

Phasenumwandlungen zur systematischen Gefügeeinstellung mehrphasiger Ta-Mo-Ti-Cr-Al-Legierungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

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

DISSERTATION

von

M.Sc. Stephan Laube

Tag der mündlichen Prüfung: 05.04.2023

Hauptreferent: **Prof. Dr.-Ing. Martin Heilmaier**
Institut für Angewandte Materialien (IAM)
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Korreferent: **Prof. Dr.-Ing. Hans-Jürgen Christ**
Institut für Werkstofftechnik
Universität Siegen



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Nicht kommerziell - Keine Bearbeitungen 4.0 International Lizenz (CC BY-NC-ND 4.0 DE):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.de>

Kurzfassung

Legierungen mit komplexer Zusammensetzung (CCA, engl. *Compositionally Complex Alloys*) sind durch nahe äquimolare oder äquimolare Zusammensetzung mit typischerweise vier bis sechs Elementen definiert. Im Gegensatz zu konventionellen Legierungen mit einem Basis-Element erlauben die zusätzlichen Freiheitsgrade durch den erweiterten Zusammensetzungsbereich die Synthese von Legierungen mit einem außergewöhnlichen Eigenschaftsportfolio. Im Bereich der Konstruktionswerkstoffe für Hochtemperaturanwendungen weisen Zusammensetzungen von refraktärmetallbasierten CCA (RCCA) bereits in einigen Bereichen bessere Eigenschaften als Superlegierungen auf. So zeigt zum Beispiel die äquimolare TaMoTiCrAl-Legierung vielversprechende Oxidationseigenschaften bis 1500 °C, gleichzeitig jedoch unzureichende mechanische Eigenschaften bei tiefen Temperaturen. In zahlreichen untersuchten CCA konnte die beobachtete geringe plastische Verformbarkeit auf eine Kombination aus unerwünschten (intermetallischen) Phasen mit geordneten Kristallstrukturen der Matrix zurückgeführt werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, Legierungen aus dem System Ta-Mo-Ti-Cr-Al hinsichtlich ihres Gefüges, der Phasenumwandlungen sowie der mechanischen Eigenschaften zu charakterisieren. Durch Manipulation der Zusammensetzung sollen hierbei die Festkörperphasenumwandlungen hinsichtlich der Umwandlungstemperaturen und -pfade verändert werden, um ein optimiertes Gefüge für Hochtemperaturanwendungen einzustellen. Eine thermodynamische Datenbank wurde hierbei genutzt, um die zu erwarteten Phasenverteilungen bei unterschiedlichen Legierungszusammensetzungen und Temperaturen vorherzusagen.

Untersuchungen im System $(100-x)(\text{MoTiCr})-x\text{Al}$ (wobei x die Elementkonzentration in At.% ist) validierten die Annahme, dass sich der Ordnungsgrad der kubisch-raumzentrierten Kristallstruktur gezielt durch die Al-Konzentration in diesem System manipulieren lässt. Durch thermische Analysen konnte bei Legierungen mit $x_{\text{Al}} > 10$ At.% die Phasenumwandlung beim Abkühlen eines einphasigen A2- zu einem B2-Mischkristall mittels einer athermischen Festkörperphasenumwandlung zweiter Ordnung nachgewiesen werden. Der Einfluss der Kristallstruktur auf die mechanischen Eigenschaften wurde in dieser Arbeit durch quasistatische Druckversuche analysiert, in denen ein Zusammenhang zwischen Ordnung und plastischer Verformbarkeit verifiziert werden konnte.

Neben den einphasigen Legierungen wurden ebenfalls mehrphasige Legierungen mit einer Kombination aus A2- und B2-Kristallstruktur synthetisiert. So war es möglich durch gezielte Optimierungen der Cr-, Ti- und Al-Konzentrationen unterschiedliche, mehrphasige Gefüge einzustellen. Hierbei zeigte sich, dass die Kristallstruktur der Matrix sowie der Ausscheidungen wesentlich durch die Al-Konzentration bestimmt ist. Durch die Verringerung der Cr-Konzentration bleibt die Ausbildung der unerwünschten Laves-Phase an den Korngrenzen aus. Untersuchungen auf verschiedenen Längenskalen zeigten, dass die Phasenumwandlung zur Ausscheidungsbildung der diffusionsgesteuerten, diskontinuierlichen Phasenumwandlung mit scharfen, bewegenden Grenzflächen mit den Stadien Keimbildung und Keimwachstum zuzuordnen ist.

Abstract

Compositionally complex alloys (CCA) are defined by a near-equiatomic or equiatomic composition that typically contains four to six elements. In contrast to conventional alloys, which contain only a single principal element, the additional degrees of freedom of composition adjustment enable the synthesis of alloys with an exceptional property profile. In the field of high-temperature structural materials, compositions of refractory metal-based CCA (RCCA) have demonstrated superior key properties in some areas compared to commercially used superalloys. For example, the equiatomic TaMoTiCrAl alloy exhibits promising oxidation resistance up to 1500 °C; however, this property is accompanied by compromised mechanical properties, including vanishing ductility at ambient temperatures. In many studies of CCA, low plastic deformability has been attributed to a combination of undesirable (intermetallic) phases as well as ordered crystal structures of the matrix.

The objective of the present work is to characterize alloys of the Ta-Mo-Ti-Cr-Al RCCA system according to their microstructure, phase transformations and mechanical properties. By varying the composition, the solid-state phase transformations should be modified in terms of transformation temperature and transformation pathway. A thermodynamic database was used to predict the expected phase stability ranges at different compositions and temperatures.

Investigations in the $(100-x)(\text{MoTiCr})-x\text{Al}$ system (where x is the atomic concentration in at.%) validated the assumption that the crystal structure can be manipulated by adjusting the Al concentration in this system. Thermal analysis revealed that the phase transformation from a single-phase A2 to B2 solid solution consists of a second-order athermal solid-state phase transformation during cooling in alloys with $x_{\text{Al}} > 10$ at.%. The influence of the crystal structure on the mechanical properties was analyzed using quasi-static compression tests to verify a correlation of order and low plastic deformability.

In addition to the single-phase alloys, multiphase alloys were considered with a combination of A2 and B2 crystal structures. Accordingly, different multiphase microstructures were obtained by specific optimization of the Cr, Ti, and Al concentrations. The Al concentration was found to control the crystal structure of the matrix and the precipitates. In contrast, the formation of the undesirable Laves phase at the grain boundaries was prevented by reducing the Cr concentration. Investigations on multiple length scales found that the phase transformation that leads to the formation of particles, can be assigned to a diffusion-controlled, discontinuous precipitation process by nucleation and growth with a sharp, moving interface.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Grundlagen	11
2.1	Refraktärmetallbasierte, konfigurationsentropiestabilisierte Legierungen ..	11
2.2	Relevante Kristallstrukturen und Phasen des Systems Ta-Mo-Ti-Cr-Al.....	12
2.2.1	A2- und B2-Kristallstruktur	12
2.2.2	Laves-Phase	15
2.3	Relevante Phasenumwandlungen	18
2.3.1	Thermodynamische Beschreibung	21
2.3.2	Synkretische Unterteilung von Phasenumwandlungen	25
2.3.3	Keimbildung und Keimwachstum sowie spinodale Entmischung.....	27
3	Experimentelle Durchführung	31
3.1	Werkstoffherstellung und -verarbeitung.....	31
3.1.1	Schmelzmetallurgische Herstellung.....	31
3.1.2	Wärmebehandlung	32
3.2	Werkstoffcharakterisierung.....	33
3.2.1	Rasterelektronenmikroskopie.....	33
3.2.2	Röntgendiffraktometrie.....	34
3.2.3	Dynamische Differenzkalorimetrie.....	34
3.2.4	Transmissionselektronenmikroskopie	36
3.2.5	Atomsondentomographie	37
3.2.6	Dichtebestimmung.....	38
3.3	Mechanische Werkstoffprüfung	38
3.3.1	Härtemessung.....	38
3.3.2	Druckversuche.....	39
3.4	Thermodynamische Modellierung	39
4	Einphasige Mo-Ti-Cr-Al-Legierungen	41
4.1	Thermodynamische Berechnungen und Legierungsauswahl.....	41
4.2	Gefügecharakterisierung	43
4.3	Thermische Analyse	47
4.4	Mechanische Charakterisierung.....	49
5	Gefügeoptimierte Ta-Mo-Ti-Cr-Al-Legierungen	55
5.1	Thermodynamische Berechnungen und Legierungsauswahl.....	55
5.2	Einfluss der Variation der Ti-Konzentration.....	60
5.2.1	Gefügecharakterisierung.....	61

5.2.2	Thermische Analyse.....	63
5.3	Einfluss der Variation der Al-Konzentration	67
5.3.1	Gefügecharakterisierung	69
5.3.2	Thermische Analyse.....	74
5.3.3	Entmischungsvorgänge.....	80
5.3.4	Thermische Stabilität des Gefüges.....	88
5.3.5	Mechanische Eigenschaften.....	94
5.3.6	Beziehung von Kristallstruktur und Gefüge mit den mechanischen Eigenschaften	95
6	Zusammenfassung	99
7	Literaturverzeichnis	103
8	Abbildungsverzeichnis	117
9	Tabellenverzeichnis	123
10	Anhang	124
	Publikationen	125
	Danksagung	127

Abkürzungsverzeichnis

APT	Atomsondentomographie (engl. atom probe tomography)
At.%	Atomprozent
BSE	Rückstreuelektronen (engl. back scattered electrons)
bzw.	beziehungsweise
CALPHAD	Calculation of Phase Diagram
CCA	Legierung mit komplexer Zusammensetzung (engl. Compositionally Complex Alloy)
DF	Dunkelfeld (engl. dark field)
d. h.	das heißt
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry)
EBSD	Rückstreuelektronenbeugung (engl. electron back-scatter diffraction)
EDX	energie-dispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy)
engl.	englisch
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (engl. focused ion beam)
HAADF	Winkelaufgelöster Dunkelfelddetektor (engl. high angle annular dark field)
HEA	konfigurationsentropiestabilisierte Legierung (engl. High Entropy Alloy)
HV	Härte nach Vickers
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma (engl. inductively coupled plasma)
krz	Kubisch-raumzentriert
OES	Optische Emissionsspektrometrie (engl. optical emission spectrometry)
ppm	Millionstel (engl. parts per million, 10^{-6})
Ref.	Referenz
REM	Rasterelektronenmikroskop/-ie
RT	Raumtemperatur
SAD	Kleinbereichsbeugung (engl. selected area (electron) diffraction)
SE	Sekundärelektronen (engl. secondary electrons)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop/-ie (engl. scanning transmission electron microscopy)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop/-ie
u. a.	unter anderem
Vol.%	Volumenprozent
Wt.%	Gewichtsprozent
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction)
z. B.	zum Beispiel

