) Intensitätsmaxima und Positionen entlang des azimutalen Winkels φ für verschiedene Abzugsgeschwindigkeiten in NiAl-34Cr. Mit gestrichelten Linien sind die perfekten Positionen der Intensitätsmaxima entlang des $\{110\}$ -Ringes für eine $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD markiert. Die Pfeile markieren Intensitätsmaxima, welche noch zugeordnet werden müssen. b) REM-BSE-Aufnahmen von NiAl-34Cr senkrecht zur GD, die helle und die dunkle Phase entsprechen dem Cr_{Mk} bzw. der NiAl-Matrix. Von unten nach oben entsprechen die Aufnahmen den Abzugsgeschwindigkeiten 18 mm/h, 60 mm/h, 120 mm/h und 180 mm/h. Es gilt dieselbe Vergrößerung für alle Aufnahmen.

In Abbildung 34b sind REM-BSE-Aufnahmen bei verschiedenen Abzugsgeschwindigkeiten dargestellt. Mit steigender Abzugsgeschwindigkeit wird das Gefüge feiner und der Durchmesser der Cr_{Mk} -Faser sowie die Abstände zueinander nehmen ab. Dies steht im Einklang mit der Literatur [21]. Die faserförmige Morphologie bleibt, obwohl sich die Vorzugsorientierung von der untersten zur dritten Aufnahme von einer $\langle 111 \rangle$ - zu einer $\langle 001 \rangle$ -Vorzugsorientierung ändert.

Wie in Kapitel 4.3 gezeigt, ist die Orientierungsbeziehung in NiAl-34Cr eine Würfel-auf-Würfel-Beziehung. Durch die gerichtete Erstarrung erfolgt die Ausrichtung beider Phasen mit unterschiedlicher Richtung parallel zur GD. Mit diesen Experimenten wurde gezeigt, dass die Änderung der Vorzugsorientierung nicht zwingend einen Wechsel der Morphologie verursacht. Um welche weitere Komponente es sich bei den übrigen Abzugsgeschwindigkeiten handelt, wird in Abbildung 35 analysiert. In Abbildung 35a wurden zunächst aus den {110}-Ringen in Abbildung 34a sogenannte *rocking-curves* abgeleitet, um in Abhängigkeit des azimutalen Winkels φ eine Information sowohl über die Fehlorientierung bezüglich einer möglichen perfekten Orientierung als auch der Intensität zu erhalten. Zu den bereits betrachteten $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtungen parallel zur GD wurden die Positionen einer perfekten $\langle 110 \rangle$ -Richtung parallel zur GD in Grün hinzugefügt.

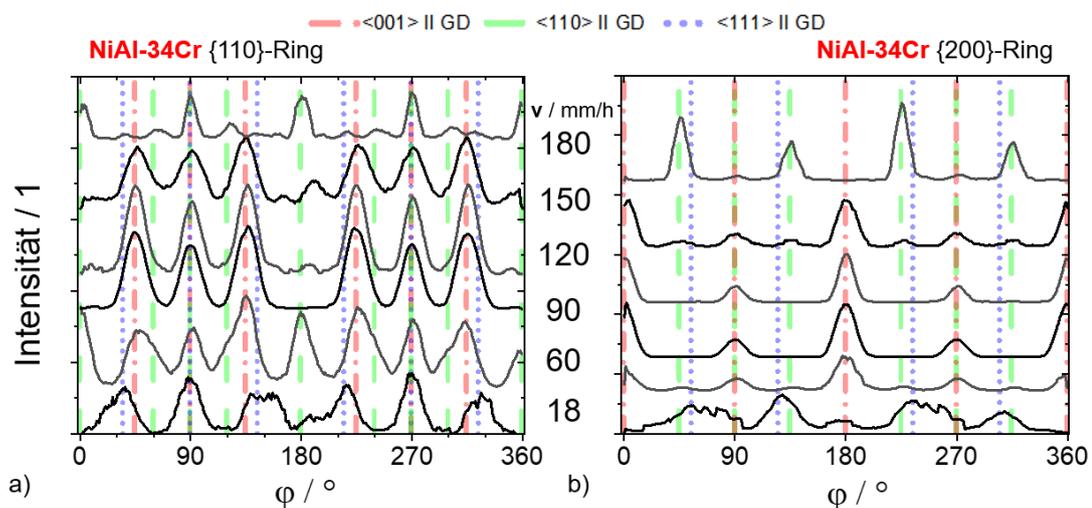


Abbildung 35: Abgeleitete *rocking-curves* der a) {110}-Ringe und b) {200}-Ringe bei verschiedenen Geschwindigkeiten. Mit gestrichelten Linien sind die idealen Positionen der Intensitätsmaxima entlang der Ringe für eine $\langle 001 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD markiert.

Wie in Abbildung 35a zu sehen, kommt es zu einer Überlagerung der Intensitätsmaxima. Die Positionen bei 90° und 270° gelten sogar für alle drei Orientierungen, sodass zusätzlich die *rocking-curves* der {200}-Ringe aus den Beugungsbildern abgeleitet wurden. Die experimentellen Kurven und die Linien, die die Positionen der Intensitätsmaxima für eine perfekte $\langle 001 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD markieren, sind in Abbildung 35b dargestellt. Für 18 mm/h, 90 mm/h und 120 mm/h bestätigt Abbildung 35b die Zuordnung einer $\langle 111 \rangle$ - bzw. $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur GD. Die *rocking-curves* für 60 und 150 mm/h zeigen eine dominante $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur GD. Die weiteren Positionen der Intensitätsmaxima sprechen für eine $\langle 110 \rangle$ -Komponente parallel zur GD. Bei 180 mm/h ist die $\langle 110 \rangle$ -Richtung dominant, jedoch sind diskrete Maxima vorhanden, welche einer $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel

zur GD zugeordnet werden können. Zusammenfassend gilt, dass bei langsamen Abzugsgeschwindigkeiten eine $\langle 111 \rangle$ -Vorzugsorientierung und bei mittleren Abzugsgeschwindigkeiten eine $\langle 001 \rangle$ -Vorzugsorientierung vorliegt. 60 mm/h stellt einen Wechsel von einer präferierten $\langle 111 \rangle$ -Vorzugsorientierung zu $\langle 001 \rangle$ über $\langle 110 \rangle$ dar. Es wäre demnach zu erwarten, dass nachdem bei 180 mm/h eine gemischte $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Vorzugsorientierung gefunden wurde, bei noch höheren Abzugsgeschwindigkeiten eine reine $\langle 111 \rangle$ -Vorzugsorientierung vorliegt. Dies wurde mittels einer übereutektischen NiAl-35Cr-Legierung bei 300 mm/h gegengeprüft. Die Ergebnisse deuten jedoch weiterhin auf eine gemischte $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Vorzugsorientierung hin, was höchstwahrscheinlich auch für NiAl-34Cr angenommen werden kann. Die gleiche Intensitätsvariation wurde sowohl für den $\{200\}_{\text{NiAl/Cr}}$ - als auch für den Überstruktur $\{100\}_{\text{NiAl}}$ -Ring gefunden. Somit sind beide Phasen gleichermaßen von der Änderung der Vorzugsorientierung betroffen, anders als in Ref. [8] berichtet.

Aus der Literatur ist für das NiAl-Cr-Mo-System bekannt, dass sich durch Zugabe von Mo zu NiAl-34Cr die Vorzugsorientierung von $\langle 001 \rangle$ abrupt zu $\langle 111 \rangle$ ändert [9,11,57,71]. Die Änderung der Vorzugsorientierung wurde in Korrelation zu der Änderung der Morphologie und der Gitterfehlpassung gesetzt. Wie zuvor in Abbildung 34b gezeigt, ändert sich die Morphologie in NiAl-34Cr nicht und dennoch findet ein Wechsel der Vorzugsorientierungen statt. Die Gitterfehlpassung als Funktion von x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ bei 60 mm/h wurde in Kapitel 5.3 erläutert. Eine erweiterte Betrachtung von δ in Abhängigkeit von verschiedener Abzugsgeschwindigkeiten in NiAl-34Cr wird in Kapitel 5.4.1.1 diskutiert.

Die Phasengrenzflächenenergie, bedingt durch die Zusammensetzung, wurde ebenfalls als Ursache genannt. Diese ändert sich aufgrund der Mo Zugabe, wodurch möglicherweise eine andere Richtung bevorzugt wird [71,72]. Eine Änderung der Phasengrenzflächenenergie aufgrund weiterer Legierungselemente kann hier als Faktor ausgeschlossen werden, da nur NiAl-34Cr betrachtet wird. Anders als in Ref. [11,71], fand der Wechsel der Vorzugsorientierung jedoch nicht schlagartig statt, sodass eine Änderung der Phasengrenzflächenenergie bedingt durch Legierungselemente womöglich einen abrupten Vorzugsorientierungswechsel hervorruft. Um dies zu überprüfen, wurde die NiAl-33,4Cr-0,6Mo-Legierung mit 18 mm/h, 60 mm/h und 180 mm/h gerichtet erstarrt. Die entsprechenden *rocking-curves* der $\{200\}$ -Ringe sind in Abbildung 36a dargestellt. Äquivalent zu NiAl-34Cr wurde für 18 mm/h die $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD gefunden. Ab 60 mm/h liegt eine $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur GD vor. Diese ist zu höheren Abzugsgeschwindigkeiten schwächer ausgeprägt, die Positionen der Intensitätsmaxima ändern sich jedoch nicht weiter. Bei den untersuchten Abzugsgeschwindigkeiten führt die Zugabe von 0,6 At.% Mo zu NiAl-34Cr zu der eindeutigen Bestimmung einer Vorzugsorientierung. Der Wechsel von $\langle 111 \rangle$ - zu $\langle 001 \rangle$ -Vorzugsorientierung in Abhängigkeit von der Abzugsgeschwindigkeit findet im Vergleich zu NiAl-34Cr abrupt statt. Der Abzugsgeschwindigkeitsbereich in welchem die $\langle 001 \rangle$ -Vorzugsorientierung stabil wächst, ist größer.

In Abbildung 36b sind BSE-Aufnahmen von NiAl-33,4Cr-0,6Mo parallel und senkrecht zur GD dargestellt. Eine faserförmige Morphologie wurde für alle Abzugsgeschwindigkeiten und

beide Vorzugsorientierungen gefunden. Wie bei NiAl-34Cr verursacht der Vorzugsorientierungswechsel keine Änderung der Morphologie.

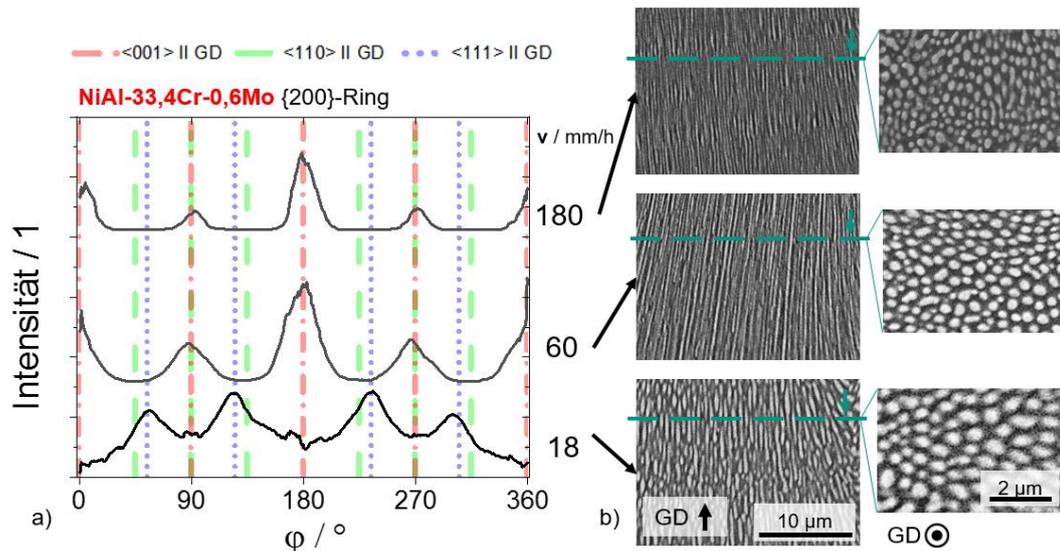


Abbildung 36: a) Abgeleitete *rocking-curves* der {200}-Ringe von NiAl-33,4Cr-0,6Mo bei 18 mm/h, 60 mm/h und 180 mm/h. Mit gestrichelten Linien sind die idealen Positionen der Intensitätsmaxima entlang der Ringe für eine $\langle 001 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD markiert. b) REM-BSE-Aufnahmen von NiAl-33,4Cr-0,6Mo parallel und senkrecht zur GD, die helle und die dunkle Phase entsprechen dem $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ bzw. der NiAl-Matrix. Die Pfeile ordnen die Aufnahmen von unten nach oben den Abzugsgeschwindigkeit 18 mm/h, 60 mm/h und 180 mm/h zu. Es gilt dieselbe Vergrößerung für die jeweilige Richtung.

5.4.1.1 Gitterfehlpassung von NiAl-34Cr in Abhängigkeit von der Abzugsgeschwindigkeit

In Abbildung 37 ist die Gitterfehlpassung von NiAl-34Cr in Abhängigkeit von der Abzugsgeschwindigkeit bei der gerichteten Erstarrung dargestellt. Die roten und schwarzen Symbole entsprechen dem δ an der Erstarrungsfront bzw. bei Raumtemperatur. Für alle Abzugsgeschwindigkeiten wurden negative δ -Werte bei Raumtemperatur gefunden. δ an der Erstarrungsfront ist für $v = 18$ und 180 mm/h positiv und für alle weiteren Abzugsgeschwindigkeiten negativ. Mit den Abzugsgeschwindigkeiten verbunden sind die Abkühlbedingungen, welche eine Auswirkung auf die Gitterfehlpassungen an der Erstarrungsfront haben. Die entstehende Vorzugsorientierung hängt stark von dieser ab. Für positive δ -Werte wurde die Neigung zu einer $\langle 111 \rangle$ - oder $\langle 110 \rangle + \langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD beobachtet, während negative Werte von δ zu einer $\langle 001 \rangle$ - oder $\langle 001 \rangle + \langle 110 \rangle$ -Richtung parallel zur GD führen.

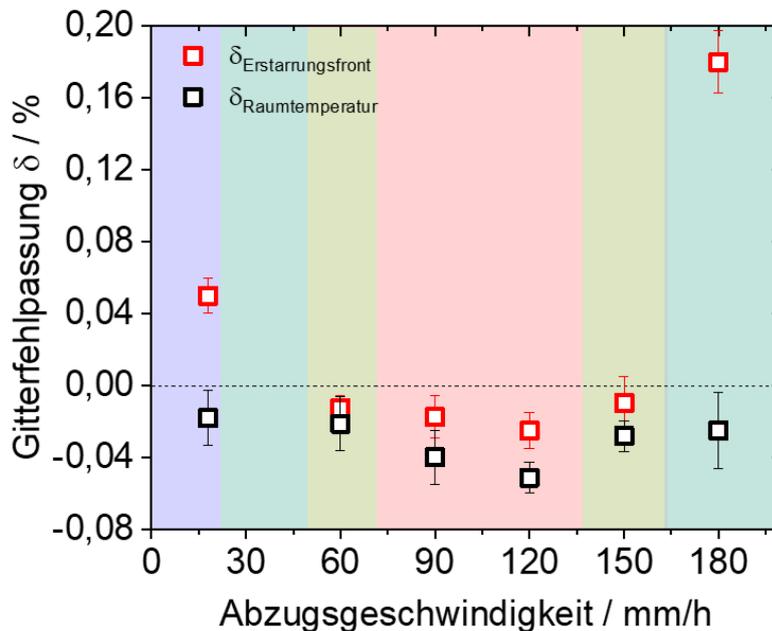


Abbildung 37: Gitterfehlpassung in Abhängigkeit von den Abzugsgeschwindigkeiten. Die roten und schwarzen Symbole entsprechen δ an der Erstarrungsfront bzw. bei Raumtemperatur. Die Farbgebung der Bereiche entspricht den ermittelten Vorzugsorientierungen aus Abbildung 35: Rot $\langle 001 \rangle$, Blau $\langle 111 \rangle$ und Grün $\langle 011 \rangle$. Daraus ergeben sich für die gemischten Komponenten Gelb für $\langle 001 \rangle + \langle 110 \rangle$ und Türkis für $\langle 110 \rangle + \langle 111 \rangle$.

Die Untersuchung von δ in Abhängigkeit von Abzugsgeschwindigkeiten wurde ebenfalls für NiAl-33,4Cr-0,6Mo durchgeführt. Dabei wurde die gleiche Tendenz beobachtet. Positives δ an der Erstarrungsfront führt zu einer $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD und negatives zu einer $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur GD. δ hat Einfluss auf die Vorzugsorientierung für Legierungen in Bereich „I“. Wenn δ für Cr-reiche Legierungen unabhängig von den Erstarrungsparametern an der Erstarrungsfront positiv ist, bleibt die präferierte $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD. Es findet kein Wechsel der Vorzugsorientierung statt. Dies tritt erst ab einem Gehalt größer als 2 % Mo im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ für alle Abzugsgeschwindigkeiten ein und erklärt, weshalb in Legierungen aus Bereich „II“ nur die $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD beobachtet wurde (siehe Beugungsbilder an der Erstarrungsfront in Abbildung 26 (c und d)).

Anhand dieser Schlussfolgerungen ergibt sich die Frage, wieso Legierungen in Bereich „II“ nicht ebenfalls eine faserförmige Morphologie aufweisen, wenn die Vorzugsorientierung keinen Morphologiewechsel verursacht. Dies wird nachfolgend erörtert.

5.4.2 Orientierungsbeziehung in Bereich „II“

Während der In-situ-Untersuchungen entstanden für $\langle 111 \rangle$ -vorzugsorientiertes NiAl-34Cr und NiAl-33,4Cr-0,6Mo ähnliche Debye-Scherrer-Beugungsmuster wie für NiAl-31Cr-3Mo, NiAl-28Cr-6Mo und NiAl-20,6Cr-9,3Mo (vgl. Abbildung 38 (a und b)). Aufgrund dessen wurde zunächst in Übereinstimmung mit der Literatur für die Legierungen in Bereich „II“ eine Würfel-auf-Würfel-Beziehung erwartet [37–39,53,57,65,71,136]. Die Würfel-auf-Würfel-Orientierungsbeziehung wird als Typ 1 definiert. In Abbildung 38c ist eine atomistische Darstellung der Würfel-auf-Würfel-Beziehung mit einer $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD abgebildet. Die zweite Orientierungsbeziehung aus Kapitel 4.3, ebenfalls mit $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD zeigt Abbildung 38d. Diese kann mit einer 60° -Rotation um $\langle 111 \rangle$ beschreiben werden und wird im weiteren Verlauf Typ 2 genannt.

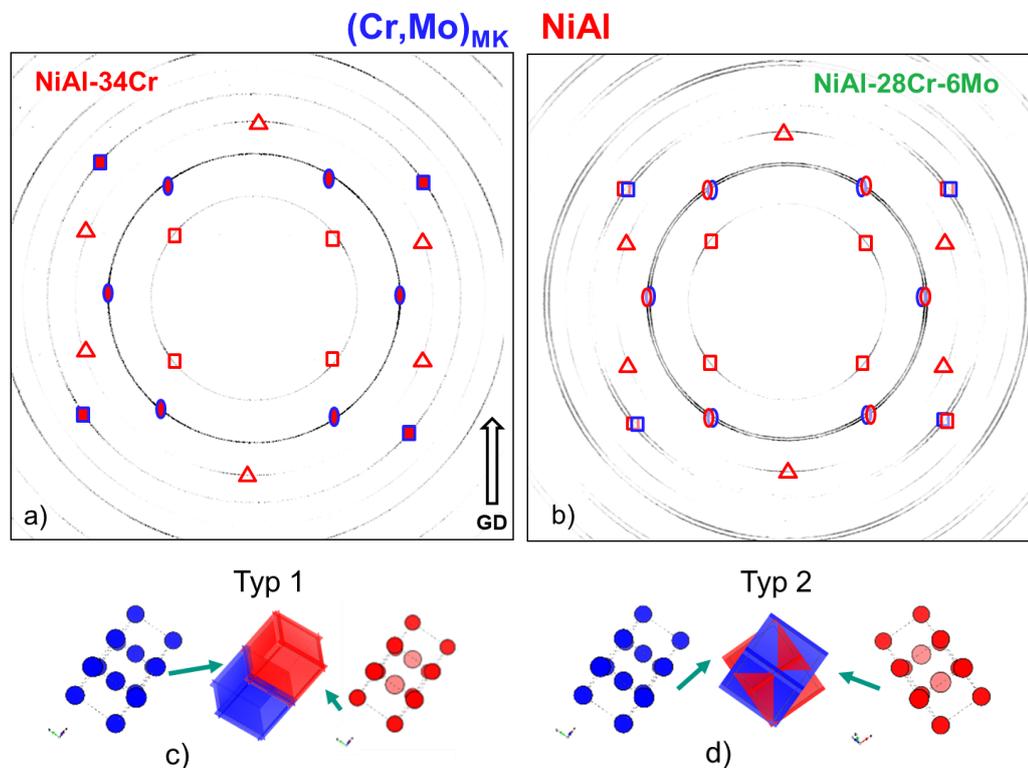


Abbildung 38: Beugungsbilder bei Raumtemperatur für a) NiAl-34Cr bei 18 mm/h und b) NiAl-28Cr-6Mo bei 60 mm/h. Die Intensitätsmaxima der Mischkristall- und NiAl-Ringe sind mit blau-roten Symbolen und die der NiAl-Ringe mit roten Symbolen markiert. Die Ebenen die zu den Intensitätsmaxima führen, sind jeweils mit einer Symbolform gekennzeichnet: Rechteck für $\{100\}$ und $\{200\}$, Oval für $\{110\}$ und Dreieck für $\{111\}$. c) Darstellung der Orientierungsbeziehung Typ 1 mit $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD. d) Darstellung der Orientierungsbeziehung Typ 2 und $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD.

Aufgrund der prozessbedingten Symmetrie des Versuchsaufbaus, die mit einer Drehung um die Stabachse beschrieben werden kann, erzeugen beide Orientierungsbeziehungen das gleiche Beugungsmuster. Welche Richtung parallel zur GD ist, kann hier bestimmt werden, jedoch nicht die Orientierungsbeziehung selbst. Um die vorliegende Orientierungsbeziehung zu bestimmen, wurden EBSD-Untersuchungen durchgeführt. Die Orientierungskarten aus Abbildung 39 zeigen aufgrund gleicher blauer Einfärbung, dass beide Legierungen eine $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD aufweisen. Dies ist zunächst ein starker Indikator für eine Würfel-auf-Würfel-Beziehung, was der zuvor erwähnten Vorzugsorientierung entspricht. Tabelle 4 fasst die hier untersuchten Legierungen mit den jeweiligen Fehlorientierungen zusammen. Mit einer Fehlorientierung von $(0,45 \pm 0,17)^\circ$ gegenüber der Würfel-auf-Würfel-Beziehung, entspricht die linke Kolonie in Abbildung 39b Typ 1. Für die rechte Kolonie wurde Typ 2 beobachtet, dessen Orientierungsbeziehung mit einer Abweichung von $(59,8 \pm 0,2)^\circ$ gegenüber einer 60° -Rotation um $\langle 111 \rangle$ beschrieben werden kann.

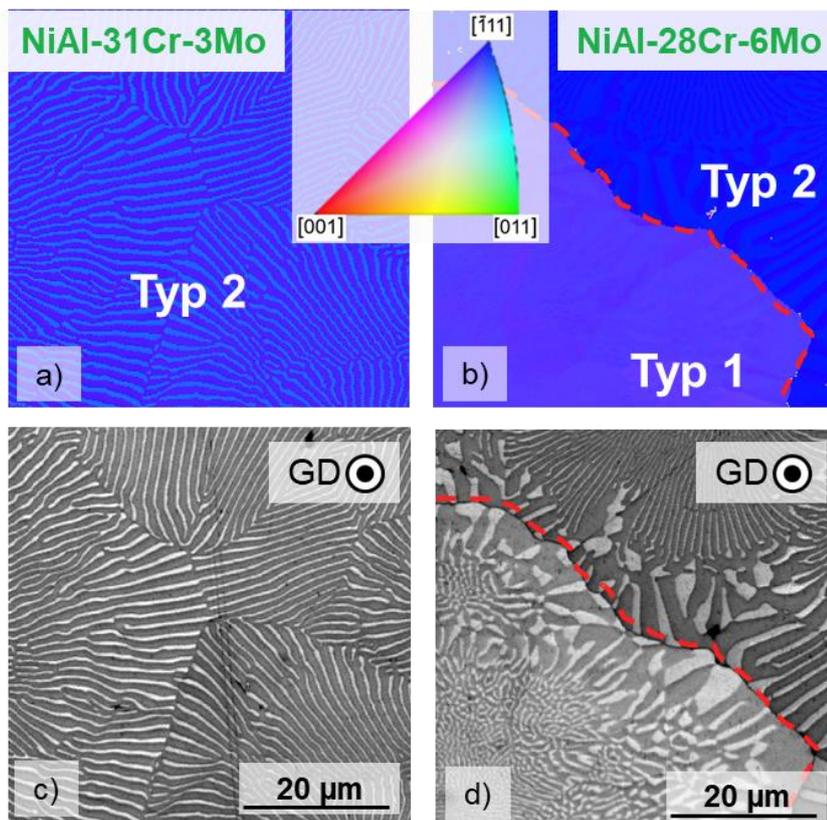


Abbildung 39: EBSD Orientierungskarten von a) NiAl-31Cr-3Mo und b) NiAl-28Cr-6Mo gemäß der inversen Polfigur der GD. Das Standarddreieck umschließt $[001]$, $[011]$ und $[\bar{1}11]$. c) Beugungsmusterqualitätskarte entsprechend des Gefügeausschnitts aus a). d) Bildqualitätskarte entsprechend des Gefügeausschnitts aus b). Die rote Linie markiert die Grenze zwischen den beiden Kolonietypen. Die Blickrichtung entspricht der GD.

Die Vermutung aus Kapitel 4.3, dass die Orientierungsbeziehung für die Morphologie entscheidend ist, kann nun bestätigt werden. Das Gefüge von NiAl-31Cr-3Mo (Abbildung 39c) war voll lamellar und erklärt weswegen allein die Orientierungsbeziehung Typ 2 beobachtet wurde. In Abbildung 39d ist das Gefüge von NiAl-28Cr-6Mo dargestellt. Gelegentlich wurden dort zwei Kolonietypen beobachtet. Die Neigung zu einer faserförmigen Morphologie wurde in Kolonietyp 1 gefunden und zu einer lamellaren Morphologie in Kolonietyp 2.

Tabelle 4: Zusammenfassung der mittels EBSD bestimmten Fehlorientierung. In beiden Fällen ist die $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD.

Legierung	Kolonietyp 1	Kolonietyp 2
NiAl-31Cr-3Mo	--	$(59,9 \pm 0,2)^\circ$ um $\langle 111 \rangle$
NiAl-28Cr-6Mo	$(0,45 \pm 0,2)^\circ$ um zufällige Achse	$(59,8 \pm 0,2)^\circ$ um $\langle 111 \rangle$

In Bereich „II“ wechselt die dominante Orientierungsbeziehung zu Typ 2. Die Tatsache, dass eine oder zwei Orientierungsbeziehungen im Gefüge vorliegen können, deutet darauf hin, dass bei der gerichteten Erstarrung das Wachstum einer begünstigten Orientierungsbeziehung und die Eliminierung der anderen Orientierungsbeziehung konkurrierende Mechanismen sind [143].

Misra et al. [74] berichteten von zwei Orientierungsbeziehungen, allerdings in Hf und Si gedoptem NiAl-31Cr-3Mo. Andere Autoren [38,39,65] postulierten weiterhin die alleinige Würfel-auf-Würfel-Beziehung im NiAl-Cr-Mo-System. Als Charakterisierungsmethode wurde meistens die Transmissionselektronenmikroskopie gewählt, welche jedoch einschränkend nur lokale Informationen gewährt. Die Wahrscheinlichkeit ist hoch, dass nur vereinzelte Gefügeausschnitte mit den jeweiligen Kolonietypen untersucht wurden und somit ein Teil der Informationen nicht entdeckt werden konnte.

5.4.3 Änderung der Vorzugsorientierungen in Bereich „III“ und „IV“

Aus Kapitel 4.3 ist bekannt, dass NiAl-9,6Cr-10,3Mo ebenfalls zwei Kolonietypen und eine gemischte Morphologie im Gusszustand aufweist. Das Ergebnis der gerichteten Erstarrung zeigt Abbildung 40a mittels der *rocking-curves*. Die $\{200\}_{\text{NiAl}}$ -Ringe entsprechen den durchgezogenen Linien und die $\{200\}_{(\text{Cr},\text{Mo})}$ -Ringe den gestrichelten Linien. Bei $v = 18$ mm/h und 60 mm/h ist zu sehen, dass die Positionen der Intensitätsmaxima für NiAl und $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ gleich sind. Eine schwache $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur GD ist für beide Phasen nachweisbar. In Abbildung 40b sind REM-BSE-Aufnahmen von NiAl-9,6Cr-10,3Mo parallel und senkrecht zur GD dargestellt. Für 18 mm/h und 60 mm/h konnten im Gefüge vereinzelt ausgerichtete Bereiche gefunden werden. Sobald ein ausgerichtetes Gefüge beobachtet wurde, bestand dies aus faserförmigem $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ in einer NiAl-Matrix (Abbildung 40b).

Aus dem vorangegangenen Kapitel 5.4.2 ging hervor, dass die Typ 1-Orientierungsbeziehung zu einer faserförmigen Morphologie führt. Die hier diskutierten *rocking-curves* und das untersuchte Gefüge unterstützen dieses Ergebnis. Kombiniert mit dem Wissen aus Kapitel 4.3, deutet dies darauf hin, dass bei 18 mm/h und 60 mm/h eine Keimauswahl stattgefunden hat. Keime mit einer Würfel-auf-Würfel-Beziehung sind bei diesen Abzugsgeschwindigkeiten dominant. Diese wachsen mit einer schwachen $\langle 001 \rangle$ -Vorzugsorientierung und führen dadurch zu einem Wechsel der Vorzugsorientierung in Bezug auf die GD.