Formelzeichen

Formelzeichen	Typische Einheit	Beschreibung
a	nm	Gitterkonstante
α_{th}	1/K	isobarer thermischer Ausdehnungskoeffizient
α	°	Winkel
A	%	Bruchdehnung
b	nm	Betrag des Burgersvektors
C_p	J/(K · mol)	Spezifische Wärmekapazität
dH/dT	J/(K · mol)	Temperaturabhängige Ableitung der Enthalpie nach der Temperatur
d_{Mittel}	nm	Durchschnittlicher Durchmesser
$E_{Grenz/Spannung}$	J/m ²	Grenzflächen-/Spannungsfeldenergie
ε	%	Dehnung
ε_t	%	technische Dehnung
$\dot{\varepsilon}$	1/s	Dehnrage
ε_{el}	Pa	elastische Verzerrungsenergie
f	-	Flächenanteil
F	N	Kraft
G_i	J/mol	Freie Enthalpie
G, μ	Pa	Schubmodul
g	m/s ²	Normalfallbeschleunigung aufgrund der Schwerkraft
γ	J/m ²	Oberflächenenergie
$\dot{\gamma}$	1/s	Scherrate
HV	-	Vickers-Härte
H	GPa	Härte
H_i	J/mol	Enthalpie
k	J/(K · mol)	Boltzmann-Konstante
λ	nm	Abstand von benachbarten Peierstälern
p	N/m ²	Druck
r_{krit}	nm	Kritischer Radius von Ausscheidungen
R	J/(K · mol)	Universelle Gaskonstante
σ	MPa	Spannung
σ_t	MPa	technische Spannung

$\sigma_{p0,2}$	MPa	0,2%-Dehngrenze
$\sigma_{MK/VS/HP/A}$	MPa	Verfestigungsanteile
T	K	Temperatur
\dot{T}	K/min	Heiz- oder Kühlrate
T_k	K	kritische Temperatur
t_{hom}	-	homologe Temperatur
τ	N/m ²	Schubspannung
ϑ	°C	Celsius-Temperatur ($\vartheta/°C = T/K - 273,15$)
ϑ_L	°C	Liquidustemperatur
ϑ_S / T_S	°C / K	Solidustemperatur
ϑ_M	°C	Schmelztemperatur
ϑ_{A2+B2}	°C	Phasenseparationstemperatur
ϑ_{B2}	°C	Umwandlungstemperatur (A2/B2)/Ordnungstemperatur
ϑ_{DSC}	°C	experimentell (mittels DSC) ermittelte Temperatur
$\theta / 2\theta$	°	Glanzwinkel
U_i	J/mol	Potenzial
U_0	J/mol	Linienenergie einer Versetzung
U_K	J/mol	Kinkenenergie
V	m ³	Volumen
v	Vol.%	Volumenanteil/Volumenbruch
w	Wt.%	Massenanteil/Massenbruch
x	At.%	Stoffmengenanteil/Molenbruch
$(hkl), \{hkl\}$	-	Kristallographische Ebene, kristallographisch äquivalente Ebenen
$[uvw], \langle uvw \rangle$	-	Kristallographische Richtung, kristallographisch äquivalente Richtungen

1 Einleitung

Konventionelle metallische Konstruktionswerkstoffe bestehen aus einem metallischen Hauptelement (z. B. Fe, Al, Ni), zu dem weitere Legierungselemente (z. B. Cr, Mn, C) in meist geringen Mengen hinzugefügt werden. Das Hauptelement gibt hierbei das Eigenschaftsportfolio vor, jedoch können über den Anteil und die Atomsorten der Legierungselemente einige Eigenschaften gezielt eingestellt werden. Dieses klassische Legierungskonzept führte dazu, dass in den vergangenen hundert Jahren primär Legierungen in den Randbereichen von Phasendiagrammen untersucht wurden [1]. Durch die stetige Weiterentwicklung von metallischen Konstruktionswerkstoffen wurden die Legierungszusammensetzungen stets komplexer und rückten somit zunehmend weiter von den Rändern und Ecken der bekannten Phasendiagramme weg [2, 3].

Im Jahr 1997 zeigten Naka und Khan [4], dass sich aus dem Zentrum des ternären Phasendiagramms X -Al- Y (in Abbildung 1 schematisch dargestellt), mit $X = \{\text{Ti, Zr und Hf}\}$ sowie $Y = \{\text{V, Nb, Ta, Cr, Mo und W}\}$, einphasige refraktärmetallbasierte Legierungen mit geordneter kubisch-raumzentrierter Kristallstruktur (Strukturbericht B2) synthetisieren lassen. Dies war unerwartet, da eine Vielzahl der binären Kombinationen intermetallische Verbindungen ausbilden oder Mischungslücken aufweisen [4].

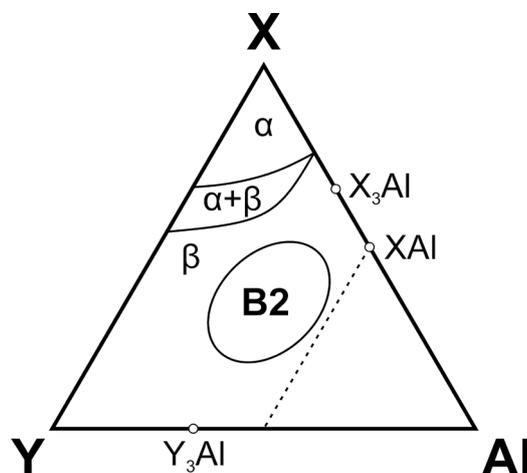


Abbildung 1: Schematisches ternäres Phasendiagramm des Systems X -Al- Y , mit $X = \{\text{Ti, Zr und Hf}\}$ sowie $Y = \{\text{V, Nb, Ta, Cr, Mo und W}\}$, nach Ref. [4].

Weiterführende Untersuchungen zur Entwicklung von Hochtemperaturwerkstoffen wurden unter anderem durch Chen et al. [5-7] ab 2016 durchgeführt. In diesen Studien wurden Legierungen mit dem Aufbau X -Al- Y_1 - Y_2 - Y_3 verwendet, wobei $X = \text{Ti}$ und $Y_1 = \{\text{Nb, Ta, Cr, Mo}\}$ sowie $Y_1 \neq Y_2 \neq Y_3$ ist. Die untersuchten äquimolaren Legierungen wiesen primär die

Einleitung

B2-Kristallstruktur wie bei Naka und Khan [4] sowie bei Raumtemperatur geringe Mengen weiterer Fremdphasen auf. Die mechanische Charakterisierung zeigte, dass die äquimolaren Legierungen keine plastische Verformbarkeit unter quasistatischer Belastung bei Raumtemperatur aufweisen. Dies konnte unter anderem auf die geordnete Kristallstruktur zurückgeführt werden.

Einer der Schwerpunkte der vorliegenden Studie ist die Entwicklung solcher komplexen Legierungen aus den Systemen $X\text{-Al-}Y_1\text{-}Y_2$, mit $X = \text{Ti}$ sowie $Y_i = \{\text{Ta, Cr, Mo}\}$. Diese Legierungen sollen bei Raumtemperatur einen einphasigen Mischkristall bilden und plastisch verformbar sein. Es werden daher auch nicht äquimolare Legierungen in Betracht gezogen, die innerhalb der Untersuchungen von Chen et al. [5–7] nicht weiter untersucht wurden.

Neben dem vorgestellten Legierungskonzept von Naka und Khan, wurde 2004 durch die Forschungsgruppen um Yeh et al. [8, 9] und Cantor et al. [10] erstmals ein neuartiges Konzept in der Legierungsentwicklung eingeführt. Es wurde die Frage formuliert, ob sich einphasige Mischkristalle mit einfachen hochsymmetrischen Kristallstrukturen in Legierungen mit mehreren Hauptelementen (fünf Elemente und mehr) durch deren vergleichsweise hohe Mischungsentropie ΔS_{mix} stabilisieren lassen.

Allgemein wird die freie Mischungsenthalpie ΔG_{mix} nach Gleichung (1.1) aus der Differenz von Mischungsenthalpie ΔH_{mix} sowie der Mischungsentropie und dem Produkt von ΔS_{mix} und absoluter Temperatur bestimmt:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}} \quad (1.1)$$

Die Mischungsentropie kann in zwei Komponenten unterteilt werden: den thermischen Anteil der Mischungsentropie ΔS_{th} sowie der Konfigurationsentropie ΔS_{k} [11]. Für n -komponentige Legierungen mit den Konzentrationen der Legierungselemente x_i hat die Konfigurationsentropie ΔS_{k} folgende Abhängigkeit:

$$\Delta S_{\text{mix}} \propto \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i. \quad (1.2)$$

Die vereinfachte Hypothese von Yeh et al. [8, 9] ist, dass die Konfigurationsentropie ΔS_{k} im Falle mehrkomponentiger Legierungen viel größer wird als die Mischungsenthalpie ΔH_{mix} sowie größer als der thermische Anteil der Mischungsentropie ΔS_{th} . Entsprechend können die letztgenannten Anteile vernachlässigt werden. Die freie Mischungsenthalpie lässt sich auf Basis dieser Annahme mit R als der universellen Gaskonstante zu folgendem Ausdruck umformulieren:

$$\Delta G_{\text{mix,HEA}} \approx R T \cdot \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i. \quad (1.3)$$

Auch wenn durch Hinzugabe weiterer Elemente die Mischungsentropie noch gesteigert werden kann, zeigten weiterführende Untersuchungen, dass die erzeugten Legierungen überwiegend mehrere Phasen ausbilden und *keinen* einphasigen Mischkristall bilden [12, 13].

Da aber einige der in Ref. [14] diskutierten Legierungen die Erwartungen erfüllten, wurde das zugrundeliegende Konzept weiterverfolgt. Dies führte zur Benennung dieser Legierungen mit dem Begriff der konfigurationsentropiestabilisierten Legierungen (HEA, engl. *High Entropy Alloy*).