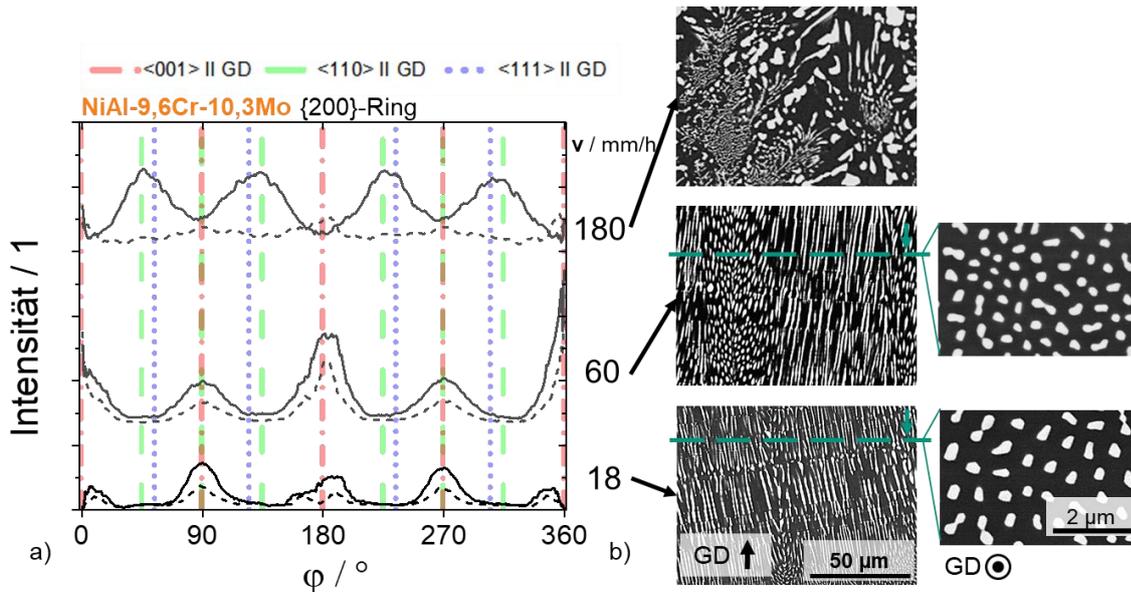


Abbildung 40: a) Abgeleitete *rocking-curves* der $\{200\}$ -Ringe von NiAl-9,6Cr-10,3Mo bei 18, 60 und 180 mm/h. Mit gestrichelten Linien sind die idealen Positionen der Intensitätsmaxima entlang der Ringe für eine $\langle 001 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD markiert. b) REM-BSE-Aufnahmen von NiAl-9,6Cr-10,3Mo parallel und senkrecht zur GD, die helle und die dunkle Phase entsprechen dem $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ bzw. der NiAl-Matrix. Von unten nach oben entsprechen die Aufnahmen der Abzugsgeschwindigkeit von 18 mm/h, 60 mm/h und 180 mm/h. Es gilt dieselbe Vergrößerung für die jeweilige Richtung.

Die *rocking-curve* bei 180 mm/h ist ebenfalls in Abbildung 40a dargestellt. Der $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ weist keine Vorzugsorientierung auf, die NiAl-Matrix zeigt schwache Maxima an den Positionen für eine $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD. Das entsprechende Gefüge bei 180 mm/h ist im obersten Bild der Abbildung 40b zu sehen und spiegelt die *rocking-curve* wider. Aufgrund der hohen Abzugsgeschwindigkeit und des großen Erstarrungsintervalls ist das Gefüge nicht ausgerichtet. Dass ausschließlich NiAl eine ausgeprägte Vorzugsorientierung aufweist, die Zweitphase jedoch nicht, wurde auch in anderen NiAl-Legierungen beobachtet [57,144]. Dies zeigt,

das, obwohl keine offensichtliche Ausrichtung des Gefüges vorliegt, die NiAl-Matrix unabhängig von der Zweitphase mit einer Vorzugsorientierung wachsen kann. Die schwache Intensitätsverteilung der NiAl-Matrix mit einer $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD deutet auf Kolonien des Typs 2 im Gefüge hin.

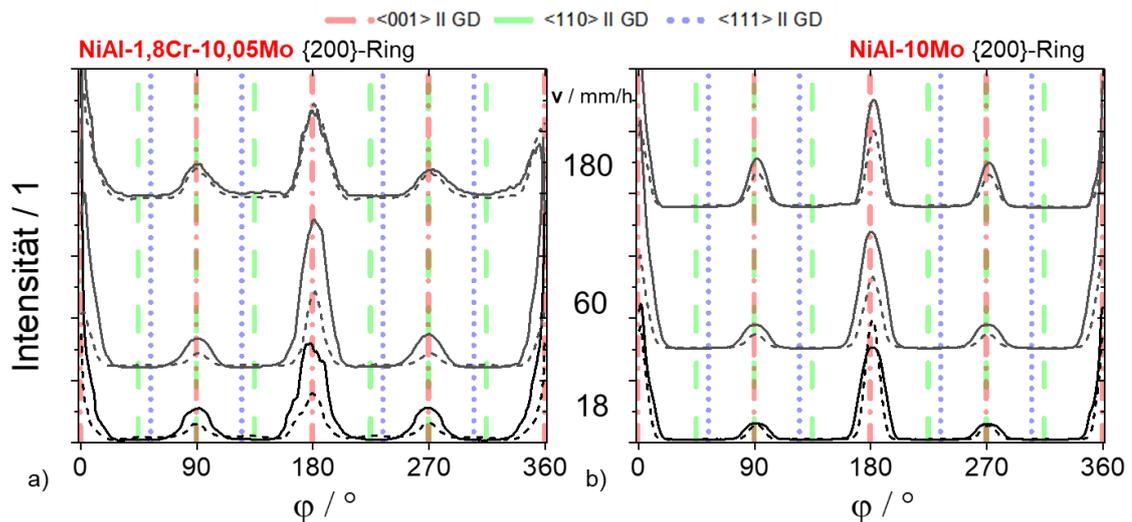


Abbildung 41: Abgeleitete *rocking-curves* der {200}-Ringe von a) NiAl-1,8Cr-10,05Mo und b) NiAl-10Mo bei 18, 60 und 180 mm/h. Mit gestrichelten Linien sind die idealen Positionen der Intensitätsmaxima entlang der Ringe für eine $\langle 001 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD markiert.

Als Letztes werden die *rocking-curves* von den Mo-reichen Legierungen anhand NiAl-1,8Cr-10,05Mo und NiAl-10Mo in Abbildung 41 (a und b) betrachtet. Für beide Legierungen wurde im gesamten untersuchten Abzugsgeschwindigkeitsbereich kein Vorzugsorientierungswechsel beobachtet. Dies gilt für alle Legierungen mit einem x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ größer als 53 %. Eine $\langle 001 \rangle$ -Vorzugsorientierung liegt für beide Phasen vor. Eine ausschließlich faserförmige Morphologie mit einer Würfel-auf-Würfel-Beziehung wurde beobachtet. Im Vergleich zu NiAl-1,8Cr-10,05Mo ist die Vorzugsorientierung in NiAl-10Mo stärker ausgeprägt (schmalere Intensitätsverteilung). Die Zugabe von geringen Mengen Cr zu NiAl-10Mo hat demnach keinen solch ausgeprägten Effekt wie die Zugabe von Mo zu NiAl-34Cr.

5.5 Fazit

Anhand der Beugungsbilder an der Erstarrungsfront konnte gezeigt werden, dass die Legierungen dazu neigen mit einer Vorzugsorientierung zu kristallisieren. Die Gitterfehlpassung an der Erstarrungsfront in reinem NiAl-34Cr variiert mit der Abzugsgeschwindigkeit, was zu einem Wechsel der kristallographischen Vorzugsorientierung führt. Die Morphologie ist unabhängig von der Vorzugsorientierung faserförmig. Dies gilt sowohl für NiAl-34Cr als auch für NiAl-33,4Cr-0,6Mo, in welcher ebenfalls zwei mögliche Vorzugsorientierungen beobachtet wurden. Abbildung 42 fasst die Ergebnisse entlang der eutektischen Rinne zusammen. Die farbigen Flächen markieren die Richtungen, welche laut den Debye-Scherrer-Beugungsbildern parallel zur GD liegen. In Legierungen bis 2 % Mo im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ tritt bei niedrigeren Abzugsgeschwindigkeiten die $\langle 111 \rangle$ -Richtung und bei höheren die $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur GD auf. Für Legierungen ab 2 % Mo im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ und positives δ an der Erstarrungsfront wurde ausschließlich $\langle 111 \rangle$ parallel zur GD detektiert.

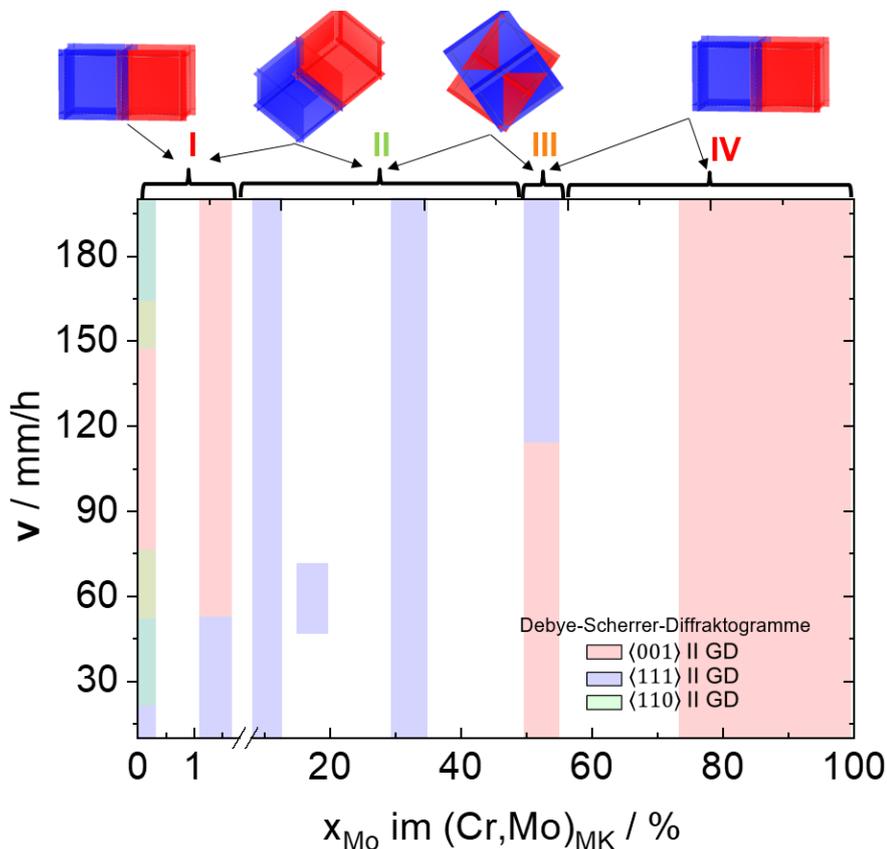


Abbildung 42: Farbige Flächen entsprechen Vorzugsorientierungen, welche aus den Debye-Scherrer-Beugungsbildern abgeleitet wurden. Die Piktogramme fassen die nachgewiesenen Orientierungsbeziehungen mittels EBSD zusammen.

Charakterisierung von Legierungen im gerichtet erstarrten Zustand

Bei einem Gehalt von 52 % Mo im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$, was der NiAl-9,6Cr-10,3Mo-Legierung entspricht, wurde bei höheren Abzugsgeschwindigkeiten die letzte Tendenz für eine $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD beobachtet. Bei niedrigen Abzugsgeschwindigkeiten wurde die Tendenz zur $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur GD und eine faserförmige Morphologie nachgewiesen.

Wird also ein gewisser δ -Wert überschritten, bleibt die $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur GD erhalten und die Neigung zur Faserbildung nimmt mit x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ zu. Letzteres tritt in Mo-reichen Legierungen zum Teil aufgrund der schlechteren Übereinstimmung der Gitter auf, da für Fasern nur noch die Koinzidenz entlang der GD von Bedeutung ist [38].

Die in den Kapiteln 4.3 und 5.4.2 mittels EBSD bestimmten Orientierungsbeziehungen sind als Piktogramme in Abbildung 42 dargestellt und werden jeweils den Bereichen zugewiesen. Es lässt sich erkennen, dass die Einteilung aus Kapitel 4.1, welche aufgrund der Morphologie im Gusszustand erfolgte, nach der gerichteten Erstarrung angepasst werden muss:

I „Cr-reiche Fasern“ 0 bis 2 % Mo im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$: ausschließlich faserförmige Morphologie, Typ 1 Orientierungsbeziehung mit unterschiedlichen kristallographischen Vorzugsorientierungen.

II „Lamellen und Fasern/Platten“ 2 bis 51 % Mo im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$: überwiegend lamellare Morphologie, Typ 2 Orientierungsbeziehung mit dominanter $\langle 111 \rangle$ -Vorzugsorientierung.

III „Fasern und Lamellen“ 52 % Mo im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$: überwiegend faserförmige Morphologie, Typ 1 Orientierungsbeziehung mit dominanter $\langle 001 \rangle$ -Vorzugsorientierung.

IV „Mo-reiche Fasern“ ab 53 % Mo im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$: ausschließlich faserförmige Morphologie, Typ 1 Orientierungsbeziehung mit dominanter $\langle 001 \rangle$ -Vorzugsorientierung.

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die gesamte eutektische Rinne des NiAl-Cr-Mo-Systems hinsichtlich der Struktur-Gefüge-Eigenschaftsbeziehungen zu beschreiben, um Unterschiede und Potentiale der verschiedenen Legierungen herauszuarbeiten. Die detaillierte Charakterisierung der eutektischen Legierungen fand prozessübergreifend im Gusszustand und im gerichtet erstarrten Zustand auf verschiedenen Längenskalen zwischen Raum- und Liquidustemperatur statt. Morphologie, Volumengehalt und Elementverteilung gehören zu den Gefügeeigenschaften, welche vom erwarteten Gleichgewicht abweichen können. Für die Beschreibung der eutektischen Rinne wurden diese mit der Kristallstruktur, der Orientierungsbeziehung sowie der Ausbildung einer Vorzugsorientierung in Korrelation gesetzt.

Die sich entwickelnde Morphologie im Gusszustand wurde in Bezug auf x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ in vier Bereiche kategorisiert: Cr-reiche Fasern „I“, Lamellen „II“, Übergangsbereich mit Fasern und Lamellen „III“ und Mo-reiche Fasern „IV“. Dabei nimmt ausgehend von NiAl-34Cr der experimentell ermittelte Volumenanteil vom $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ mit zunehmender x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ zunächst zu, erreicht ein Maximum und fällt dann kontinuierlich bis NiAl-10Mo ab. Beim Vergleich mit thermodynamisch berechneten Volumenanteilen zeigen nur die Randsysteme eine gute Übereinstimmung innerhalb der Messwertstreuung. In Bereich „II“ führt die Berechnung zu einer besseren Beschreibung als in den Bereichen „III“ und „IV“. Eine ähnliche Abhängigkeit wurde bei den experimentell ermittelten Volumenanteilen vom $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ nach der gerichteten Erstarrung beobachtet. Die Ergebnisse liegen grundsätzlich näher an den berechneten Volumengehalten. Dies deutet zunächst darauf hin, dass der gerichtet erstarrte Zustand näher am thermodynamischen Gleichgewichtszustand ist. Die bessere Übereinstimmung kann jedoch auch dadurch erklärt werden, dass der thermodynamische Datensatz zum Teil auf Basis gerichtet erstarrter Ergebnisse aufgebaut wurde, was wiederum die größere Abweichung des Gusszustandes erklärt. Anhand der experimentell ermittelten chemischen Zusammensetzungen im Vergleich zu thermodynamisch berechneten Zusammensetzungen beider Phasen wurde des Weiteren gezeigt, dass der thermodynamische Datensatz die Verteilung der gelösten Stoffe in den quaternären Legierungen nicht genau wiedergibt. Dies ist ebenfalls für die Diskrepanz zwischen Experiment und Berechnung verantwortlich.