Neben einphasigen kubisch-flächenzentrierten (Strukturbericht A1) HEA und kubisch-raumzentrierten (Strukturbericht A2) HEA [15] wurden auch einige Legierungen mit komplexen Gefügen mit mehreren Phasen synthetisiert [16]. Da diese dem ursprünglichen Konzept von HEA nicht mehr folgen, werden sie als Legierungen mit komplexer Zusammensetzung (CCA, engl. *Compositionally Complex Alloy*) bezeichnet. Im Gegensatz zu HEA wird der Begriff der CCA weiter gefasst, sodass auch Legierungen mit mehreren (intermetallischen) Phasen darunterfallen. Durch die deutlich größere Auswahl an Legierungselementen und somit chemischen Zusammensetzungen im Gegensatz zu klassischen (binären oder ternären) Legierungen sind mehr Freiheitsgrade in der Legierungsentwicklung vorhanden, um eine optimale Kombination von Eigenschaften für Anwendungen zu erreichen.

Der zweite Schwerpunkt dieser Ausarbeitung liegt auf CCA für strukturelle Anwendungen im Hochtemperaturbereich. Eine Vielzahl der kommerziell eingesetzten Werkstoffe muss hierfür beschichtet werden, um z. B. Oxidation während der Anwendung zu vermeiden [3, 17]. Untersuchungen durch Gorr et al. [18–20] an der äquimolaren TaMoTiCrAl-Legierung zeigten, dass diese eine schützende Oxidschicht an Luft ausbildet, teilweise bis 1500 °C. Hierbei wurden unter anderem durch eine CrTaO₄ aufgebaute Oxidschicht äußerst positive Eigenschaften nachgewiesen. Diese zeigten Schichtwachstumsraten, die nur geringfügig größer als die von Al₂O₃ sind, was bisher als das am besten schützende Oxid im Bereich der Hochtemperaturwerkstoffe angesehen wird [20]. Die untersuchte Legierung zeigte jedoch keine plastische Verformbarkeit bei RT und zudem eine Festkörperphasenumwandlung bei ~ 1100 °C [7]. Ausgehend von der oxidationsbeständigen TaMoTiCrAl-Legierung soll durch eine Variation der Legierungszusammensetzung ein optimiertes Gefüge für strukturelle Anwendungen im Hochtemperaturbereich eingestellt werden. Innerhalb dieser Ausarbeitung wird hierunter ein Gefüge verstanden, das durch seinen Aufbau eine Verformbarkeit bei RT grundsätzlich ermöglichen sollte. Eine thermisch stabile Ausscheidungsphase soll bei höheren Temperaturen den Widerstand gegen Verformung durch Kriechen erhöhen. Dazu wird ein Gefüge mit einem Aufbau angelehnt an das $\gamma - \gamma'$ -Gefüge von Superlegierungen angestrebt (z. B. würfelförmige geordnete L1₂-Ausscheidungen (γ') in ungeordneter A1-Matrix (γ)), wie in Abbildung 2 (a) dargestellt. Dieser Aufbau zeigte in diversen kommerziell genutzten Legierungen ein gutes Eigenschaftsprofil für Hochtemperaturanwendungen und wird unter anderem im Bereich der Hochdruckturbine von Flugzeugtriebwerken eingesetzt. Senkov et al. [21] konnten innerhalb des Legierungssystems Nb-Ta-Mo-Ti-Zr-Al bereits ein ähnliches Gefüge mit würfelförmigen Ausscheidungen erzeugen (siehe Abbildung 2 (b)).

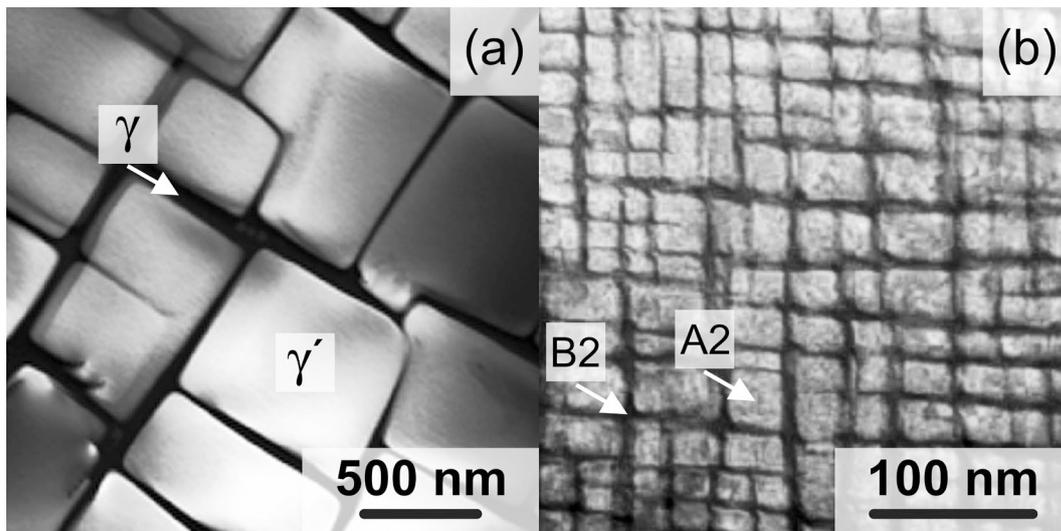


Abbildung 2: Eine Superlegierung mit einem $\gamma - \gamma'$ -Gefüge ist in (a) abgebildet. Abbildung aus Ref. [22], mit freundlicher Genehmigung von Elsevier. Eine Legierung aus dem Nb-Ta-Mo-Ti-Zr-Al-System mit geordneter Matrix (B2, dunkel) und ungeordneten Ausscheidungen (A2, hell) ist in (b) dargestellt. Abbildung aus Ref. [23], mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature.

Die Legierung zeigte vielversprechende mechanische Eigenschaften, wie eine Festigkeit von 745 MPa bei 1000 °C und gleichzeitiger plastischer Verformbarkeit von über 50% in quasi-statischen Druckversuchen. Eine signifikante parabolische Zunahme der Masse konnte bei dieser Zusammensetzung während der Oxidation an Luft bei 1000 °C nachgewiesen werden [24], wobei der Vorgang zur Bildung der Ausscheidungen hierbei ungeklärt blieb. Laut Ref. [21, 25] ist von einer Phasenseparation mittels spinodaler Entmischung auszugehen. Eine signifikante Vergrößerung der Ausscheidungen bei 800 bis 1200 °C findet statt, was eine potenzielle Anwendung als Hochtemperaturwerkstoff einschränkt [26, 27].

Beide Punkte – die Phasenseparation sowie die Charakteristika der Ausscheidungen – sollen im Ta-Mo-Ti-Cr-Al-System untersucht werden. Für die thermodynamische Abbildung der Phasenverteilung ist die Reaktion von Bedeutung, die zur Phasenseparation führt. Neben der bereits angesprochenen spinodalen Entmischung, d. h. dem Vorhandensein einer Mischungslücke, kann es auch zu einer Separation über Keimbildung und -wachstum kommen. Zur Klärung der vorliegenden Phasenseparation im Ta-Mo-Ti-Cr-Al-System soll an einer Beispiellegierung die Phasenumwandlung skalenübergreifend mithilfe experimenteller Methoden analysiert werden. Neben den Ursprung der Phasenseparation sind für eine potenzielle Hochtemperaturanwendung die Solvustemperatur sowie die thermische Stabilität der Zweitphase von Relevanz. Beide Punkte sind in den meisten publizierten RCCA nicht adressiert und müssen anhand von Langzeitauslagerungsversuchen, gekoppelt mit einer mechanischen Charakterisierung, untersucht und diskutiert werden.

2 Grundlagen

2.1 Refraktärmetallbasierte, konfigurationsentropiestabilisierte Legierungen

Gestützt durch die Hypothese von Yeh et al. [8, 9] (siehe Formel (1.3)) wurden eine Vielzahl potenzieller einphasiger Systeme experimentell sowie simulativ untersucht. Wie jedoch durch Steurer [14] dargelegt, ist nur ein Bruchteil der veröffentlichten HEA- und RHEA-Legierungen einphasig (wahrscheinlich sind nur ~ 80 untersuchte Legierungen mit vier bis sechs Elementen im thermodynamischen Gleichgewicht einphasig). Entsprechend kann davon ausgegangen werden, dass in den meisten untersuchten ‚einphasigen‘ Legierungen ein metastabiler Zustand vorliegt. In manchen Systemen wurden die stabilen Phasen durch eine Kombination von Auslagerungsexperimenten sowie die Auswertung thermodynamischer Datenbanken bestimmt, z. B. in Ref. [27–29]. Die Literaturlauswertung von Borg et al. [30] zeigt hierbei eine hohe Anzahl an Publikationen über ein- sowie zweiphasige Legierungen, während die Anzahl der Publikationen, die Legierungen mit mehr als zwei Phasen untersucht haben, gering ist (rund 9 % der Publikationen liefern keine Informationen über die vorliegenden Phasen). Die grafische Aufbereitung des Datensatzes von Borg et al. ist in Abbildung 3 (a) dargestellt. Die Verteilung der Anzahl der Publikationen korreliert hierbei mit den gängigen Forschungsschwerpunkten: (i) (einphasige) HEA und (ii) (mehrphasige) CCA. Innerhalb der ausgewerteten Publikationen in Ref. [30] wurden primär die A1- und A2-Phasen untersucht, wobei die B2- und Laves-Phasen ebenfalls nachgewiesen wurden (siehe hierzu Abbildung 3 (b)). In (R)CCA konnte in fast allen Fällen die A2-Kristallstruktur als die primäre Kristallstruktur nachgewiesen werden (in seltenen Fällen auch die A1- sowie die hexagonal dichtest gepackte Kristallstruktur (A3)) [31, 32]. Ausführliche Untersuchungen zur Unterscheidung von A2- und B2-Kristallstrukturen wurden jedoch oftmals nicht durchgeführt. Dies ist für den ersten Schwerpunkt der Ausarbeitung von Relevanz, da Literaturangaben nur eingeschränkt als Vergleich genutzt werden können.

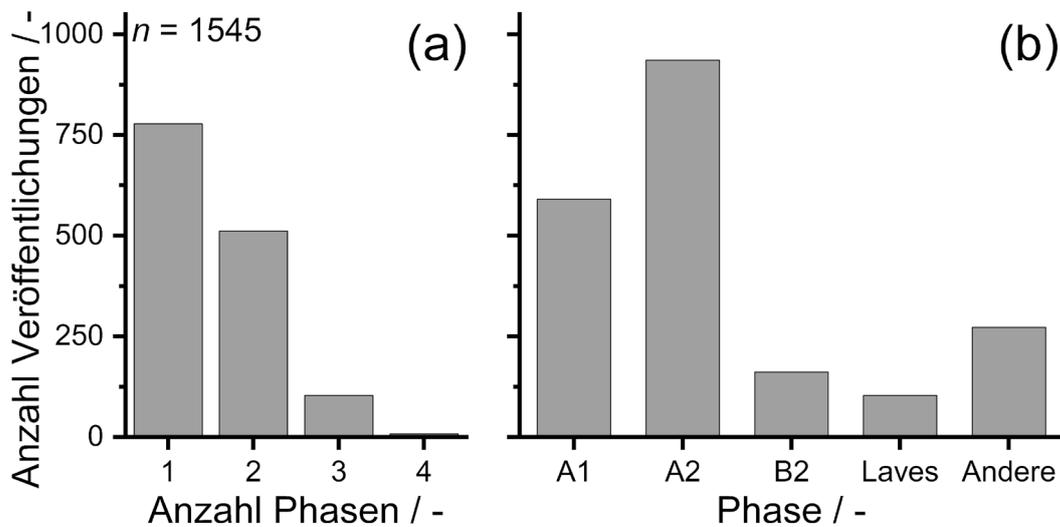


Abbildung 3: (a) Literatursauswertung über die Häufigkeit der Anzahl der Phasen in CCA und HEA. (b) Anzahl der in Publikationen am häufigsten vorkommenden Phasen. Daten entnommen aus Ref. [30].

2.2 Relevante Kristallstrukturen und Phasen des Systems Ta-Mo-Ti-Cr-Al

Innerhalb des Ta-Mo-Ti-Cr-Al-Systems konnten sechs Kristallstrukturen nachgewiesen werden. Hierzu zählen die A2- sowie die B2-Kristallstrukturen [7, 33, 34] und die unterschiedlichen Modifikationen der Laves-Phase [28]. Die Kristallstrukturen sind ausgiebig in der Standardliteratur diskutiert, die auftretenden Phasen und ihr Einfluss in R(CCA)-Legierungen jedoch nicht. Entsprechend wird in den folgenden Unterkapiteln – neben einer Einführung und Definition – nur auf charakteristische Details der relevanten Kristallstrukturen und Phasen in (R)CCA eingegangen.

2.2.1 A2- und B2-Kristallstruktur

Die A2-Kristallstruktur wird durch ein kubisch-raumzentriertes Gitter beschrieben und ist dem Strukturtyp *W* zugeordnet. Entsprechend gehört die A2-Kristallstruktur zu den drei kubischen Bravais-Gittern mit der Raumgruppe $Im\bar{3}m$ und Nummer 229. Eine grafische Darstellung der Elementarzelle mit ihrem zwei Atomen ist in Abbildung 4 (a) gegeben. In dem untersuchten System Ta-Mo-Ti-Cr-Al haben Ta, Mo und Cr die A2-Kristallstruktur, während Al die A1- (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) und Ti die A3-Kristallstruktur (Raumgruppe $P6_3/mmc$) bei Raumtemperatur aufweisen.

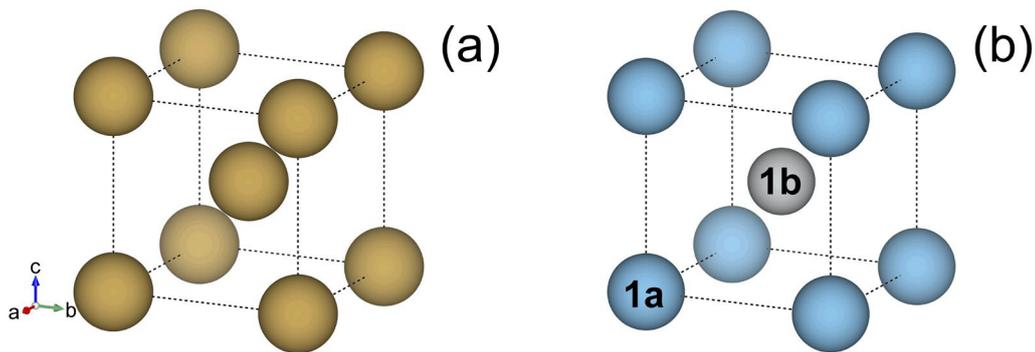


Abbildung 4: Schematische Elementarzellen: (a) A2-Kristallstruktur. Alle Wyckoff-Positionen sind hier äquivalent. (b) B2-Kristallstruktur. Die unterschiedlichen Wyckoff-Positionen, 1a und 1b, sind in Grau- und Blautönen dargestellt.

Die B2-Kristallstruktur zeichnet sich durch zwei sich durchdringende kubisch-primitive Gitter aus, wobei B2 dem Strukturtyp CsCl zugeordnet wird und die Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ hat. Entsprechend sind zwei unterschiedliche Wyckoff-Positionen (1a und 1b in Abbildung 4 (b)) vorhanden. Typische Vertreter der B2-Kristallstruktur sind die intermetallischen Verbindungen mit AB-Konfigurationen, wie NiAl und FeAl [35, 36]. Hierbei wird typischerweise jeweils eine Wyckoff-Position von einem Element besetzt [36]. In Abbildung 4 (b) ist eine Elementarzelle der B2-Kristallstruktur schematisch dargestellt. Klassische B2-Legierungen zeichnen sich bei RT durch eine geringe Duktilität und Bruchzähigkeit aus, da typischerweise nur drei unabhängige $\langle 100 \rangle \{110\}$ -Gleitsysteme aktivierbar sind [37]. In den meisten Fällen wurden nur $\langle 100 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ -Burgersvektoren bei Raumtemperatur nachgewiesen [36].

Für eine quasistatische Verformung von CCA und HEA ist in Abbildung 5 die Bruchdehnung A über die Temperatur aufgetragen. Neben den wenigen Datenpunkten zu einphasigen B2-Legierungen zeigt sich, dass tendenziell geringe Bruchdehnungen erreicht werden. In zahlreichen Veröffentlichungen werden darüber hinaus nur Festigkeiten, aber keine Bruchdehnungen angegeben. So haben von den 38 Veröffentlichungen (in Ref. [30]), in denen die B2-Kristallstruktur die primäre Phase darstellt, nur fünf eine Bruchdehnung angegeben. Die geringe Bruchdehnung von CCA/HEA entspricht hierbei der Erwartungshaltung basierend auf den binären Legierungen, wie FeAl oder NiAl, die je nach Zusammensetzung eine Bruchdehnung bei RT im Bereich 0 bis 6 % aufweisen [36, 38, 39]. Im Vergleich weisen die A2-CCA/HEA-Legierungen eine Bruchdehnung in quasistatischen Versuchen bis zu $\sim 60\%$ auf [30] und somit keine deutlich andere plastische Verformbarkeit als klassische A2-Legierungen.

Neben der eingeschränkten Anzahl von Gleitsystemen zeichnen sich B2-Kristallstrukturen durch Antiphasendomängengrenzen aus. Diese entstehen, wenn sich zwei B2-Domänen beim Wachsen in der ungeordneten Matrix treffen. Die Domänen können bei diesem Kontakt in

Grundlagen

Phase oder nicht in Phase sein. Bei Letzterem bildet sich eine Antiphasendomänengrenze aus, die den Versatz ausgleicht und entsprechend eine Grenzflächenenergie aufweist.

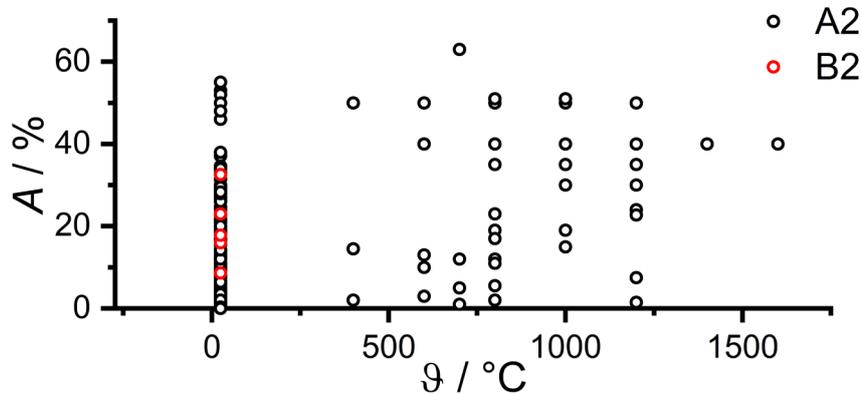


Abbildung 5: Bruchdehnung A von CCA und HEA nach der Kristallstruktur aufgeschlüsselt, ermittelt unter quasistatischer Belastung, über die Testtemperatur aufgetragen. Daten entnommen aus Ref. [30].

Durch aufgespaltene Versetzungen mit kurzen Burgersvektoren entstehen Antiphasengrenzen innerhalb der B2-Kristallstruktur, da lokal die Ordnung aufgehoben wird. Diese Grenzflächen erhöhen die Energie des Systems und führen zu einer rückstellenden Kraft auf die Versetzungen. Erst durch das Gleiten einer zweiten Versetzung mit gleichem Burgersvektor auf derselben Gleitebene wird die lokale Ordnung wiederhergestellt. Dieses Verhalten kann die Festigkeit von geordneten Legierungen deutlich beeinflussen, jedoch führt eine maximale Ordnung (z. B. bei stöchiometrischer Zusammensetzung in binären intermetallischen Legierungen) nicht direkt zu höchster Festigkeit (die Konzentration von Punktdefekten und somit der Festigkeit zeigt eine Abhängigkeit zur Zusammensetzung, für Details siehe Ref. [36]). Innerhalb von CCA und HEA zeigt sich, dass eine B2-Ordnung nicht zwingend zu einer höheren 0,2%-Dehngrenze ($\sigma_{p,0,2}$) führt, wie in Abbildung 6 für quasistatische Versuche dargestellt ist. Die B2-Legierungen zeigen im untersuchten Temperaturbereich im Vergleich zu den A2-Legierungen keine signifikant höhere 0,2%-Dehngrenze. Mögliche Phasenumwandlungen und deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften bei Temperaturen über RT sind in fast allen Publikationen nicht untersucht worden. Auf Basis der Daten aus den Abbildungen 5 und 6 lässt sich zusammenfassen, dass die Ordnungseinstellung von A2 nach B2 zwar zu ähnlichen Festigkeiten, jedoch generell niedrigeren Bruchdehnungen führt.