Die Betrachtung der lokalen chemischen Zusammensetzungen ergab zusätzlich eine inhomogene Elementverteilung im NiAl-9,6Cr-10,3Mo-Gefüge. Eine Cr-Anreicherung in der Nähe der Koloniegrenzen wurde im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ festgestellt. Thermodynamische Berechnungen sagen sowohl ein Erstarrungsintervall als auch eine Mischungslücke bei niedriger Temperatur voraus. Beide könnten die inhomogene Elementverteilung verursachen. Es konnte ausgeschlossen werden, dass die Bildung des inhomogenen Mischkristalls aufgrund der vorhergesagten Mischungslücke bei tieferen Temperaturen stattfindet (bei NiAl-9,6Cr-10,3Mo unterhalb

Zusammenfassung

895 °C). In diesem Zuge wurde ebenfalls die Stabilität des Gefüges überprüft, welche keine signifikante Vergrößerung beider Phasen nach einer 800 °C Wärmebehandlung von 3000 h zeigte. Anhand der In-situ-Röntgenuntersuchungen während einer realen Erstarrung wurde nachgewiesen, dass der inhomogene Mischkristall durch Seigerungseffekte gebildet wird. Die Seigerungsbildung startet knapp unterhalb der Liquidustemperatur. Die Erstarrung schließt im Vergleich zum thermodynamischen Gleichgewicht verzögert ab. Es wurde festgestellt, dass die Legierungen mit einem Erstarrungsintervall größer als 30 K zur Bildung eines inhomogenen Mischkristalls neigen. Je größer das Erstarrungsintervall ist, desto ausgeprägter ist der Seigerungseffekt. Da die Seigerungsbildung unter anderem durch die Abkühlbedingungen beeinflusst wird, wurden gerichtete Erstarrungsexperimente mit NiAl-9,6Cr-10,3Mo bei Abzugsgeschwindigkeiten von 18 mm/h bis 180 mm/h durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass mit der Zunahme der Abzugsgeschwindigkeit die Seigerungsbildung stärker ausgeprägt ist. Dies ist auf die Abkühlgeschwindigkeit zurückzuführen, welche mit Zunahme von v höher wird.

Die erwähnten röntgenographischen In-situ-Untersuchungen zwischen Raum- und Liquidustemperatur und während der gerichteten Erstarrung erfolgten an einer speziell für die In-situ-Beobachtung mittels Synchrotronstrahlung angefertigten Anlage. Die In-situ-Experimente wurden an der *High Energy Materials Science* (HEMS) Beamline, PETRA III, am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY durchgeführt.

Für die verschiedenen Zustände (Gusszustand bei Raumtemperatur sowie während der gerichteten Erstarrung an der Erstarrungsfront und bei Raumtemperatur) wurde gezeigt, dass sich der Gitterparameter der NiAl-Phase in Abhängigkeit von x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ nicht nennenswert ändert. Der Gitterparameter des $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ steigt jedoch mit der Zunahme von x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$, sodass die Gitterfehlpassung δ hauptsächlich durch x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ gesteuert wird. Die Löslichkeit von Ni und Al im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ spielt eine untergeordnete Rolle. Um die Gitterfehlpassungen an den Phasengrenzflächen zu kompensieren, werden Anpassungsversetzen während der Erstarrung sukzessiv gebildet. Dies wurde mittels atomistischer Modelle der Grenzflächen zwischen NiAl und Mo_{MK} für NiAl-10Mo an der Erstarrungsfront und bei Raumtemperatur visualisiert. Der Vergleich der $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ -Gitterparameter aus den Legierungen mit den Reinelementen zeigte, dass bei der Erstarrung der Mischkristall annähernd spannungsfrei ist. Das isotrope Verhalten der Gitterparameter in Abhängigkeit von x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ an der Erstarrungsfront wurde zudem durch die Auswertung der Gitterparameter senkrecht bzw. parallel zur GD verdeutlicht. An der Erstarrungsfront wurde kein Unterschied für die beiden Richtungen beobachtet. Zu Beginn der Kristallisation sind demnach beide Phasen nicht verzerrt. Nach der gerichteten Erstarrung wurde für die Gitterparameter im Bereich „I“ kein signifikanter Unterschied der Gitterparameter senkrecht bzw. parallel zur GD beobachtet. Das anisotrope Verhalten nimmt jedoch für die Legierungen aus den Bereichen „II“ bis „IV“ mit x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ zu. Dies ist auf die stark unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der beiden Phasen auf der Mo-reichen Seite zurückzuführen. Die Phasen

werden aufgrund des unterschiedlichen thermischen Ausdehnungs- bzw. Kontraktionsverhaltens verzerrt. Dabei steht der Mischkristall unter Druck- und die NiAl-Matrix unter Zugspannung.

Mithilfe des neuen In-situ-Aufbaus und der Texturanalyse an der Erstarrungsfront konnte gezeigt werden, dass bei $v = 60$ mm/h neben den diffusen Ringen der Schmelze beide Phasen vorhanden sind und, dass die eutektischen Legierungen dazu neigen mit einer Vorzugsorientierung zu kristallisieren. Es wurde eine $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur GD in den Bereichen „I“, „III“ sowie „IV“ und eine $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD im Bereich „II“ beobachtet. Die Vorzugsorientierung an der Erstarrungsfront ist für die Legierungen in der Nähe der Randsysteme stark ausgeprägt und wird mit steigenden Mo- bzw. Cr-Gehalten schwächer, da das Erstarrungsintervall größer wird. Im NiAl-34Cr-Randsystem wurde bei der gerichteten Erstarrung mit 60 mm/h zusätzlich zu einer $\langle 001 \rangle$ -Vorzugsorientierung eine weitere Texturkomponente beobachtet. Weitere Analysen mit Variation der Abzugsgeschwindigkeit zeigten die Existenz einer dominanten kristallographischen Vorzugsrichtung und zum Teil einer weiteren Fasertexturkomponente. Die mit den Abzugsgeschwindigkeiten verbundenen Abkühlbedingungen bewirken, dass die Gitterfehlpassung in NiAl-34Cr an der Erstarrungsfront positive oder negative Werte annehmen kann. Für positive δ -Werte wurde die Neigung zu einer $\langle 111 \rangle$ - oder $\langle 110 \rangle + \langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur GD beobachtet, während negative Werte von δ zu einer $\langle 001 \rangle$ - oder $\langle 001 \rangle + \langle 110 \rangle$ -Richtung parallel zur GD führen. Es konnte somit gezeigt werden, dass das δ an der Erstarrungsfront die Vorzugsorientierung beeinflusst. Die wichtigste Erkenntnis ist, dass der Wechsel der kristallographischen Vorzugsorientierung keine Änderung der Morphologie hervorruft. Die Zugabe von 0,6 At.% Mo zu NiAl-34Cr führt zu einer einzigen Vorzugsorientierung. Diese wechselt ebenfalls in Abhängigkeit vom δ -Wert. Wenn δ für Cr-reiche Legierungen unabhängig von den Erstarrungsparametern an der Erstarrungsfront positiv ist, bleibt die $\langle 111 \rangle$ -Richtung bevorzugt parallel zur GD. Es findet dann kein Wechsel der Vorzugsorientierung statt. In diesem Bereich wird überwiegend eine lamellare Morphologie beobachtet. Wird jedoch ein gewisser δ -Wert überschritten, ist die $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur GD erneut die Vorzugsrichtung. Die Neigung zur Faserbildung nimmt mit steigendem x_{Mo} im $(\text{Cr}, \text{Mo})_{\text{MK}}$ zu. Dies tritt in Mo-reichen Legierungen zum Teil aufgrund der schlechteren Übereinstimmung der Gitter auf. Ab einem Gehalt von 53 % Mo im $(\text{Cr}, \text{Mo})_{\text{MK}}$ wurde nur die $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur GD ermittelt.

Um final zu klären, was hauptsächlich die Änderung der Morphologie im NiAl-Cr-Mo-System verursacht, wurde zudem die Orientierungsbeziehung betrachtet. In den Legierungen entlang der eutektischen Rinne wurden zwei verschiedene Orientierungsbeziehungen gefunden. Als Typ 1 wird die für die NiAl-(Cr,Mo)-Legierungen etablierte Würfel-auf-Würfel-Orientierungsbeziehung bezeichnet. Die zweite Orientierungsbeziehung Typ 2 kann mit einer Drehung von 60° um die $\langle 111 \rangle$ -Achse beschrieben werden. In den Randsystemen sowie im Bereich „I“ und „IV“ wurde allein Typ 1 entdeckt, im Bereich „II“ überwiegend Typ 2 und gelegentlich Typ 1.

Zusammenfassung

Im Bereich „III“ sind beide Orientierungsbeziehungen im Gefüge vorhanden. Im Gusszustand wurde anhand NiAl-9,6Cr-10,3Mo gezeigt, dass sich die Orientierungsbeziehung innerhalb einer Kolonie nicht ändert. Dies deutet darauf hin, dass die Orientierungsbeziehung der ausgewählten Keime entscheidend ist und nicht deren Wachstum. Im Fall von NiAl-9,6Cr-10,3Mo und Typ 2-Kolonie ist eine $(11\bar{2})$ -Ebene als Grenzfläche zwischen Mo-reichem $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ und NiAl wahrscheinlich, da sie den geringsten Unterschied in den d -Abständen aufweist. Die inhomogene Zusammensetzung verschiebt im Cr-reichen $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ die d -Abstände zu kleineren Werten. Eine minimale Differenz ergibt sich für die $\{110\}$ -Ebenen, was darauf hindeutet, dass die $\{112\}$ -Ebenen nicht länger als bevorzugte Grenzflächenebenen fungieren. Eine Änderung der Orientierungsbeziehung innerhalb einer Kolonie wurde jedoch nicht beobachtet, was darauf hindeutet, dass die Dehnungen ebenfalls weniger entscheidend sind als die Orientierung der ausgewählten Keime. Eine faserförmige Morphologie wurde jedoch in Kolonietyp 1 und eine lamellare Morphologie in Kolonietyp 2 beobachtet, sodass die Orientierungsbeziehung für die entstehende Morphologie ausschlaggebend ist.

Die zu Beginn auf Basis der Morphologie im Gusszustand erfolgte Einteilung wurde durch die Ergebnisse nach der gerichteten Erstarrung, den Orientierungsbeziehungen und den Vorzugsorientierungen ergänzt und angepasst, sodass die eutektische Rinne nun vollständig beschrieben ist:

Bereich „I“: ausschließlich faserförmige Morphologie, Typ 1 Orientierungsbeziehung und unterschiedliche kristallographische Vorzugsorientierungen.

Bereich „II“: überwiegend lamellare Morphologie mit Typ 2 Orientierungsbeziehung und einer dominanten $\langle 111 \rangle$ -Vorzugsorientierung.

Bereich „III“: überwiegend faserförmige Morphologie mit Typ 1 Orientierungsbeziehung und einer dominanten $\langle 001 \rangle$ -Vorzugsorientierung.

Bereich „IV“: ausschließlich faserförmige Morphologie mit Typ 1 Orientierungsbeziehung und einer dominanten $\langle 001 \rangle$ -Vorzugsorientierung.

7 Literaturverzeichnis

- [1] C. T. Sims: *A history of superalloy metallurgy for superalloy metallurgists*, Superalloys (1984) 399–419.
- [2] R. C. Reed: *The Superalloys: Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge (2006).
- [3] J. H. Perepezko: *The hotter the engine, the better*, Science 326 (2009) 1068–1069.
- [4] R. D. Noebe, R. R. Bowman und M. V. Nathal: *Physical and mechanical properties of the B2 compound NiAl*, International Materials Reviews 38 (1993) 193–232.
- [5] I. Baker: *A review of the mechanical properties of B2 compounds*, Materials Science and Engineering: A 192-193 (1995) 1–13.
- [6] D. B. Miracle: *Overview No. 104 The physical and mechanical properties of NiAl*, Acta Metallurgica et Materialia 41 (1993) 649–684.
- [7] F. Ebrahimi und S. Shrivastava: *Brittle-to-ductile transition in NiAl single crystal*, Acta Materialia 46 (1998) 1493–1502.
- [8] G. Frommeyer, R. Rablbauer und H. J. Schäfer: *Elastic properties of B2-ordered NiAl and NiAl-X (Cr, Mo, W) alloys*, Intermetallics 18 (2010) 299–305.
- [9] D. R. Johnson, X. F. Chen, B. F. Oliver, R. D. Noebe und J. D. Whittenberger: *Processing and mechanical properties of in-situ composites from the NiAl-Cr and the NiAl-(Cr,Mo) eutectic systems*, Intermetallics 3 (1995) 99–113.
- [10] H. Bei und E. P. George: *Microstructures and mechanical properties of a directionally solidified NiAl-Mo eutectic alloy*, Acta Materialia 53 (2005) 69–77.
- [11] H. E. Cline, J. L. Walter, E. Lifshin und R. R. Russell: *Structures, faults, and the rod-plate transition in eutectics*, Metallurgical Transactions 2 (1971) 189–194.
- [12] R. Rablbauer, G. Frommeyer und F. Stein: *Determination of the constitution of the quasi-binary eutectic NiAl-Re system by DTA and microstructural investigations*, Materials Science and Engineering: A 343 (2003) 301–307.
- [13] S. M. Joslin, X. F. Chen, B. F. Oliver und R. D. Noebe: *Fracture behavior of directionally solidified NiAl-Mo and NiAl-V eutectics*, Materials Science and Engineering: A 196 (1995) 9–18.
- [14] S. Milenkovic und R. Caram: *Growth morphology of the NiAl-V in situ composites*, Journal of Materials Processing Technology 143-144 (2003) 629–635.
- [15] P. L. Ferrandini, F. Araujo, W. W. Batista und R. Caram: *Growth and characterization of the NiAl-NiAlNb eutectic structure*, Journal of Crystal Growth 275 (2005) e147-e152.

- [16] J. Peng, P. Franke, D. Manara, T. Watkins, R. J. M. Konings und H. J. Seifert: *Experimental investigation and thermodynamic re-assessment of the Al–Mo–Ni system*, Journal of Alloys and Compounds 674 (2016) 305–314.
- [17] J. Peng, P. Franke und H. J. Seifert: *Experimental Investigation and CALPHAD Assessment of the Eutectic Trough in the System NiAl–Cr–Mo*, Journal of Phase Equilibria and Diffusion 37 (2016) 592–600.
- [18] J. Peng: *Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Al–Cr–Mo–Ni system and its sub-systems (Dissertation)*, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe (2016).
- [19] J. Albiez, I. Sprenger, C. Seemüller, D. Weygand, M. Heilmaier und T. Böhlke: *Physically motivated model for creep of directionally solidified eutectics evaluated for the intermetallic NiAl–9Mo*, Acta Materialia 110 (2016) 377–385.
- [20] M. Kellner, J. Hötzer, E. Schoof und B. Nestler: *Phase-field study of eutectic colony formation in NiAl–34Cr*, Acta Materialia 182 (2020) 267–277.
- [21] M. Kellner, I. Sprenger, P. Steinmetz, J. Hötzer, B. Nestler und M. Heilmaier: *Phase-field simulation of the microstructure evolution in the eutectic NiAl–34Cr system*, Computational Materials Science 128 (2017) 379–387.
- [22] G. Geramifard, C. Gombola, P. Franke und H. J. Seifert: *Oxidation behaviour of NiAl intermetallics with embedded Cr and Mo*, Corrosion Science 177 (2020) 108956.
- [23] L. Wang, L. Gao, J. Shen, Y. Zhang, T. Wang, Z. Wang, P. Qu, J. Zhang und G. Zhang: *Microstructure evolution of NiAl–Cr(Mo) planar eutectic lamellar structure during high temperature treatment*, Journal of Materials Research 33 (2018) 3689–3699.
- [24] L. Wang, J. Shen, G. Zhang, Y. Zhang, L. Guo, Y. Ge, L. Gao und H. Fu: *Stability of lamellar structure of directionally solidified NiAl–28Cr–6Mo eutectic alloy at different withdrawal rates and temperatures*, Intermetallics 94 (2018) 83–91.
- [25] L. Wang, G. Zhang, J. Shen, Y. Zhang, H. Xu, Y. Ge und H. Fu: *A true change of NiAl–Cr(Mo) eutectic lamellar structure during high temperature treatment*, Journal of Alloys and Compounds 732 (2018) 124–128.
- [26] A. Kumar, C. Ensslen, A. Krüger, M. Klimenkov, O. Kraft und R. Schwaiger: *Micromechanical study on the deformation behavior of directionally solidified NiAl–Cr eutectic composites*, Journal of Materials Research 32 (2017) 2127–2134.
- [27] P. Ramasundaram, R. Bowman und W. Soboyejo: *An investigation of fatigue and fracture in NiAl–Mo composites*, Materials Science and Engineering: A 248 (1998) 132–146.
- [28] A. Misra und R. Gibala: *Plasticity in multiphase intermetallics*, Intermetallics 8 (2000) 1025–1034.

- [29] J. Kwon, M. L. Bowers, M. C. Brandes, V. McCreary, I. M. Robertson, P. Sudaharshan Phani, H. Bei, Y. F. Gao, G. M. Pharr, E. P. George und M. J. Mills: *Characterization of dislocation structures and deformation mechanisms in as-grown and deformed directionally solidified NiAl–Mo composites*, *Acta Materialia* 89 (2015) 315–326.
- [30] J. D. Whittenberger, S. V. Raj, I. E. Locci und J. A. Salem: *Elevated Temperature Strength and Room-Temperature Toughness of Directionally Solidified Ni-33Al-33Cr-1Mo*, *Metallurgical and Materials Transactions A* 33A (2002) 1385–1397.
- [31] J. Peng, X. Fang, Z. Qu und J. Wang: *Isothermal oxidation behavior of NiAl and NiAl–(Cr,Mo) eutectic alloys*, *Corrosion Science* 151 (2019) 27–34.
- [32] P. K. Ray, M. Akinc und M. J. Kramer: *Formation of multilayered scale during the oxidation of NiAl–Mo alloy*, *Applied Surface Science* 301 (2014) 107–111.
- [33] W. Ren, J. Guo, G. Li und J. Wu: *Creep Characteristic of NiAl–9Mo Eutectic Alloy*, *Materials Transactions* 45 (2004) 1731–1737.
- [34] D. Yu, K. An, X. Chen und H. Bei: *Phase-specific deformation behavior of a NiAl–Cr(Mo) lamellar composite under thermal and mechanical loads*, *Journal of Alloys and Compounds* 656 (2016) 481–490.
- [35] A. Förner, S. Giese, C. Arnold, P. Felfer, C. Körner, S. Neumeier und M. Göken: *Nanoscaled eutectic NiAl–(Cr,Mo) composites with exceptional mechanical properties processed by electron beam melting*, *Sci. Rep.* 10 (2020) 15153.
- [36] S. Gabel, S. Giese, B. Merle, I. Sprenger, M. Heilmaier, S. Neumeier, E. Bitzek und M. Göken: *Microcantilever Fracture Tests on Eutectic NiAl–Cr(Mo) In Situ Composites*, *Advanced Engineering Materials* (2021) 2001464.
- [37] J. T. Guo, C. Y. Cui, Y. X. Chen, D. X. Li und H. Q. Ye: *Microstructure, interface and mechanical property of the DS NiAl/Cr(Mo,Hf) composite*, *Intermetallics* 9 (2001) 287–297.
- [38] Z. Shang, J. Shen, G. Liu und Y. H. Xu: *Microstructure evolution of directionally solidified NiAl–28Cr–6Mo eutectic alloy under different withdrawal rates*, *Materials Science and Technology* 34 (2018) 1839–1846.
- [39] C. Y. Cui, J. T. Guo, Y. H. Qi und H. Q. Ye: *Deformation behavior and microstructure of DS NiAl/Cr(Mo) alloy containing Hf*, *Intermetallics* 10 (2002) 1001–1009.
- [40] Y. X. Chen, C. Y. Cui, J. T. Guo und D. X. Li: *Microstructure investigation of NiAl–Cr(Mo) interface in a directionally solidified NiAl–Cr(Mo) eutectic alloyed with refractory metal*, *Materials Science and Engineering: A* 373 (2004) 279–285.
- [41] I. Ansara, N. Dupin, H. L. Lukas und B. Sundman: *Thermodynamic assessment of the Al–Ni system*, *Journal of Alloys and Compounds* 247 (1997) 20–30.
- [42] R. Darolia: *NiAl alloys for high-temperature structural applications*, *JOM* 43 (1991) 44–49.
- [43] Y. Terada, K. Ohkubo, T. Mohri und T. Suzuki: *Thermal Conductivity of Intermetallic Compounds with Metallic Bonding*, *Materials Transactions* 43 (2002) 3167–3176.

- [44] R. Nakamura, K. Takasawa, Y. Yamazaki und Y. Iijima: *Single-phase interdiffusion in the B2 type intermetallic compounds NiAl, CoAl and FeAl*, Intermetallics 10 (2002) 195–204.
- [45] R. D. Noebe, C. L. Cullers und R. R. Bowman: *The effect of strain rate and temperature on the tensile properties of NiAl*, Journal of Materials Research 7 (1992) 605–612.
- [46] E. Lautenschlager, T. Hughes und J. Brittain: *Slip in hard-sphere CsCl Lmodels*, Acta Metallurgica 15 (1967) 1347–1357.
- [47] D. P. Mason, D. C. van Aken und J. G. Webber: *Microstructural Studies of β -NiAl and α -Re Composites Produced by Eutectic Solidification*, MRS Online Proceedings Library Archive 194 (1990) 341–348.
- [48] J. G. Webber und D. C. van Aken: *Studies of a quasi-binary β -NiAl and α -Re eutectic*, Scripta Metallurgica 23 (1989) 193–196.
- [49] K. Bochenek, W. Węglewski, J. Morgiel, M. Maj und M. Basista: *Enhancement of fracture toughness of hot-pressed NiAl-Re material by aluminum oxide addition*, Materials Science and Engineering: A 790 (2020) 139670.
- [50] P. L. Ferrandini, W. W. Batista und R. Caram: *Influence of growth rate on the microstructure and mechanical behaviour of a NiAl–Mo eutectic alloy*, Journal of Alloys and Compounds 381 (2004) 91–98.
- [51] S. V. Raj, J. A. Salem, I. E. Locci und R. J. Pawlik: *Effect of directionally solidified microstructures on the room-temperature fracture-toughness properties of Ni-33at.%Al-33Cr-1Mo and Ni-33(at.%)Al-31Cr-3Mo eutectic alloys grown at different solidification rates*, Metallurgical and Materials Transactions A 33 (2002) 597–612.
- [52] S. V. Raj und I. E. Locci: *Microstructural characterization of a directionally-solidified Ni-33(at.%)Al-31Cr-3Mo eutectic alloy as a function of withdrawal rate*, Intermetallics 9 (2001) 217–227.
- [53] X. F. Chen, D. R. Johnson, R. D. Noebe und B. F. Oliver: *Deformation and fracture of a directionally solidified NiAl–28Cr–6Mo eutectic alloy*, Journal of Materials Research 10 (1995) 1159–1170.
- [54] Z. Shang, J. Shen, L. Wang, Y. Du, Y. Xiong und H. Fu: *Investigations on the microstructure and room temperature fracture toughness of directionally solidified NiAl–Cr(Mo) eutectic alloy*, Intermetallics 57 (2015) 25–33.
- [55] S. Milenkovic und R. Caram: *Microstructure of the microalloyed NiAl–V eutectics*, Materials Letters 55 (2002) 126–131.
- [56] S. Milenkovic und R. Caram: *Mechanical Properties and Fracture Behavior of Directionally Solidified NiAl-V Eutectic Composites*, Metallurgical and Materials Transactions A 46 (2015) 557–565.
- [57] D. R. Johnson, X. F. Chen, B. F. Oliver, R. D. Noebe und J. D. Whittenberger: *Directional solidification and mechanical properties of NiAl–NiAlTa alloys*, Intermetallics 3 (1995) 141–152.

- [58] D. R. Johnson: *Intermetallic-based composites*, Current Opinion in Solid State and Materials Science 4 (1999) 249–253.
- [59] P. R. Subramanian, M. G. Mendiratta und D. B. Miracle: *Microstructures and mechanical behavior of NiAl-Mo and NiAl-Mo-Ti two-phase alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A 25 (1994) 2769–2781.
- [60] W. Kurz und P.R. Sahm: *Gerichtet erstarrte eutektische Werkstoffe*. Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellung, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1975).
- [61] D. J. S. Cooksey, D. Munson, M. P. Wilkinson und A. Hellawell: *The freezing of some continuous binary eutectic mixtures*, Philosophical Magazine 10 (1964) 745–769.
- [62] R. D. Reviere, R. D. Noebe und B. F. Oliver: *Processing, microstructure and low-temperature properties of directionally solidified NiAl/NiAlNb alloys*, Materials Letters 14 (1992) 149–155.
- [63] A. E. Sytshev, D. Y. Kovalev, D. Vrel und S. G. Vadchenko: *Combustion synthesis in the Ni-Al-Nb ternary system: A Time-Resolved X-ray Diffraction study*, Results in Physics 7 (2017) 1878–1882.
- [64] P. W. Pellegrini und J. J. Hutta: *Investigations of phase relations and eutectic directional solidification on the NiAl-V join*, Journal of Crystal Growth 42 (1977) 536–539.
- [65] J.-M. Yang, S. M. Jeng, K. Bain und R. A. Amato: *Microstructure and mechanical behavior of in-situ directional solidified NiAl/Cr(Mo) eutectic composite*, Acta Materialia 45 (1997) 295–308.
- [66] H. Bei, S. Shim, G. M. Pharr und E. P. George: *Effects of pre-strain on the compressive stress-strain response of Mo-alloy single-crystal micropillars*, Acta Materialia 56 (2008) 4762–4770.
- [67] L. Hu, G. Zhang, W. Hu, G. Gottstein, S. Bogner und A. Bührig-Polaczek: *Tensile creep of directionally solidified NiAl-9Mo in situ composites*, Acta Materialia 61 (2013) 7155–7165.
- [68] J. F. Zhang, J. Shen, Z. Shang, Z. Feng, L. Wang und H. Fu: *Regular rod-like eutectic spacing selection during directional solidified NiAl-9Mo eutectic in situ composite*, Journal of Crystal Growth 329 (2011) 77–81.
- [69] M. Kellner: *Modellierung mehrkomponentiger Materialsysteme für die Phasenfeldmethode und Analyse der simulierten Mikrostrukturen (Dissertation)*, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe (2020).
- [70] Z. Shang, J. Shen, J.F. Zhang, L. Wang und H. Fu: *Effect of withdrawal rate on the microstructure of directionally solidified NiAl-Cr(Mo) hypereutectic alloy*, Intermetallics 22 (2012) 99–105.
- [71] H. E. Cline und J. L. Walter: *The Effect of Alloy Additions on the Rod-Plate Transition in the Eutectic NiAl-Cr*, Metallurgical Transactions 1 (1970) 2907–2917.

- [72] H. E. Cline, J. L. Walter, E. F. Koch und L. M. Osika: *The variation of interface dislocation networks with lattice mismatch in eutectic alloys*, Acta Metallurgica 19 (1971) 405–414.
- [73] J. L. Walter und H. E. Cline: *Stability of the Directionally Solidified Eutectics NiAl-Cr and NiAl-Mo*, Metallurgical Transactions 4 (1973) 33–38.
- [74] A. Misra, R. Gibala und R. D. Noebe: *Optimization of toughness and strength in multiphase intermetallics*, Intermetallics 9 (2001) 971–978.
- [75] R. I. Barabash, W. Liu, J. Z. Tischler, H. Bei und J. D. Budai: *Phase-specific elastic/plastic interface interactions in layered NiAl-Cr(Mo) structures*, Acta Materialia 60 (2012) 3279–3286.
- [76] F. E. H. Müller, M. Heilmaier und L. Schultz: *Modelling the tertiary creep behaviour of an oxide dispersion strengthened nickel based alloy*, Computational Materials Science 9 (1997) 85–91.
- [77] M. Heilmaier und F. E. H. Müller: *The role of grain structure in the creep and fatigue of ni-based superalloy PM 1000*, JOM 51 (1999) 23–27.
- [78] S. M. Copley, A. F. Giamei, S. M. Johnson und M. F. Hornbecker: *The origin of freckles in unidirectionally solidified castings*, Materials Transactions 1 (1970) 2193–2204.
- [79] W. Kurz und D. J. Fisher: *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications, Switzerland-Germany-UK-USA (1986).
- [80] H. J. Maier, T. Niendorf und R. Bürgel: *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen*, Springer Vieweg, Wiesbaden (2015).
- [81] S. Bogner, L. Hu, S. Hollad, W. Hu, G. Gottstein und A. Bührig-Polaczek: *Microstructure of a eutectic NiAl—Mo alloy directionally solidified using an industrial scale and a laboratory scale Bridgman furnace*, International Journal of Materials Research 103 (2012) 17–23.
- [82] J. D. Whittenberger, S. V. Raj, I. E. Locci und J. A. Salem: *Effect of growth rate on elevated temperature plastic flow and room temperature fracture toughness of directionally solidified NiAl-31Cr-3Mo*, Intermetallics 7 (1999) 1159–1168.
- [83] J. D. Whittenberger, S. V. Raj, I. E. Locci und J. A. Salem: *Effects of minor alloying additions on the microstructure, toughness and creep strength of directionally solidified NiAl-31Cr-3Mo*, Structural Intermetallics (2001) 775–784.
- [84] J. F. Zhang, J. Shen, Z. Shang, L. Wang und H. Fu: *Directional solidification and characterization of NiAl-9Mo eutectic alloy*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 23 (2013) 3499–3507.
- [85] T. Haenschke, A. Gali, M. Heilmaier, M. Krüger, H. Bei und E. P. George: *Synthesis and characterization of lamellar and fibre-reinforced NiAl-Mo and NiAl-Cr*, Journal of Physics: Conference Series 240 (2010) 12063.