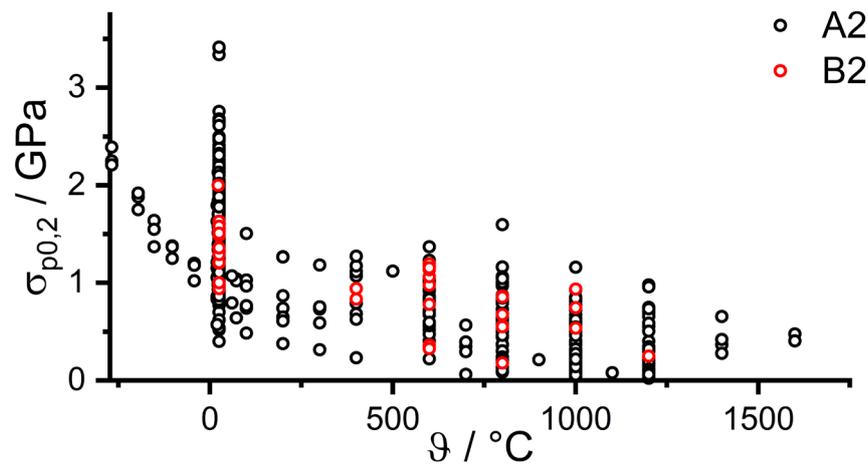


Abbildung 6: 0,2%-Dehngrenze $\sigma_{p0,2}$ über die Temperatur aufgetragen, ermittelt durch quasistatische Versuche. Legierungen mit A2 als primäre Kristallstruktur in Schwarz, mit B2 als primäre Kristallstruktur in Rot. Daten entnommen aus Ref. [30].

2.2.2 Laves-Phase

Die Laves-Phase ist die am häufigsten experimentell nachgewiesene intermetallische Phase in der Konfiguration AB_2 . Sie bildet dabei eine tetragonal dichte Kugelpackung aus, typischerweise mit den Strukturtypen $MgZn_2$ (Strukturbericht C14, hexagonal, $P6_3/mmc$), $MgCu_2$ (Strukturbericht C15, kubisch, $Fd\bar{3}m$) und $MgNi_2$ (Strukturbericht C36, hexagonal, $P6_3/mmc$) [40]. In CCA sind die Laves-Phasen die am häufigsten nachgewiesenen intermetallischen Verbindungen, wie im Diagramm aus Abbildung 3 ersichtlich. Dies liegt unter anderem an den in zahlreichen Legierungen verwendeten Elementen. So ist die Bildung der Laves-Phasen begünstigt, wenn A ein Übergangsmetall aus den Gruppen IV/V ist und B ein Metall aus dem $3d$ -Block (Sc bis Zn) [40]. Innerhalb des Ta-Mo-Ti-Cr-Al-Systems zeigen mehrere binäre Systeme Laves-Phasen, zum Beispiel das binäre Ta-Cr-System mit der Cr_2Ta -Phase (C14 bei > 1660 °C, C15 bei < 1695 °C) [41] und das Ti-Cr-System, in dem alle drei Modifikationen der Kristallstruktur von Cr_2Ti auftreten [42]. Die thermodynamischen Berechnungen sowie Auslagerungsversuche der äquimolaren TaMoTiCrAl-Legierung durch Müller et al. [28] sagen einen signifikanten Phasenanteil der Laves-Phase voraus. Wie in Abbildung 7 dargestellt, ist der Phasenanteil innerhalb der Legierung temperatur- sowie zeitabhängig. Typischerweise findet die Bildung primär an den Korngrenzen statt, wie in Abbildung 7 (a) bis (c) ersichtlich. Bei Temperaturen um die 1000 °C wird vermehrt die Ausbildung der Laves-Phase innerhalb der Körner beobachtet (siehe Abbildung 7 (d)).

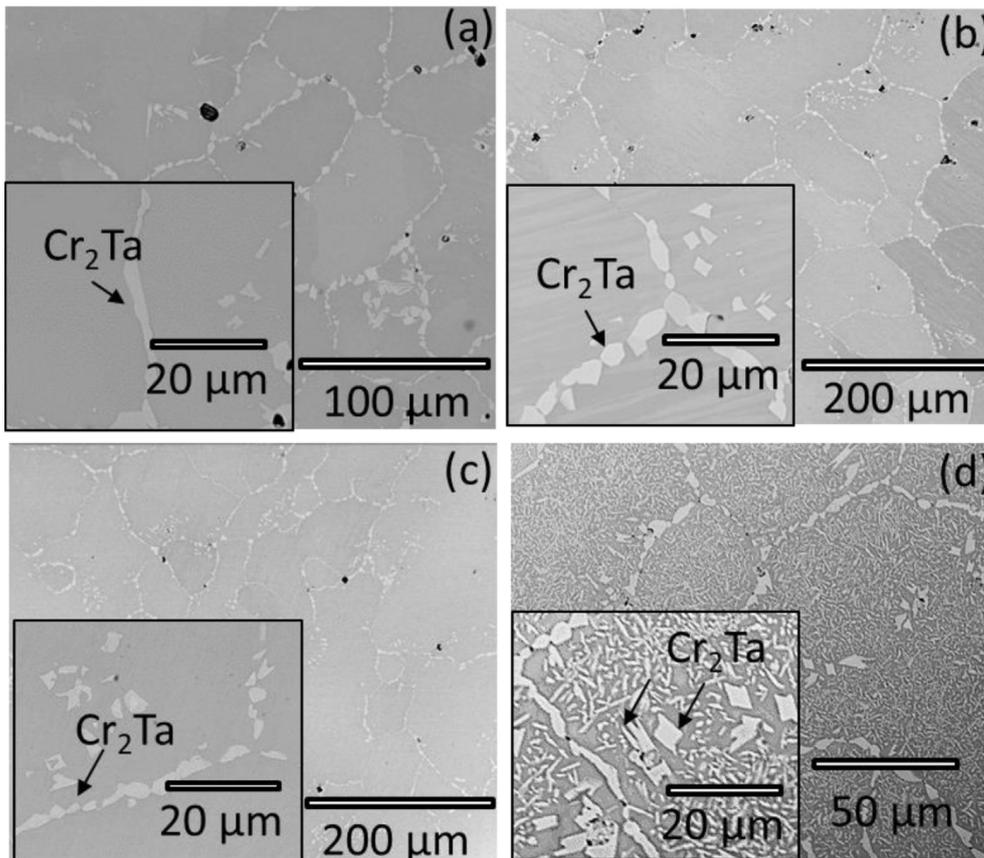


Abbildung 7: Ausprägung der Laves-Phase in der äquimolaren TaMoTiCrAl-Legierung nach (a) der Homogenisierung bei 1400 °C/20 h mit Ofenabkühlung; weiteren Wärmebehandlungen von (b) 700 °C/800 h; (c) 800 °C/300 h und (d) 1000 °C/100 h. Rasterelektronische Aufnahme mit überlagertem Element- und Orientierungskontrast, entnommen aus Ref. [28].

In Abbildung 8 (a) ist der stoffmengenbezogene Phasenanteil der vorhergesagten C15-Laves-Phase innerhalb einer Cr-reduzierten TaMoTi-xCr-Al-Legierungsvariation bei 550 bis 700 °C dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass sich durch eine Reduktion von Cr auf unter 10 At.% innerhalb der sonst äquimolaren Legierung der stoffmengenbezogene Phasenanteil der Laves-Phase auf unterhalb von 2 % reduzieren lässt. Eine Reduktion von Ta in der xTa-MoTiCrAl-Legierung zeigt einen ähnlichen Trend [43], wie in Abbildung 8 (b) dargestellt. Die Berechnungen weisen keine Laves-Phase unterhalb von 5 At.% Ta auf, wie auch durch Schellert et al. [43] experimentell bestätigt wurde. Somit sind Gefüge ohne Laves-Phase innerhalb des Ta-Mo-Ti-Cr-Al-Systems mit reduziertem Ta und Cr einstellbar.

Laves-Phasen haben aufgrund ihrer stark gerichteten Bindung eine hohe Festigkeit und geringe Duktilität bei RT [44]. Die plastische Verformung wird dabei primär über Versetzungsbewegung auf den Basalebene und Zwillingsbildung realisiert [45, 46]. Der

Übergang von spröde zu duktil ist typischerweise im Bereich von $T/T_s = 0,57$ bis $0,8$ [47], entsprechend sind die Laves-Phasen bei Raumtemperatur gewöhnlich spröde. Bezogen auf $\vartheta_s \approx 2020$ °C von Cr_2Ta würde dies eine Übergangstemperatur im Bereich > 1100 °C ergeben [41].

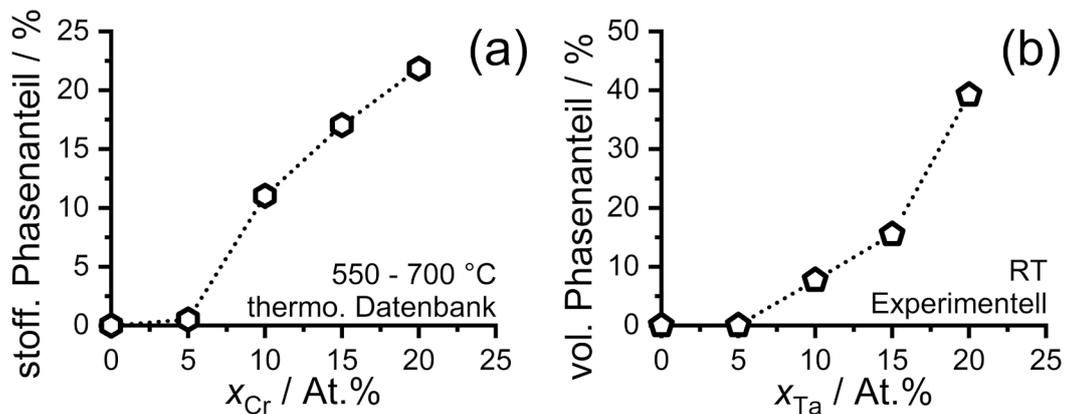


Abbildung 8: Anteil der Laves-Phase in: (a) TaMoTi-xCr-Al, Vorhersage des stoffmengenbezogenen Phasenanteils auf Basis einer thermodynamischen Datenbank bei Temperaturen von 550 bis 700 °C (siehe Kapitel 3.4, jeweils der maximale Phasenanteil im Temperaturintervall angegeben), angelehnt an Ref. [28]. (b) xTa-MoTiCrAl, volumetrischer Phasenanteil experimentell ermittelt an homogenisierten Proben. Daten entnommen aus Ref. [43].