- [86] C. Seemüller, M. Heilmaier, T. Haenschke, H. Bei, A. Dlouhy und E.P. George: *Influence of fiber alignment on creep in directionally solidified NiAl–10Mo in-situ composites*, Intermetallics 35 (2013) 110–115.
- [87] A. Gali, H. Bei und E. P. George: *Effects of boron on the microstructure and thermal stability of directionally solidified NiAl–Mo eutectic*, Acta Materialia 58 (2010) 421–428.
- [88] M. P. Brady, H. Bei, R. A. Meisner, M. J. Lance und P. F. Tortorelli: *Effect of Mo dispersion size and water vapor on oxidation of two-phase directionally solidified NiAl–9Mo in-situ composites*, Scripta Materialia 80 (2014) 33–36.
- [89] H. Bei, E. P. George, E. A. Kenik und G. M. Pharr: *Directional solidification and microstructures of near-eutectic Cr–Cr₃Si alloys*, Acta Materialia 51 (2003) 6241–6252.
- [90] V. Baskaran und W. R. Wilcox: *Influence of convection on lamellar spacing of eutectics*, Journal of Crystal Growth 67 (1984) 343–352.
- [91] D. Ma, W. Q. Jie, Y. Li und S. C. Ng: *Effect of weak convection on lamellar spacing of eutectics*, Acta Materialia 46 (1998) 3203–3210.
- [92] X. F. Chen, D. R. Johnson und B. F. Oliver: *Microstructures from a directionally solidified NiAl–Cr eutectic deformed at room temperature*, Scripta Metallurgica et Materialia 30 (1994) 975–980.
- [93] R. Darolia, W. S. Walston, R. Noebe, A. Garg und B. F. Oliver: *Mechanical properties of high purity single crystal NiAl*, Intermetallics 7 (1999) 1195–1202.
- [94] M. L. Weaver, R. S. Noebe und M. J. Kaufman: *The influence of C and Si on the flow behavior of NiAl single crystals*, Scripta Materialia 34 (1996) 941–948.
- [95] M. Laffitte und O. Kubaschewski: *Activities of chromium in chromium-molybdenum solid solutions*, Transactions of the Faraday Society 57 (1961) 932–934.
- [96] H. Schumann: *Metallographie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1991).
- [97] E. Macherauch und H.-W. Zoch: *Praktikum in Werkstoffkunde*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden (2001).
- [98] J. B. Nelson und D. P. Riley: *An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals*, Proceedings of the Physical Society 57 (1945) 160–177.
- [99] M. Obstalecki, S. L. Wong, P. R. Dawson und M. P. Miller: *Quantitative analysis of crystal scale deformation heterogeneity during cyclic plasticity using high-energy X-ray diffraction and finite-element simulation*, Acta Materialia 75 (2014) 259–272.
- [100] A. P. Hammersley: *FIT2D V9.129 Reference Manual V3.1998, 1*, ESRF Internal Report, ESRF98HA01T, Grenoble (1998).
- [101] A. P. Hammersley: *FIT2D: An Introduction and Overview*, ESRF Internal Report, ESRF97HA02T, Grenoble (1997).
- [102] L. Lutterotti, M. Bortolotti, G. Ischia, I. Lonardelli und H.-R. Wenk: *Rietveld texture analysis from diffraction images*, Zeitschrift für Kristallographie 26 (2007) 125–130.

- [103] C. Gombola, G. Hasemann, A. Kauffmann, I. Sprenger, S. Laube, A. Schmitt, F. Gang, V. Bolbut, M. Oehring, M. Blankenburg, N. Schell, P. Staron, F. Pyczak, M. Krüger und M. Heilmaier: *A zone melting device for the in situ observation of directional solidification using high-energy synchrotron x rays*, Review of scientific instruments 91 (2020) 93901.
- [104] N. Schell, A. King, F. Beckmann, T. Fischer, M. Müller und A. Schreyer: *The High Energy Materials Science Beamline (HEMS) at PETRA III*, Materials Science Forum 772 (2013) 57–61.
- [105] C. Gombola, A. Kauffmann, G. Geramifard, M. Blankenburg und M. Heilmaier: *Microstructural Investigations of Novel High Temperature Alloys Based on NiAl-(Cr,Mo)*, Metals 10 (2020) 961.
- [106] B. P. Bewlay, J. A. Sutliff, M. R. Jackson und K. M. Chang: *Processing, Microstructures, and Properties of Cr-Cr 3 Si, Nb-Nb 3 Si, and V-V 3 Si Eutectics*, Materials and Manufacturing Processes 9 (1994) 89–109.
- [107] A. Taylor und N. J. Doyle: *Further studies on the nickel–aluminium system. I. β -NiAl and δ -Ni 2 Al 3 phase fields*, Journal of Applied Crystallography 5 (1972) 201–209.
- [108] R. Rablbauer, R. Fischer und G. Frommeyer: *Mechanical properties of NiAl–Cr alloys in relation to microstructure and atomic defects*, Zeitschrift für Metallkunde 95 (2004) 525–534.
- [109] G. Bozzolo, R. D. Noebe und F. Honey: *Modeling of ternary element site substitution in NiAl*, Intermetallics 8 (2000) 7–18.
- [110] T. Hughes, E. P. Lautenschlager, J. B. Cohen und J. O. Brittain: *X-Ray Diffraction Investigation of β' -NiAl Alloys*, Journal of Applied Physics 42 (1971) 3705–3716.
- [111] S. R. Baen und P. Duwez: *Constitution of Iron-Chromium-Molybdenum Alloys at 1200°F*, JOM 3 (1951) 331–335.
- [112] W. Trzebiatowski, H. Ploszek und J. Lobzowski: *X-Ray Analysis of Chromium-Molybdenum and Chromium-Tungsten Alloys*, Analytical Chemistry 19 (1947) 93–95.
- [113] M. Venkatraman und J. P. Neumann: *The Cr–Mo (Chromium-Molybdenum) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 8 (1987) 216–220.
- [114] J. D. Hahn, F. Wu und P. Bellon: *Cr–Mo solid solutions forced by high-energy ball milling*, Metallurgical and Materials Transactions A 35 (2004) 1105–1111.
- [115] V. Jindal, B. N. Sarma und S. Lele: *A thermodynamic assessment of the Cr–Mo system using CE-CVM*, Calphad 43 (2013) 80–85.
- [116] J. F. Zhang, J. Shen, Z. Shang, Z. R. Feng, L. Wang und H. Fu: *Microstructure and room temperature fracture toughness of directionally solidified NiAl–Mo eutectic in situ composites*, Intermetallics 21 (2012) 18–25.
- [117] M. Dudová, K. Kuchařová, T. Barták, H. Bei, E. P. George, C. Somsen und A. Dlouhý: *Creep in directionally solidified NiAl–Mo eutectics*, Scripta Materialia 65 (2011) 699–702.

- [118] M.-X. Zhang und P. M. Kelly: *Edge-to-edge matching model for predicting orientation relationships and habit planes - the improvements*, Scripta Materialia 52 (2005) 963–968.
- [119] K. Hauschildt, A. Stark, H. Burmester, U. Tietze, N. Schell, M. Müller und F. Pyczak: *Phase Transformations in the Brazing Joint during Transient Liquid Phase Bonding of a γ -TiAl Alloy Studied with In Situ High-Energy X-Ray Diffraction*, Materials Science Forum 941 (2018) 943–948.
- [120] K. Hauschildt: *Mikrostrukturentwicklung während des TLP-Lötprozesses in γ -TiAl-Legierungen: In situ Experimente mit hochenergetischer Röntgenbeugung (Dissertation)*, Universität Kiel, Kiel (2020).
- [121] H.-J. Bargel: *Werkstoffkunde*, bearb. Aufl., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2012).
- [122] S. V. N. Naidu, A. M. Sriramamurthy und P. R. Rao: *The Cr–W (Chromium–Tungsten) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 5 (1984) 289–292.
- [123] J. W. Cahn: *On spinodal decomposition*, Acta Metallurgica 9 (1961) 795–801.
- [124] E. P. Favvas und A. C. Mitropoulos: *What is spinodal decomposition*, Journal of Engineering Science and Technology Review 1 (2008) 25–27.
- [125] O. Engler und V. Randle: *Texture analysis: Macrotecture, microtexture and orientation mapping*, CRC Press, Boca Raton (2010).
- [126] K.-D. Liss, A. Bartels, A. Schreyer und H. Clemens: *High-energy X-rays: a tool for advanced bulk investigations in materials science and physics*, Textures and Microstructures 35 (2003) 219–252.
- [127] L. Lutterotti, R. Vasin und H.-R. Wenk: *Rietveld texture analysis from synchrotron diffraction images. I. Calibration and basic analysis*, Powder Diffraction 29 (2014) 76–84.
- [128] H.-R. Wenk und S. Grigull: *Synchrotron texture analysis with area detectors*, Journal of Applied Crystallography 36 (2003) 1040–1049.
- [129] H.-R. Wenk, L. Lutterotti, P. Kaercher, W. Kaniupanyacharoen, L. Miyagi und R. Vasin: *Rietveld texture analysis from synchrotron diffraction images. II. Complex multiphase materials and diamond anvil cell experiments*, Powder Diffraction 29 (2014) 220–232.
- [130] H. Bei, E. P. George, D. W. Brown, G. M. Pharr, H. Choo, W. D. Porter und M. A. M. Bourke: *Thermal-expansion behavior of a directionally solidified NiAl–Mo composite investigated by neutron diffraction and dilatometry*, Acta Materialia 97 (2005) 123503.
- [131] R. Darolia, W. S. Walston und M. V. Nathal: *NiAl Alloys for Turbines Airfoils*, Superalloys (1996) 561–570.
- [132] N. A. Dubrovinskaia, L. S. Dubrovinsky, S. K. Saxena und B. Sundman: *Thermal expansion of Chromium (Cr) to melting temperature*, Calphad 21 (1997) 497–508.
- [133] R. G. Ross und W. Hume-Rothery: *High temperature X-ray metallography*, Journal of the Less Common Metals 5 (1963) 258–270.

Literaturverzeichnis

- [134] G. K. White und C. Andrikidis: *Thermal expansion of chromium at high temperature*, Physical Review B 53 (1996) 8145–8147.
- [135] J. W. Edwards, R. Speiser und H. L. Johnston: *High Temperature Structure and Thermal Expansion of Some Metals as Determined by X-Ray Diffraction Data. I. Platinum, Tantalum, Niobium, and Molybdenum*, Journal of Applied Physics 22 (1951) 424–428.
- [136] Y. X. Chen, C. Y. Cui, L. L. He, J. T. Guo und D. X. Li: *Theoretical and experimental studies of the dislocation structure at the NiAl–Cr(Mo) interfaces*, Materials Letters 44 (2000) 186–191.
- [137] G. Zies: *Struktur und Energie der Phasengrenzen in gerichtet erstarrten NiAl–Cr-Eutektikum*, Kristall und Technik 11 (1976) 431–449.
- [138] H. Bei, E. P. George und G. M. Pharr: *Small-scale mechanical behavior of intermetallics and their composites*, Materials Science and Engineering: A 483-484 (2008) 218–222.
- [139] J. P. Moore, R. K. Williams und R. S. Graves: *Thermal conductivity, electrical resistivity, and Seebeck coefficient of high-purity chromium from 280 to 1000 K*, Philosophical Magazine 48 (1977) 610–617.
- [140] A. Misra, Z. L. Wu, M. T. Kush und R. Gibala: *Deformation and fracture behaviour of directionally solidified NiAl–Mo and NiAl–Mo(Re) eutectic composites*, Philosophical Magazine A 78 (1998) 533–550.
- [141] A. Misra, Z. L. Wu, M. T. Kush und R. Gibala: *Microstructures and mechanical properties of directionally solidified NiAl–Mo and NiAl–Mo(Re) eutectic alloys*, Materials Science and Engineering: A 239-240 (1997) 75–87.
- [142] L. Hu, W. Hu, G. Gottstein, S. Bogner, S. Hollad und A. Bührig-Polaczek: *Investigation into microstructure and mechanical properties of NiAl–Mo composites produced by directional solidification*, Materials Science and Engineering: A 539 (2012) 211–222.
- [143] S. Suwas und R.K. Ray: *Crystallographic Texture of Materials*, Springer London, London (2014).
- [144] A. Misra und R. Gibala: *Room-temperature deformation behavior of directionally solidified multiphase Ni–Fe–Al alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A 28 (1997) 795–807.

8 Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Variation der Gefügeeigenschaften bestimmt durch die Legierungszusammensetzung: a) lamellare (links) oder faserförmige (rechts) Morphologie, b) hoher (links) oder niedriger (rechts) Volumenanteil an Zweitphase. c) Ausrichtung und Verteilung der Phasen werden durch die gerichtete Erstarrung gesteuert, grob (links) oder fein (rechts).
- Abbildung 2: a) Ni-Al-Phasendiagramm nach [17,18,41]. Rot hervorgehobene Fläche stellt das Einphasengebiet der intermetallischen Verbindung NiAl dar. b) B2 NiAl-Einheitszelle, in der Abbildung entsprechen die Eckenatome Ni und das Mittenatom Al.
- Abbildung 3: Zusammenfassung und Vergleich NiAl-X-Legierungen in Bezug auf Bruchzähigkeit, Volumenanteil, Morphologie und Liquidustemperatur. X = Re [47–49], Mo [8,13,50], Cr [8,9], 33Cr-1Mo [51], 31Cr-3Mo [51,52], 28Cr-6Mo [53,54], V [13,14,55,56], 15,5Ta [57], 16,5Nb [15,57].
- Abbildung 4: Schematische Darstellung der Morphologieänderung von Fasern zu Lamellen in gekoppeltem Wachstum nach Ref. [60,61].
- Abbildung 5: Randsysteme und Liquidusprojektion des NiAl-Cr-Mo Systems nach [17,18].
- Abbildung 6: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Abzugsgeschwindigkeit v von dem Temperaturgradienten G mit der Grenzbedingungen für die gerichtete Erstarrung nach Ref. [78–80]. Die grün hervorgehobene Fläche zeigt den Arbeitsbereich der gerichteten Erstarrung. Der graue Pfeil markiert die Richtung, in der das Gefüge feiner wird.
- Abbildung 7: Vergleich Faserdurchmesser als Funktion der Abzugsgeschwindigkeit bei verschiedenen Herstellungsmethoden. Die blauen Symbole markieren die Ergebnisse aus dieser Arbeit für NiAl-10Mo, hergestellt im Zonenschmelzprozess.
- Abbildung 8: a) Aufbau zur Texturanalyse mittels Synchrotronstrahlung nach [99]. b-d) Debye-Scherrer-Beugungsbilder von verschiedenen Zuständen und Temperaturen in NiAl-10Mo. b) T_1 Raumtemperatur, Gusszustand mit einer regellosen Orientierungsverteilung. c) T_2 entspricht der Liquidustemperatur, die Fernordnung löst sich auf und diffuse Ringe erscheinen. d) T_3 ist knapp unter der Liquidustemperatur und entspricht der Erstarrungsfront. Neben den diffusen Ringen sind die beiden Phasen (NiAl und Mischkristall) erkennbar, welche eine ausgeprägte Textur aufweisen.
- Abbildung 9: In-situ-Versuchsaufbau an der P07, Petra III (DESY/Hamburg)

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 10: a) Das Innere der Prozesskammer: Die wassergekühlten Spannbacken und die Hochfrequenzspule als Heizquelle sind gekennzeichnet. Der Röntgenstrahl tritt auf der rechten Seite in die Kammer ein, interagiert mit der Probe und verlässt die Kammer auf der linken Seite durch das größere Fenster. b) Die Spule und eine Probe während der Erwärmung: Die Pfeile zeigen die Prozessbewegung in Bezug auf Translation, bzw. Abzugsgeschwindigkeit v und Rotationsgeschwindigkeit R an.
- Abbildung 11: a) Ausschnitt der Liquidusprojektion des NiAl-Cr-Mo-Systems basierend auf Ref. [17]. Die untersuchten Legierungen auf der eutektischen Rinne sind durch blaue, offene Symbole hervorgehoben und werden in b) in Bezug auf die nominelle Zusammensetzung und x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ aufgeführt.
- Abbildung 12: REM-BSE-Aufnahmen von a) NiAl-34Cr, b) NiAl-31Cr-3Mo, c) NiAl-28Cr-6Mo, d) NiAl-20,6Cr-9,3Mo, e) NiAl-9,6Cr-10,3Mo, f) NiAl-3,4Cr-10,17Mo, g) NiAl-1,1Cr-9,9Mo, h) NiAl-0,65Cr-9,955Mo und i) NiAl-10Mo im Gusszustand (nicht gerichtet erstarrt). Es ist zu beachten, dass die Vergrößerungen nicht bei allen Aufnahmen übereinstimmen.
- Abbildung 13: Experimentell bestimmte Volumenanteile der Verstärkungsphase als Funktion von x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ (blaue, offene Symbole) im Vergleich zu den berechneten Volumenanteilen basierend auf den Daten in Ref. [17]. Rote Pfeile zeigen die Richtung der Verschiebung des Volumenanteils während des Abkühlens von der Solidustemperatur auf Raumtemperatur an. Die Nummern „I“ bis „IV“ und die Farbgebung stimmen mit Abbildung 11 überein.
- Abbildung 14: REM-BSE-Bilder (links) und entsprechende EDX-Karten der einzelnen Elemente des gleichen Sichtfelds der untersuchten Legierungen: a) NiAl-34Cr, b) NiAl-9,6Cr-10,3Mo und c) NiAl-10Mo. Die Aufnahmen (b, c) wurden mit gleicher Vergrößerung aufgenommen. Die roten Pfeile markieren Koloniegrenzen.
- Abbildung 15: a) Gitterparameter bei Raumtemperatur als Funktion von x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$. Die roten, quadratischen Symbole beziehen sich auf a_{NiAl} . Die blauen, offenen Symbole zeigen den Gitterparameter des Mischkristalls $a_{(\text{Cr},\text{Mo})}$. Für die Legierungen zwischen 30 und 85 % Mo im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ wurden zwei Mischkristalle nachgewiesen. Die oberen, halbgefüllten Symbole und die unteren, halbgefüllten Symbole markieren den Gitterparameter des Mo-reichen $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ bzw. des Cr-reichen $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$. b) Berechnete Gitterfehlpassung δ bei Raumtemperatur als Funktion von x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$. Die Detailansicht zeigt, dass bei 0,66 % Mo im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ keine Gitterfehlpassung, also ein δ von Null erwartet wird.

- Abbildung 16: EBSD-Orientierungskarten gemäß der inversen Polfigur von: a) NiAl-34Cr, b) NiAl-9,6Cr-10,3Mo, c) NiAl-10Mo. Das Standarddreieck umschließt [001], [011] und [111]. d) Beugungsmusterqualität des Gefügausschnitts aus a). e) REM-BSE-Aufnahme entsprechend des Gefügausschnitts aus b). Die rote Linie markiert die Grenze zwischen den beiden Kolonietypen. Die roten Pfeile zeigen auf benachbarte Koloniegrenzen mit der gleichen Orientierungsbeziehung. f) Beugungsmusterqualität des Gefügausschnitts aus c).
- Abbildung 17: Atomistisches Modell basierend auf der ermittelten Orientierungsbeziehung und die 112 als mögliche Grenzfläche zwischen $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ und NiAl. Die roten Pfeile beziehen sich auf den Abstand zwischen übereinstimmenden Bereichen. [111] ist parallel zur Grenzfläche und es wurden die Gitterparameter für a) Mo-reiches $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ und b) Cr-reiches $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ verwendet.
- Abbildung 18: Experimentell bestimmte Fehlpassung der d-Abstände für 100, 110 und 112. Die oben halbgefüllten Symbole bzw. die unten halbgefüllten Symbole beziehen sich auf die Mo-reichen bzw. Cr-reichen Bereiche in den Kolonien.
- Abbildung 19: a) Binäres Cr-Mo-Phasendiagramm aus Abbildung 5. b) Umwandlungstemperaturen in Abhängigkeit von x_{Mo} im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ entlang der eutektischen Rinne aus Abbildung 11a. Die nominelle Zusammensetzung von NiAl-9,6Cr-10,3Mo ist mit einer grünen Linie hervorgehoben. Die beiden gestrichelten Linien beziehen sich auf die umgerechneten Zusammensetzungen basierend auf experimentell bestimmten Gitterparametern. Blaue Kreise markieren die Schnittpunkte zwischen dem Cr-reichen $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ bzw. Mo-reichen $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ und dem Zweiphasengebiet bei hohen Temperaturen. Blaue quadratische Symbole verweisen auf die Schnittpunkte mit der Mischungslücke.
- Abbildung 20: Die durchgezogene Linie entspricht der Erstarrungssimulation nach Scheil für NiAl-9,6Cr-10,3Mo. Die mit der gestrichelten Linie verbundenen Kreissymbole stellen die experimentell ermittelten Werte der Festphase dar, welche sich aus einer Flächenanalyse der Beugungsbilder ergeben, die während der In-situ-Untersuchung einer raschen Abkühlung entstanden. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Temperaturachsen angepasst.

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 21: a) Ausschnitt aus dem NiAl-9,6Cr-10,3Mo Debye-Scherrer-Diffraktogramm bei ≈ 1540 °C. Die NiAl- und $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ -Ringe sind rot bzw. blau markiert. Ein Detailausschnitt zeigt die $\{200\}$ -Ringe, welche jeweils mit einem roten bzw. blauen Pfeil gekennzeichnet sind. b) Normiertes Linienprofil der $\{200\}_{\text{NiAl}}$ und $\{200\}_{\text{Cr,Mo}}$ Beugungsmaxima bei verschiedenen Temperaturen. Die Intensität ist in Bezug auf die maximale Intensität und der d -Abstand in Bezug auf den d -Abstand an der maximalen Intensität normiert. Die Farbgebung stimmt mit Abbildung 20 überein.
- Abbildung 22: a) REM-BSE-Bild von NiAl-9,6Cr-10,3Mo im Gusszustand (oben) und nach einer 800 °C Wärmebehandlung von 2000 h (unten). b) Normiertes $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ -Linienprofil nach den Wärmebehandlungen und im Gusszustand. Die Intensität ist auf die maximale Intensität und der d -Abstand auf den d -Abstand an der maximalen Intensität normiert.
- Abbildung 23: REM-BSE-Aufnahmen parallel (Hauptbild) und senkrecht (Detailansicht) zur Abzugsrichtung bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 60 mm/h: a) NiAl-34Cr, b) NiAl-33,4Cr-0,6Mo, c) NiAl-28Cr-6Mo, d) NiAl-9,6Cr-10,3Mo, e) NiAl-1,8Cr-10,54Mo, f) NiAl-10Mo. Für a und b wurde für die Aufnahmen parallel zur Abzugsrichtung eine andere Vergrößerung gewählt. Der Pfeil zeigt die GD an.
- Abbildung 24: a) REM-BSE Gefügaufnahme von NiAl-10Mo im Gusszustand, b) Zonenschmelzprozess, c) REM-BSE Gefügaufnahme von NiAl-10Mo im gerichtet erstarrten Zustand. d) Beugungsbild bei Raumtemperatur im Gusszustand mit einer regellosen Orientierungsverteilung. Blaue Ringe entsprechen dem Mischkristall. Rot markiert die NiAl-Ringe. e) Beugungsbild bei der Liquidustemperatur. Die Fernordnung löst sich auf und diffuse Ringe erscheinen, welche der Schmelze entsprechen. f) Beugungsbild bei einer Temperatur knapp unter der Liquidustemperatur, entspricht der Erstarrungsfront, da neben den diffusen Ringen die beiden Phasen (NiAl und Mischkristall) erkennbar sind. g) Beugungsbild bei Raumtemperatur nach der gerichteten Erstarrung. In f) und g) ist eine ausgeprägte Vorzugsorientierung zu sehen.
- Abbildung 25: a) NiAl-10Mo Beugungsbild an der Erstarrungsfront. Die Intensitätsmaxima der Mischkristallringe sind mit blauen Symbolen und die der NiAl-Ringe mit roten Symbolen markiert. Der Pfeil zeigt die GD an. b) Die Ebenen welche zu den Intensitätsmaxima führen, sind jeweils mit einer Symbolform gekennzeichnet: Rechteck für 100 und 200, Oval für 110 und Dreieck für 111.

- Abbildung 26: Beugungsbilder an der Erstarrungsfront von a) NiAl-34Cr, b) NiAl-33,4Cr-0,6Mo, c) NiAl-28Cr-6Mo, d) NiAl-20,6Cr-9,3Mo, e) NiAl-9,6Cr-10,3Mo, f) NiAl-3,4Cr-10,17Mo, g) NiAl-1,8Cr-10,05Mo, h) NiAl-0,65Cr-9,955Mo und i) NiAl-10Mo. Die Abzugsgeschwindigkeit war in allen Fällen 60 mm/h. Der Pfeil zeigt die GD an.
- Abbildung 27: Azimutaler Winkelbereich φ der 200-Ringe in Abhängigkeit von x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$. Rote Rechtecke stehen für NiAl, die blauen Kreise für $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$.
- Abbildung 28: Beugungsbilder nach der gerichteten Erstarrung bei Raumtemperatur von a) NiAl-34Cr, b) NiAl-33,6Cr-0,6Mo, c) NiAl-28Cr-6Mo, d) NiAl-20,6Cr-9,3Mo, e) NiAl-9,6Cr-10,3Mo, f) NiAl-3,4Cr-10,17Mo, g) NiAl-1,8Cr-10,05Mo, h) NiAl-0,65Cr-9,955Mo und i) NiAl-10Mo. Die Abzugsgeschwindigkeit war immer 60 mm/h. Der Pfeil zeigt die Lage der GD an. Die Detailaufnahmen in d) bis f) zeigen Ausschnitte der 200NiAl- und 200Cr, Mo-Ringe.
- Abbildung 29: a) Normierte Linienprofile der $\{200\}_{\text{Cr},\text{Mo}}$ und $\{200\}_{\text{NiAl}}$ Beugungsmaxima bei verschiedenen Abzugsgeschwindigkeiten für NiAl-9,3Cr-10,3Mo. b) Umwandlungstemperaturen in Abhängigkeit von x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$. Die vertikalen Linien beziehen sich auf die umgerechneten Zusammensetzungen basierend auf experimentell bestimmten Gitterparametern bei 18 und 60 mm/h sowie im Gusszustand. Die oben, halbgefüllten Symbole und die unten, halbgefüllten Symbole markieren den Mo-reichen $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ bzw. den Cr-reichen $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$.
- Abbildung 30: a) Gitterparameter an der Erstarrungsfront bei 60 mm/h als Funktion von x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$. Die roten, unten halbgefüllten Symbole beziehen sich auf den NiAl-Gitterparameter senkrecht zur GD. Die roten, seitlich halbgefüllten Symbole beziehen sich auf den NiAl-Gitterparameter parallel zur GD. Die blauen Symbole beziehen sich auf den Gitterparameter des Mischkristalls. Die Richtungsabhängigkeit ist jeweils wie bei NiAl unterschieden. b) Berechnetes δ an der Erstarrungsfront als Funktion von x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$. Da an der Erstarrungsfront kein richtungsabhängiger Unterschied zwischen den Gitterparameter ermittelt wurde, ist δ isotrop.
- Abbildung 31: Atomistisches Modell basierend auf der ermittelten Orientierungsbeziehung mit 110 als Grenzfläche zwischen Mo_{MK} und NiAl. Die roten Pfeile beziehen sich auf den Abstand zwischen übereinstimmenden Bereichen. Die [001]-Richtung ist parallel zur Grenzfläche. Die Gitterparameter a) an der Erstarrungsfront und b) bei Raumtemperatur wurden genutzt.

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 32: a) Gitterparameter bei Raumtemperatur und 60 mm/h als Funktion von $x\text{Mo}$ im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$. Die roten unten halbgefüllten Symbole beziehen sich auf den NiAl-Gitterparameter senkrecht zur GD. Die seitlich halbgefüllten Symbole beziehen sich auf den NiAl-Gitterparameter parallel zur GD. Die blauen Symbole beziehen sich auf den Gitterparameter des Mischkristalls, dabei sind sie senkrecht und parallel jeweils wie bei NiAl unterschieden. b) Berechnete δ bei Raumtemperatur als Funktion von $x\text{Mo}$ im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$.
- Abbildung 33: NiAl-34Cr Beugungsbild bei Raumtemperatur. Die Intensitätsmaxima auf den Mischkristall- und NiAl-Ringen sind mit blau-roten Symbole gekennzeichnet. Rote Symbole markieren ausschließlich NiAl-Ringe. Die Ebenen die zu den Intensitätsmaxima führen, sind jeweils mit einer Symbolform gekennzeichnet: Rechteck für 100 und 200, Oval für 110 und Dreieck für 111. Die grünen Pfeile heben die nicht zugeordneten Intensitätsmaxima hervor.
- Abbildung 34: a) Intensitätsmaxima und Positionen entlang des azimutalen Winkels φ für verschiedene Abzugsgeschwindigkeiten in NiAl-34Cr. Mit gestrichelten Linien sind die perfekten Positionen der Intensitätsmaxima entlang des $\{110\}$ -Ringes für eine 001- und 111-Richtung parallel zur GD markiert. Die Pfeile markieren Intensitätsmaxima, welche noch zugeordnet werden müssen. b) REM-BSE-Aufnahmen von NiAl-34Cr senkrecht zur GD, die helle und die dunkle Phase entsprechen dem Cr_{MK} bzw. der NiAl-Matrix. Von unten nach oben entsprechen die Aufnahmen den Abzugsgeschwindigkeiten 18 mm/h, 60 mm/h, 120 mm/h und 180 mm/h. Es gilt dieselbe Vergrößerung für alle Aufnahmen.
- Abbildung 35: Abgeleitete *rocking-curves* der a) $\{110\}$ -Ringe und b) $\{200\}$ -Ringe bei verschiedenen Geschwindigkeiten. Mit gestrichelten Linien sind die idealen Positionen der Intensitätsmaxima entlang der Ringe für eine 001-, 110- und 111-Richtung parallel zur GD markiert.
- Abbildung 36: a) Abgeleitete *rocking-curves* der $\{200\}$ -Ringe von NiAl-33,4Cr-0,6Mo bei 18 mm/h, 60 mm/h und 180 mm/h. Mit gestrichelten Linien sind die idealen Positionen der Intensitätsmaxima entlang der Ringe für eine 001-, 110- und 111-Richtung parallel zur GD markiert. b) REM-BSE-Aufnahmen von NiAl-33,4Cr-0,6Mo parallel und senkrecht zur GD, die helle und die dunkle Phase entsprechen dem $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ bzw. der NiAl-Matrix. Die Pfeile ordnen die Aufnahmen von unten nach oben den Abzugsgeschwindigkeit 18 mm/h, 60 mm/h und 180 mm/h zu. Es gilt dieselbe Vergrößerung für die jeweilige Richtung.