Wie in Abbildung 9 (a) dargestellt ist, führt die Existenz einer Laves-Phase in CCA nicht direkt zu einer Veränderung der 0,2%-Dehngrenzen. Eine Tendenz zu höheren Festigkeiten innerhalb des Datensatzes kann jedoch ausgemacht werden. Dieser Trend lässt sich prinzipiell durch die Ausscheidungsverfestigung erklären. Solange die Ausscheidungsreaktion primär jedoch nur an den Korngrenzen stattfindet, kann davon ausgegangen werden, dass die Festigkeitssteigerung nicht signifikant ausfällt. Der komplette Datensatz von B2-Legierungen mit Laves-Phase stützt sich auf eine Publikation von Yurchenko et al. [48], die die AlNbTiV-xZr-Legierungsserie untersuchten. Diese setzt sich je nach Zr-Konzentration aus einem komplexen Gefüge von einer B2-Matrix mit einer Zr_5Al_3 -Phase sowie einer C14-Laves-Phase zusammen. Die Phasenstabilität wurde nicht untersucht, so dass bei manchen quasi-statischen Versuchen ein einphasiger A2-Mischkristall vorgelegen haben kann.

Wie in Abbildung 9 (b) dargestellt, weist die Verformbarkeit von A2-Legierungen mit Laves-Phase eine Tendenz zu geringeren Werten bei RT auf. Der Unterschied ist jedoch gering, weshalb geschlossen werden kann, dass die Laves-Phase nicht per se zu einem spröden Materialverhalten in CCA führt.

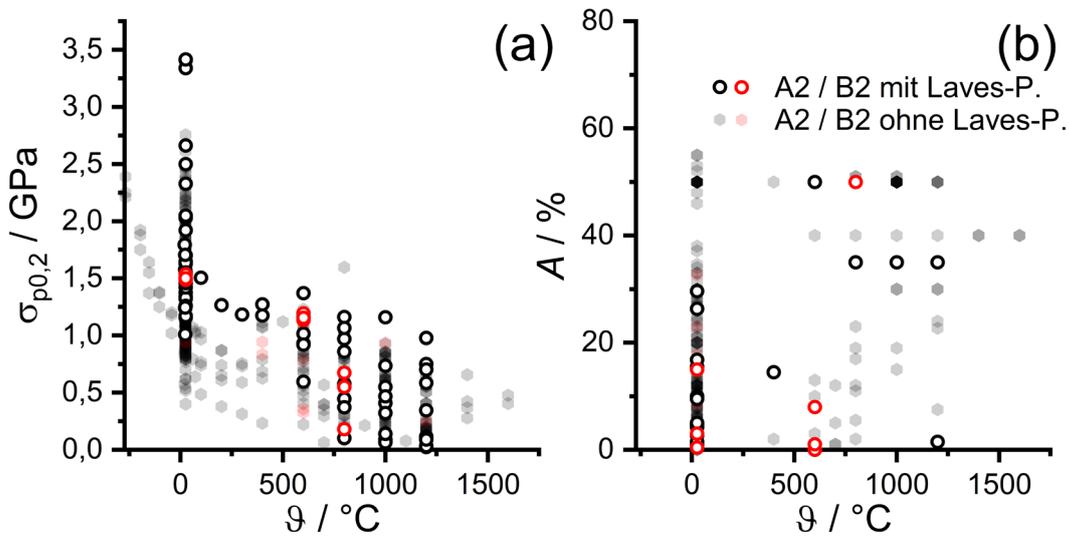


Abbildung 9: Die 0,2%-Dehngrenze in (a) und die Bruchdehnung A in (b) von CCA/HEA nach der Kristallstruktur und dem Vorhandensein einer Laves-Phase aufgeschlüsselt dargestellt. Daten wurden aus Ref. [30] entnommen und mit Daten aus Ref. [48] erweitert.

2.3 Relevante Phasenumwandlungen

In diesem Kapitel wird auf Phasenumwandlungen in metallischen, kristallinen Werkstoffen eingegangen. Die grundlegenden Konzepte können dabei auch auf andere Systeme (z. B. Polymere, Keramiken, Fluide) übertragen werden.

Eine Phase ist ein Bereich, der homogene, d. h. nicht ortsabhängige, Eigenschaften aufweist, und dessen Eigenschaften sich kontinuierlich mit der Temperatur ändern [49]. Eine bestimmte betrachtete Phase muss sich durch mindestens eine abweichende Zustandsgröße von den anderen Phasen unterscheiden. Zudem müssen eine Triebkraft sowie ein Reaktionsmechanismus für die Umwandlung vorhanden sein.

Die in dieser Arbeit relevanten Umwandlungen können als Umwandlungen in geschlossenen Systemen angenommen werden und in diesem Fall die freie Atmosphäre als nahezu unendliches Wärme- sowie Volumenreservoir [50]. Entsprechend laufen die Prozesse isotherm sowie isobar ab und es gilt:

$$dT = 0, dp = 0 \quad (2.1)$$

wobei die Temperatur T und der Druck p intensive Größen¹ sind.

¹ Eine *intensive* Größe behält im Gegensatz zu einer *extensiven* Größe ihren Wert unabhängig von der Größe des betrachteten homogenen Systems (oder bei Veränderung der Größe des Systems).

Das thermodynamische Potenzial des entsprechenden Systems kann dann wie folgt formuliert werden:

$$G = G(T, p) = U(S, V) + pV - TS \quad (2.2)$$

wobei die extensiven Größen die innere Energie U , das Volumen V und die Entropie S sind. Ein System, bei dem T und p konstant sind, nimmt den Zustand mit der kleinstmöglichen Freien Enthalpie ein. Entsprechend kann die Differenz ΔG vom aktuellen Zustand zum Zustand mit minimaler Freier Enthalpie als Triebkraft für Umwandlungen angesehen werden. Somit können G sowie seine Ableitungen als Gleichgewichtskriterien (Gleichgewicht bei $\Delta G = 0$) verwendet werden. In diesem Zusammenhang soll jedoch noch auf die Unterscheidung zwischen metastabilen und stabilen Zuständen hingewiesen werden. Bei Vorliegen eines metastabilen Zustands ist eine energetische Barriere (hin zu den stabilen oder weiteren metastabilen Zuständen) vorhanden, die durch Fluktuationen oder das Aufbringen einer Aktivierungsenergie überwunden werden kann. Die Formulierung der Freien Enthalpie kann entsprechend umgeschrieben werden zu:

$$G(T, p) = H(S, p) - TS \quad (2.3)$$

wobei die Summe der Inneren Energie und das Produkt aus Druck und Volumen in der extensive Größe Enthalpie H zusammengefasst wird mit:

$$H = H(S, p) = U(S, V) + pV \quad (2.4)$$

Eine infinitesimale Änderung der Enthalpie lässt sich unter Randbedingungen (geschlossenes System, im Gleichgewicht) ausdrücken als:

$$dH = TdS + Vdp \quad (2.5)$$

Durch entsprechendes Umformen und Einsetzen (siehe hierzu Ref. [50]), folgt:

$$dH = \left(\frac{H}{T}\right)_p dT + \left\{V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right\} dp \quad (2.6)$$

Die Gleichung (2.6) ist von Relevanz bei Phasenumwandlungen, da die experimentell zugänglichen Größen, wie die isobare Wärmekapazität C_p , der isobare thermische Ausdehnungskoeffizient α_{th} sowie das Volumen V Abhängigkeiten von der Enthalpie (sowie deren Ableitungen) aufweisen [50]. So lässt sich die isobare Wärmekapazität als partielle Ableitung nach der Temperatur ausdrücken:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (2.7)$$

Grundlagen

Der Ausdehnungskoeffizient ist die partielle Ableitung des Volumens nach der Temperatur:

$$\alpha_{\text{th}} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.8)$$

Das Einsetzen von Formel (2.7) und (2.8) in Formel (2.6) ergibt folgenden Zusammenhang:

$$dH = C_p dT + V(1 - \alpha_{\text{th}} T) dp \quad (2.9)$$

Für isobare Prozesse (Überführung von einem Zustand 1 mit T_1 zu einem Zustand 2 mit T_2) lässt sich die Änderung von H (aus Formel (2.9)) weiter vereinfachen zu:

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (2.10)$$

Da die meisten experimentellen Messungen isobar durchgeführt werden, ist C_p die zugängliche Messgröße (z. B. bei thermischen Analysen). Für theoretische Beschreibungen und Berechnungen ist oftmals $C_v = (\partial U / \partial T)_v$ (dabei ist $dV = 0$) von Interesse. Beide Größen lassen sich ineinander überführen, und der Unterschied in metallischen Materialien ist typischerweise klein, wobei $C_p \geq C_v \geq 0$ gilt [50]. Da bei höheren Temperaturen näherungsweise alle Schwingungsfreiheitsgrade von Atomen in Festkörpern (drei Kinetische sowie drei Potenzielle) angeregt sind, lässt sich eine Approximation von C_p über die Innere Energie durchführen. Hierbei wird angenommen, dass jedes Atom pro Freiheitsgrad eine bestimmte thermische Energie (und somit potenzielle Energie) aufweist. Entsprechend lässt sich die molare Wärmekapazität vereinfacht durch den Ansatz nach dem Dulong-Petit-Gesetz [51] abschätzen:

$$C_p \approx 3R \approx 24,9 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \quad (2.11)$$

Hierbei ist $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ die universelle Gaskonstante. Der Zusammenhang konnte für eine Vielzahl von Elementen bei hinreichend hohen Temperaturen (typ. Raumtemperatur und höher) nachgewiesen werden. Für Cu [52] ist in Abbildung 10 der gemessene Verlauf von C_p und C_v sowie die Vorhersage nach dem Dulong-Petit-Gesetz ($3R$) dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass die Näherung mit $C_p \approx C_v \approx 3R$ im Temperaturbereich 250 bis 1000 K eine gute Anpassung ist, jedoch im Tieftemperaturbereich ($< 250 \text{ K}$) ihre Gültigkeit verliert.