- Abbildung 37: Gitterfehlpassung in Abhängigkeit von den Abzugsgeschwindigkeiten. Die roten und schwarzen Symbole entsprechen δ an der Erstarrungsfront bzw. bei Raumtemperatur. Die Farbgebung der Bereiche entspricht den ermittelten Vorzugsorientierungen aus Abbildung 35: Rot 001, Blau $\langle 111 \rangle$ und Grün 011. Daraus ergeben sich für die gemischten Komponenten Gelb für 001+110 und Türkis für 110+111.
- Abbildung 38: Beugungsbilder bei Raumtemperatur für a) NiAl-34Cr bei 18 mm/h und b) NiAl28Cr-6Mo bei 60 mm/h. Die Intensitätsmaxima der Mischkristall- und NiAl-Ringe sind mit blau-roten Symbolen und die der NiAl-Ringe mit roten Symbolen markiert. Die Ebenen die zu den Intensitätsmaxima führen, sind jeweils mit einer Symbolform gekennzeichnet: Rechteck für 100 und 200, Oval für 110 und Dreieck für 111. c) Darstellung der Orientierungsbeziehung Typ 1 mit 111-Richtung parallel zur GD. d) Darstellung der Orientierungsbeziehung Typ 2 und 111-Richtung parallel zur GD.
- Abbildung 39: EBSD Orientierungskarten von a) NiAl-31Cr-3Mo und b) NiAl-28Cr-6Mo gemäß der inversen Polfigur der GD. Das Standarddreieck umschließt [001], [011] und [111]. c) Beugungsmusterqualitätskarte entsprechend des Gefügebrauchschnitts aus a). d) Bildqualitätskarte entsprechend des Gefügebrauchschnitts aus b). Die rote Linie markiert die Grenze zwischen den beiden Kolonietypen. Die Blickrichtung entspricht der GD.
- Abbildung 40: a) Abgeleitete *rocking-curves* der {200}-Ringe von NiAl-9,6Cr-10,3Mo bei 18, 60 und 180 mm/h. Mit gestrichelten Linien sind die idealen Positionen der Intensitätsmaxima entlang der Ringe für eine 001-, 110- und 111-Richtung parallel zur GD markiert. b) REM-BSE-Aufnahmen von NiAl-9,6Cr-10,3Mo parallel und senkrecht zur GD, die helle und die dunkle Phase entsprechen dem $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ bzw. der NiAl-Matrix. Von unten nach oben entsprechen die Aufnahmen der Abzugsgeschwindigkeit von 18 mm/h, 60 mm/h und 180 mm/h. Es gilt dieselbe Vergrößerung für die jeweilige Richtung.
- Abbildung 41: Abgeleitete *rocking-curves* der {200}-Ringe von a) NiAl-1,8Cr-10,05Mo und b) NiAl-10Mo bei 18, 60 und 180 mm/h. Mit gestrichelten Linien sind die idealen Positionen der Intensitätsmaxima entlang der Ringe für eine 001-, 110- und 111-Richtung parallel zur GD markiert.
- Abbildung 42: Farbige Flächen entsprechen Vorzugsorientierungen, welche aus den Debye-Scherrer-Beugungsbildern abgeleitet wurden. Die Piktogramme fassen die nachgewiesenen Orientierungsbeziehungen mittels EBSD zusammen.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 43: Experimentell bestimmte Volumenanteile der Verstärkungsphase als Funktion von x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ im gerichtet erstarrter Zustand (blaue, halb offene Symbole) im Vergleich zu den berechneten Volumenanteilen basierend auf den Daten in Referenz [17].

9 Tabellenverzeichnis

- Tabelle 1: Nominelle Zusammensetzung aufgelistet nach dem jeweiligen x_{Mo} im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$.
- Tabelle 2: Chemische Zusammensetzungen der Legierungen mit 90 und 95 % Mo im $(\text{Cr},\text{Mo})_{\text{MK}}$ in At.%. * bezeichnet die globale ICP-OES Messung und ** die lokale standard-bezogene EDX Messung. Berechnungen entsprechen einer Temperatur von 1000°C.
- Tabelle 3: Zusammenfassung der mittels EBSD bestimmten Fehlorientierung in NiAl-34Cr, NiAl-9,6Cr-10,3Mo und NiAl-10Mo sowie die schematische Darstellung der Orientierungsbeziehung für die Kolonietypen 1 und 2.
- Tabelle 4: Zusammenfassung der mittels EBSD bestimmten Fehlorientierung. In beiden Fällen ist die 111-Richtung parallel zur GD.
- Tabelle 5: Vergleich resultierende Winkelbereiche für eine Abweichungen von 5° und 10° für beide Vorzugsorientierungen.

10 Anhang

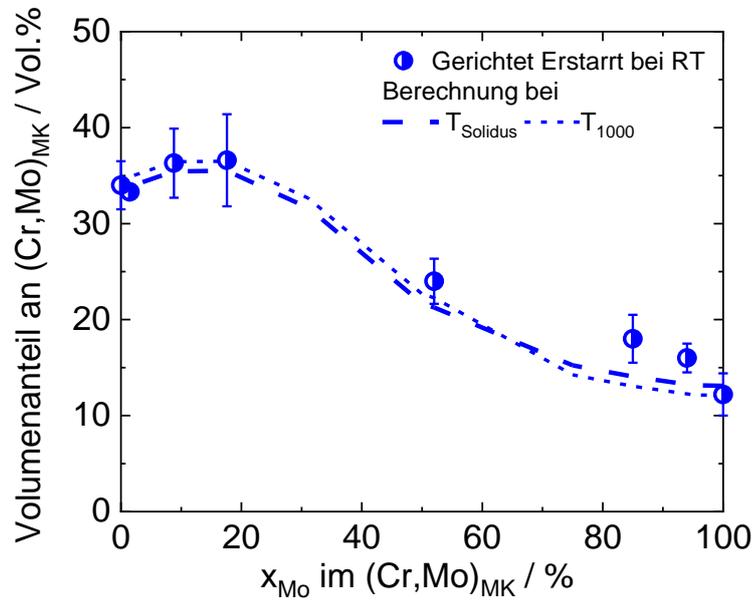


Abbildung 43: Experimentell bestimmte Volumenanteile der Verstärkungsphase als Funktion von x_{Mo} im $(\text{Cr,Mo})_{\text{MK}}$ im gerichtet erstarrter Zustand (blaue, halb offene Symbole) im Vergleich zu den berechneten Volumenanteilen basierend auf den Daten in Referenz [17].

Tabelle 5: Vergleich resultierende Winkelbereiche für eine Abweichungen von 5° und 10° für beide Vorzugsorientierungen.

Abweichung Von	GD 	GD
$\langle 001 \rangle \parallel \text{GD}$	3,6 - 5,1°	8,5 - 12°
$\langle 111 \rangle \parallel \text{GD}$	2,6 - 5,1°	5,7 - 10,5°

11 Publikationen

D. Schliephake, C. Gombola, A. Kauffmann, J. H. Perepezko und M. Heilmaier: *Enhanced Oxidation Resistance of Mo-Si-B-Ti Alloys by Pack Cementation*, Oxidation of Metals 88 (2017) 267-277.

D. Schliephake, A. Kauffmann, X. Cong, C. Gombola, M. Azim, B. Gorr, H.-J. Christ, M. Heilmaier: *Constitution, oxidation and creep of eutectic and eutectoid Mo-Si-Ti alloys*, Intermetallics 104 (2019) 133-142.

C. Gombola, D. Schliephake, J. H. Perepezko und M. Heilmaier: *Creep of an oxidation resistant coated Mo-9Si-8B alloy*, Intermetallics 140 (2020) 106743.

C. Gombola, A. Kauffmann, G. Geramifard, M. Blankenburg und M. Heilmaier: *Microstructural Investigations of Novel High Temperature Alloys Based on NiAl-(Cr,Mo)*, Metals 10 (2020) 961.

G. Geramifard, C. Gombola, P. Franke und H. J. Seifert: *Oxidation behaviour of NiAl intermetallics with embedded Cr and Mo*, Corrosion Science 177 (2020) 108956.

C. Gombola, G. Hasemann, A. Kauffmann, I. Sprenger, S. Laube, A. Schmitt, F. Gang, V. Bolbut, M. Oehring, M. Blankenburg, N. Schell, P. Staron, F. Pyczak, M. Krüger und M. Heilmaier: *A zone melting device for the in situ observation of directional solidification using high-energy synchrotron x rays*, Review of scientific instruments 91 (2020) 93901.

T. Hatakeyama, A. Kauffmann, S. Obert, C. Gombola, M. Heilmaier und K. Yoshimi: *Oxidation Resistance, Creep Strength and Room-Temperature Fracture Toughness of Mo-28Ti-14Si-6C-6B Alloy*, Materialia (2021) 101108.

Lebenslauf

Name Camelia Anamaria Schulz (geb. Gombola)

Geburtstag 24.11.1989

Geburtsort Plenita (Rumänien)

Familienstand verheiratet

Grundschule 1997 - 1999, *Grundschule-Schule*, Craiova (Rumänien)
1999 – 2001, *Grund- und Hauptschule*, Achern

Gymnasium 2001 - 2010, *Gymnasium-Achern*, Achern
Abschluss mit allgemeiner Hochschulreife (Abitur) 2010

Studium 2010 - 2016, *Karlsruher Institut für Technologie (KIT)*, Karlsruhe
Studium des Maschinenbaus
Abschluss als Master of Science 2016
Masterarbeit im Fachgebiet *Physikalische Metallkunde* mit dem Titel:
Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit von Mo-Si-B-Ti-Legierungen durch „Pack-Cementation“

Promotion seit 01.05.2016, *Karlsruher Institut für Technologie (KIT)*, Karlsruhe
Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung
Physikalische Metallkunde des IAM-Werkstoffkunde (IAM-WK)

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 12.04.2021

(Camelia Schulz)

Danksagung

Die vorliegende Dissertation konnte nur entstehen, weil mich zahlreiche Personen auf verschiedene Arten und Weisen unterstützt haben und dazu beigetragen haben die Arbeit voranzutreiben. Bei all diesen Personen möchte ich mich nun bedanken.

An erster Stelle bedanke ich mich bei Prof. Martin Heilmaier für die Möglichkeit diese Dissertation am IAM-WK anfertigen zu können. Für die wissenschaftlichen Ratschläge sowie die schnellen und ausführlichen Feedbacks zu Abstracts und Manuskripten bin ich besonders dankbar. Das von ihm entgegengebrachte Vertrauen und die eingeräumten Freiheiten schätze ich sehr, da diese dazu beigetragen haben meine eigenen Ideen zu verfolgen und zu verwirklichen.

Prof. Florian Pyczak danke ich herzlich für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens sowie für die Diskussionen im Rahmen des FlexiDS Projektes.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Alexander Kauffmann für die vielen interessanten und lehrreichen Diskussionen, die den Fortschritt meiner Arbeit geprägt haben und dafür, dass seine Tür immer für mich offen stand. Außerdem danke ich ihm sehr für die Durchführung zahlreicher mikroskopischer Untersuchungen am Campus Nord.

Ich bedanke mich bei meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen der Abteilung Physikalische Metallkunde. Bei Dr. Daniel Schliephake bedanke ich mich, dass ich unter seiner Anleitung meine Masterarbeit anfertigen konnte, wodurch ich diese Abteilung kennen und schätzen lernte. Bei Dr. Anke Schmitt möchte ich mich besonders für die wissenschaftlichen Gespräche zu Beginn meiner Promotionszeit sowie für den Zuspruch von Mut bedanken. Durch ihre Leidenschaft und ihr Engagement bei der Arbeit schaffte sie es mich zu motivieren und für mich ein Vorbild zu werden. Dr. Sascha Seils danke ich für zahlreiche Geräteeinweisungen und die experimentelle Unterstützung. Er und Dr. Hans Chen waren immer für mich da und dafür bin ich ihnen sehr dankbar. Dr. Hans Chen und Stephan Laube danke ich außerdem für das Korrekturlesen diverser Manuskripte und meiner Dissertation sowie für die wertvollen Korrekturvorschläge. Außerdem möchte ich mich bei Stephan Laube und Ioannis Sprenger für die Vorbereitung und die Durchführung der vier jeweils fast einwöchigen Messzeiten am DESY bedanken. Wir schafften es gemeinsam die Zeit effizient zu gestalten, sodass trotz wenig Schlaf erfolgreiche Experimente, aber auch wertvolle Erfahrungen und witzige Erinnerungen entstanden. Auch bei Dr. Ulla Hauf, Aditya Srinivasan Tirunilai, Susanne Obert, Frauke Hinrichs und Georg Winkens möchte ich mich für die intensiven, wissenschaftlichen Diskussionen und den privaten Gesprächen sowie schönen gemeinsamen Unternehmungen bedanken.

Publikationen

Dr. Riesch-Oppermann danke ich für die Koordination des IMD Graduiertenkollegs, in dessen Rahmen ein Teil dieser Arbeit entstand. Einen Dank möchte ich ebenfalls Dr. Michael Kellner und Golnar Geramifard für die erfolgreiche Zusammenarbeit in diesem Projekt aussprechen.

Für die Zusammenarbeit im FlexiDS Projekt, in dessen Rahmen ein wichtiger Teil dieser Arbeit entstand, danke ich einer Reihe von Personen der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg und des Helmholtz-Zentrums Geesthacht. Prof. Manja Krüger und Dr. Peter Staron danke ich für die zahlreichen Diskussionen bei diversen Projekttreffen. Dr. Michale Oehring, Dr. Malte Blankenburg und Dr. Katja Hauschildt gebührt ein besonderer Dank für den Input im Umgang mit den erzielten Messdaten und die Unterstützung bezüglich Interpretation und Auswertungen der In-situ-Experimente. Für die technische Unterstützung und die Vorbereitung der Messzeiten an der Beamline bedanke ich mich bei Dr. Norbert Schell sowie Ursula Tietze. Dirk Matthiessen danke ich für die unglaubliche Hilfe im Umgang mit dem Auf- und Abbau der Anlage am DESY und HZG. Außerdem sei die Hilfe von Dr. Georg Hasemann und Dr. Volodymyr Bolbut während der Messzeiten dankend erwähnt.

Zahlreiche Personen und Institutionen am IAM-WK und generell am KIT haben zur vorliegenden Arbeit beigetragen. Mein besonderer Dank gilt den Technikern, den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt und den Mitarbeiterinnen der Materialografie. Nicht zuletzt danke ich meinen studentischen Hilfskräften: Sebastian Sakmann, Aaron Bossen, Luis Wengenmayer, Sebastian Oschmann, Leon Winheim.

Abschließend möchte ich mich besonders bei meinen Freundinnen Natalia Schastov und Dominique Kreichgauer für das Korrekturlesen und bei Veronika Krämer für die zahlreichen gemeinsamen Schreibtage, den Input und die Motivation bedanken. Schließlich bedanke ich mich bei meiner Familie, die mich während der letzten Jahre angetrieben und unterstützt haben. Besonders danke ich jedoch meinem Mann Julian und meiner Schwester Andra, die mir weit über die Arbeit hinaus den Rücken gestärkt haben und mir zu jedem Zeitpunkt und bei jeder Entscheidung Verständnis entgegengebracht haben.