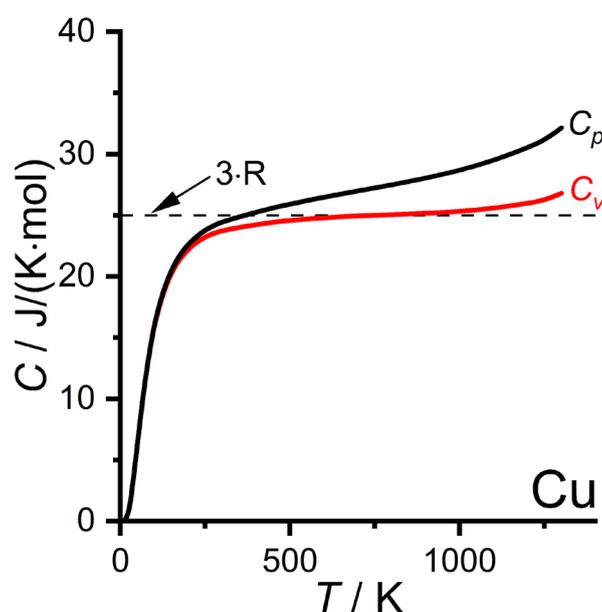


Abbildung 10: C_p und C_v von Cu über die Temperatur aufgetragen. Gestrichelte Linie markiert den Wert $C \approx 3R$. Werte aus Ref. [52].

2.3.1 Thermodynamische Beschreibung

Eine Möglichkeit, Phasenübergänge von reinen Stoffen zu klassifizieren, wurde von Ehrenfest [53] vorgeschlagen, wobei thermodynamische Größen in Abhängigkeit einer Variablen (meistens T oder p) betrachtet werden. Nach der Ehrenfest-Klassifikation wird die Abhängigkeit der Freien Enthalpie $G(T, p)$ und ihrer Ableitungen nach T und p prüfend angesehen. Ein Phasenübergang n -ter Ordnung zwischen zwei Phasen bedeutet mathematisch, dass alle Ableitungen bis zur $(n - 1)$ -ten Ordnung stetig sind, die n -te Ableitung unstetig und die $(n + 1)$ -te Ableitung am kritischen Punkt unendlich ist. Da im Weiteren in den experimentellen Untersuchungen nur die Temperatur variiert wird, wird hier auf eine Diskussion der Druckabhängigkeit von $G(T, p)$ verzichtet.

Entsprechend sind die Änderungen der thermodynamischen Zustandsgrößen im Temperaturbereich der Umwandlungen nach der Ehrenfest-Klassifikation in Abbildung 11 über die Temperatur dargestellt [50, 54]. Bei einem Phasenübergang erster Ordnung (in (a)) bedeutet dies, dass $G(T, p)$ stetig und die erste Ableitung von $G(T, p)$ nach ihrer natürlichen Variable T , d. h. $S = -(\partial G / \partial T)|_p$, unstetig ist. Der Entropiesprung $\Delta S = S_1 - S_2$ tritt hierbei bei der kritischen Temperatur T_k auf, entsprechend wird bei der Umwandlung latente Wärme (beschrieben über die Diskontinuität mit ΔH) umgesetzt. Ob diese freigesetzt oder aufgenommen wird, entscheidet die Richtung der Temperaturänderung. Der kontinuierliche Phasenübergang erster Ordnung zeichnet sich zudem durch einen metastabilen Bereich aus, in dem eine kinetische Barriere des Phasenüberganges vorhanden ist. Die zweite Ableitung

nach der Temperatur von $G(T, p)$ zeigt hierbei eine Diskontinuität, die bei T_k gegen unendlich geht. Die Phasenumwandlung zweiter Ordnung (in (b)) zeichnet sich ebenfalls durch einen stetigen $G(T, p)$ -Verlauf aus. Zudem ist die erste Ableitung stetig. Erst die zweite Ableitung weist eine Unstetigkeit bei T_k auf, wobei hier von der tieferen Temperatur her ein stetiger Anstieg bis T_k vorliegt. Bei T_k zeigt die zweite Ableitung von $G(T, p)$ eine *echte* Divergenz und keinen endlich hohen Sprung. Theoretisch sind auch Phasenumwandlungen höherer Ordnung möglich, aber bisher experimentell nicht nachgewiesen worden.

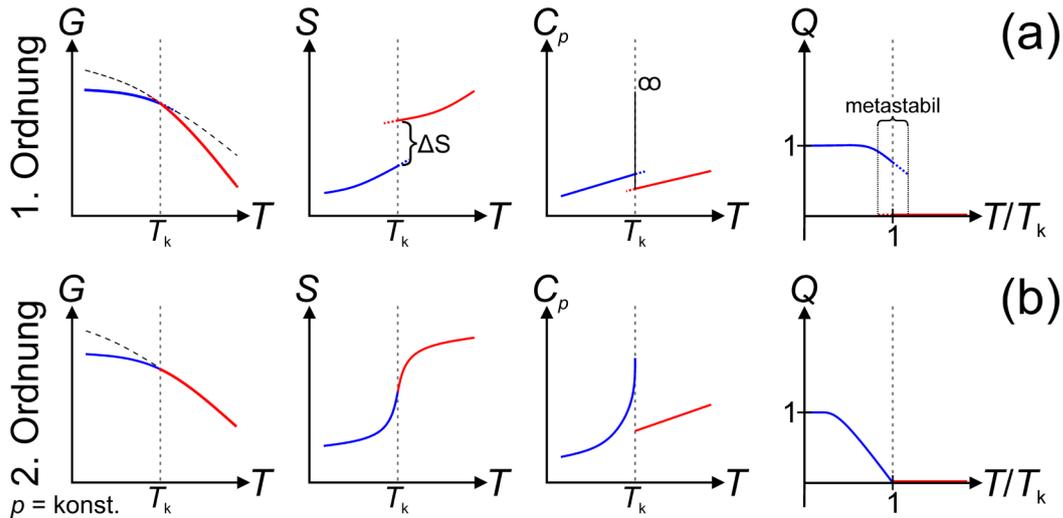


Abbildung 11: Schematische Darstellung der relevanten thermodynamischen Größen von Phasenumwandlungen nach der Ehrenfest-Klassifikation, angelehnt an Ref. [54]; zudem ist der Ordnungsparameter Q über den Quotienten T/T_k dargestellt. Phasenumwandlungen sind klassifiziert nach (a) erster Ordnung und (b) zweiter Ordnung.

Um die Effekte nahe der kritischen Temperatur detaillierter wiederzugeben, bietet sich die Landau-Theorie an [55]. Diese beschreibt über eine Potenzreihenentwicklung die Freien Enthalpie $G(T, p)$ nach dem Ordnungsparameter Q um den Phasenumwandlungspunkt. Somit kann unter der Annahme, dass um T_k der Ordnungsparameter Q kleine Werte annimmt, die Freie Enthalpie um die zusätzliche Variable Q zu $G(T, p, Q)$ ergänzt werden. Die Potenzreihenentwicklung nahe der Umwandlungstemperatur folgt dabei:

$$G(T, p, Q) = G_0(T, p) + \frac{1}{2}A(T, p)Q^2 + \frac{1}{3}B(T, p)Q^3 + \frac{1}{4}C(T, p)Q^4 + \dots \quad (2.12)$$

Der Ordnungsparameter Q beschreibt in kristallin aufgebauten Materialien die Ausprägung der Ordnung in Abhängigkeit der Temperatur. Es gilt:

$$Q = \begin{cases} = 0 & \text{für } T > T_k \rightarrow \text{hoch symmetrische Phase} \\ \neq 0 & \text{für } T < T_k \rightarrow \text{niedrig symmetrische Phase} \end{cases} \quad (2.13)$$

Analog können Phasenumwandlungen erster und zweiter Ordnung nach der Ehrenfest-Klassifikation auch durch das Verhalten des Ordnungsparameters bei T_k beschrieben werden, wie auch in Abbildung 11 dargestellt ist [54]:

$$Q = \begin{cases} \text{unstetig/diskontinuierlich} \rightarrow \text{Übergang erster Ordnung} \\ \text{stetig/kontinuierlich} \rightarrow \text{Übergang zweiter Ordnung} \end{cases} \quad (2.14)$$

Zur mathematischen Betrachtung wird die Annahme getroffen, dass der Ordnungsparameter Q nur Werte zwischen 0 und 1 annimmt. Innerhalb der vorliegenden Thematik, kann der Druck p als konstant angenommen werden. Entsprechend ergibt sich aus der Gleichung (2.12):

$$G(T, Q) = G_0(T) + \frac{1}{2}A(T)Q^2 + \frac{1}{3}B(T)Q^3 + \frac{1}{4}C(T)Q^4 + \dots \quad (2.15)$$

Für eine gegebene Temperatur T führt die Minimierung von $G(T, Q)$ aus Gleichung (2.15) nach Q zum Gleichgewichtszustand mit Q_0 . Daraus resultieren drei Ansätze zur Beschreibung von Phasenübergängen [50, 56]:

$$(i) \quad G(T, Q) = G_0(T) + \frac{1}{2}A(T)Q^2 + \frac{1}{3}B(T)Q^3 + \frac{1}{4}C(T)Q^4 \quad (2.16)$$

$$(ii) \quad G(T, Q) = G_0(T) + \frac{1}{2}A(T)Q^2 + \frac{1}{4}B(T)Q^4 + \frac{1}{6}C(T)Q^6 \quad (2.17)$$

$$(iii) \quad G(T, Q) = G_0(T) + \frac{1}{2}A(T)Q^2 + \frac{1}{4}B(T)Q^4 \quad (2.18)$$

Unter der Annahme $G(T, p, Q) \neq G(T, p, -Q)$ führt der Ansatz (i) zu einer asymmetrischen Lösung mit einem globalen Minimum. Der Ansatz (ii) unterscheidet sich hierbei, da G nicht vom Vorzeichen von Q abhängt und somit gilt: $G(T, p, Q) = G(T, p, -Q)$. Dies führt zu einer symmetrischen Lösung mit zwei gleichwertigen Minima. Die Ansätze (i) und (ii) liefern Beschreibungen für einen Phasenübergang *erster* Ordnung. Mit dem Ansatz (iii) lässt sich ein Phasenübergang *zweiter* Ordnung beschreiben. Die schematischen temperaturabhängigen Verläufe von Q sind in Abbildung 11 dargestellt und die $G(T)$ - Q -Kurven für verschiedene Temperaturen in Abbildung 12. Mögliche Lösungen für den Ansatz (i) werden in Abbildung 12 (a) gezeigt, wobei sich hier nur ein globales Minimum bei Q_0 ausbildet. In Abbildung 12 (b) werden die Lösungen mit symmetrischen Verläufen und somit zwei globalen Minima (vgl. Ansatz (ii), Gleichung (2.17)) dargestellt. Der Verlauf für einen Phasenübergang zweiter Ordnung ist in Abbildung 12 (c) mit den charakteristischen Temperaturen abgebildet.

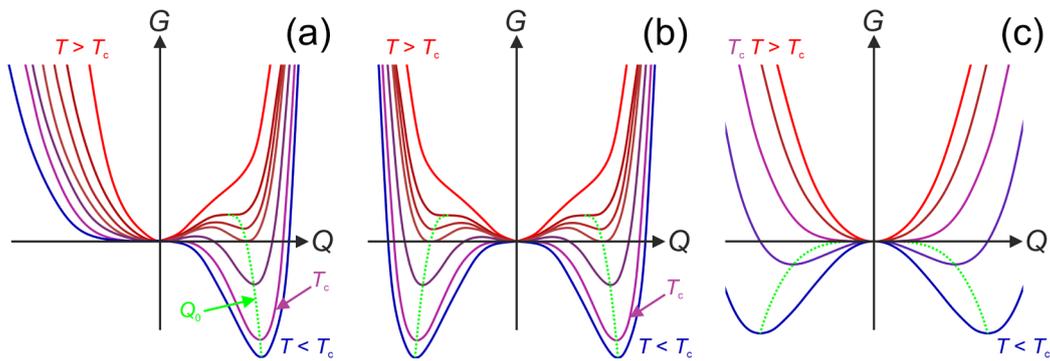


Abbildung 12: Die Abhängigkeit der Freien Enthalpie $G(T, Q)$ von dem Ordnungsparameter Q für verschiedene Temperaturen schematisch dargestellt. In (a) und (b) für einen Phasenübergang erster Ordnung und in (c) für einen Phasenübergang zweiter Ordnung. Abbildungen nach Ref. [50, 56].

Für eine ausführliche mathematische Aufbereitung kann Ref. [50, 54, 56] herangezogen werden. Es ist möglich, den Ordnungsparameter verschiedenen makroskopischen Größen zuzuordnen, einige relevante Beispiele sind in Tabelle 1 aufbereitet. Santodonato et al. [57] zeigten 2018 über ein Untergittermodell, dass sich über diesen Ansatz auch Ordnungsphänomene in komplexen Legierungen beschreiben lassen. So konnte die B2-Ordnung und der Phasenübergang über Monte-Carlo-Simulationen sowie komplementäre Experimentente mittels Neutronenstreuung nachgewiesen werden. Für die AlNbTiV-Legierung konnten Körmann et al. [58] den A2/B2-Phasenübergang sowie den C_p -Verlauf beim Abkühlen simulativ abbilden. Als Ordnungsparameter wurde hierbei die Gitterbesetzung mittels Untergittermodell der A2/B2-Kristallstruktur verwendet.

Tabelle 1: Phasenübergänge, ihre Ordnungsparameter und Beispiele anhand von experimentell nachgewiesenen Systemen [50].

Phasenübergang	Ordnungsparameter Q	Beispiel
Flüssig/Gas	molares Volumen/Dichte	H ₂ O
Ferromagnetismus	magnetisches Moment	Fe
Antiferromagnetismus	magnetisches Moment eines Untergitters	FeF ₂
Ferroelektrizität	Elektrisches Dipolmoment	BaTiO ₃
Suprafluidität	⁴ He-Amplitude (komplex)	⁴ He
Supraleitung	Cooper-Paar-Amplitude	Pb
Ordnung in Legierungen	Besetzung des Untergitters/Beugungsintensität	Cu-Zn

2.3.2 Synkretische Unterteilung von Phasenumwandlungen

Die vorgestellte Unterteilung nach Ehrenfest und die Beschreibung über die Landau-Theorie sind unzureichend, um experimentell untersuchte Phasenumwandlungen korrekt zu beschreiben. So wurden unter anderem überlagerte Phasenumwandlungen (mit einem deutlichen Anstieg von S , vor dem Sprung mit ΔS) in Experimenten beobachtet [59]. Entsprechend arbeiteten Roy [59] sowie später Banerjee und Mukhopadhyay [60] die möglichen Unterscheidungsoptionen auf. Eine Phasenumwandlung kann unterteilt werden nach: (i) thermodynamischen, (ii) strukturellen und (iii) kinetischen Kriterien sowie (iv) der Anzahl der Komponenten. Letztere wird typischerweise nicht als Differenzierungskriterium angegeben, da sie sich meistens aus dem Kontext ergibt. Entsprechend resultiert eine dreidimensionale Matrix, die in Abbildung 13 dargestellt ist. Die kinetische Unterscheidung ist umstritten da wie bereits durch Roy [59] angemerkt, ‚langsam‘ (abschreckbar) und ‚schnell‘ (nicht abschreckbar) subjektive Einteilungen sind, denn die Zeitskala der Abschreckung kann durch andere Versuchsaufbauten verändert werden. Innerhalb dieser Ausarbeitung wird deshalb die Unterteilung in kurze und lange Diffusionswege verwendet. Nicht alle Kombinationen aus den vier Kriterien sind physikalisch sinnvoll, z. B. wird eine kinetisch schnelle (athermische) Umwandlung keine langen Diffusionswege beinhalten.

Die strukturelle Unterteilung kann auf die Unterschiede zwischen den Phasen vor und nach der Festkörperumwandlung abstrahiert werden [59]. Eine displazive Phasenumwandlung ist gekennzeichnet durch eine kooperative Verschiebung von Atomen ohne Änderung der Nachbarschaftsbeziehung. Es werden entsprechend keine primären chemischen Bindungen gelöst. Damit liegt in allen drei Dimensionen ein struktureller Bezug zwischen den beiden polymorphen Phasen/Formen vor, während z. B. bei einer martensitischen Umwandlung nur ein Bezug in zwei Dimensionen existiert. Typischerweise weisen die Tieftemperaturphasen die geringere Symmetrie auf und sind eine Untergruppe der Hochtemperaturphase. Bei einer Phasenumwandlung mittels Diffusion, die auch als rekonstruktive Phasenumwandlung bezeichnet wird, wird aufgrund der Bewegung von Leerstellen (und somit Atomen) eine neue Phase aufgebaut. Somit werden primäre chemische Bindungen aufgebrochen und es erfolgt ein Umbau der Struktur. Eine strukturelle Beziehung mit der ursprünglichen Phase ist nach der Umwandlung nicht mehr vorhanden.

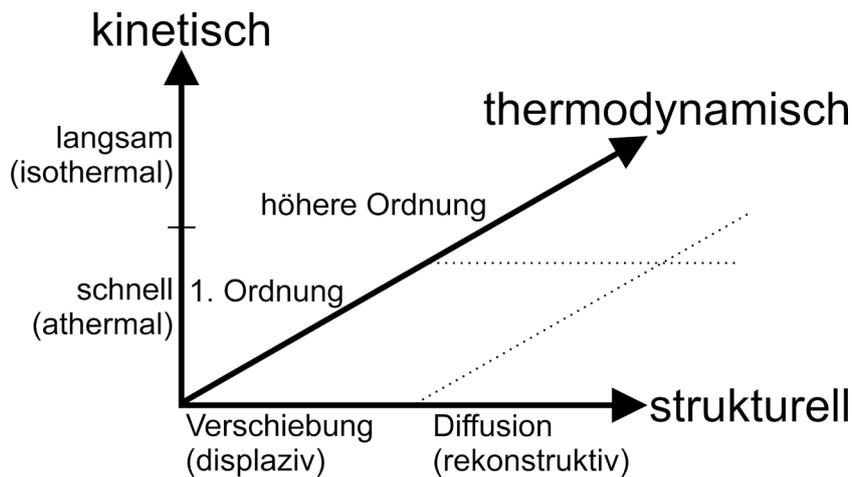


Abbildung 13: Synkretische Klassifizierung von Phasenumwandlungen, nach Ref. [59, 60].

Exemplarisch lassen sich einige bekannte klassische Umwandlungen nach diesem System einsortieren. Die martensitische Umwandlung im Fe-C-System ist (i) strukturell durch eine Verschiebung, (ii) kinetisch schnell („nicht abschreckbar“) und (iii) durch eine Umwandlung ersten Ordnung charakterisiert. Die bainitische Umwandlung von Fe-C hingegen unterscheidet sich in ihrer Kinetik, da sie thermisch aktiviert ist und eine definierte Abkühlgeschwindigkeit benötigt. Die eutektoide Umwandlung von Fe-C kann folgendermaßen eingeteilt werden: (i) strukturell per Diffusion; (ii) kinetisch langsam und (iii) thermodynamisch nach der ersten Ordnung. Die para- zu ferromagnetische Umwandlung von α -Fe kann wie folgt differenziert werden: (i) strukturell per Verschiebung; (ii) kinetisch schnell und (iii) thermodynamisch zwischen erster und zweiter Ordnung.

Für diese Ausarbeitung mit ihren mehrkomponentigen Systemen sind folgende Festkörperumwandlungen von Interesse [11, 61]:

- Ausscheidungsbildung ($\alpha \rightarrow \alpha + \beta$) mit
 - Keimbildung
 - Wachstum
 - Vergrößerung
- Spinodale Entmischung ($\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$)
- Ordnungsreaktionen ($\alpha \rightarrow \alpha'$)

Hierbei sind α und β chemisch unterschiedliche, ungeordnete Mischkristalle. Der Apostroph zeigt eine Ordnung an und der Index eine andere chemische Zusammensetzung. Auf die Ausscheidungsbildung sowie die spinodale Entmischung wird im folgenden Kapitel 2.3.3 detailliert eingegangen.

Eine ungeordnete Phase kann unterhalb einer kritischen Temperatur eine Ordnung ausbilden, wobei zwischen Ordnungsreaktionen durch Umorientierung oder durch Substitution unterschieden werden kann. Bei der Umwandlung durch Substitution müssen innerhalb der

Elementarzelle nur Platzwechsel von Atomen stattfinden (somit erfolgt keine Diffusion mittels Leerstellen), dabei findet eine Wanderung über die Zwischengitterplätze statt. Je nach Ablauf kann die Ordnungsreaktion der ersten Ordnung (diskontinuierlich) oder der zweiten Ordnung (kontinuierlich) nach Ehrenfest zugeteilt werden.

2.3.3 Keimbildung und Keimwachstum sowie spinodale Entmischung

Eine Entmischung kann über keimbildungs- und keimwachstumskontrollierte Ausscheidungsbildung oder diffusionsgesteuerte, spinodale Entmischung erfolgen. Da die Prozesse fundamental unterschiedlich sind und deutliche Auswirkungen auf das resultierende Gefüge haben, ist eine Identifizierung derselben von Relevanz. Zur Vereinfachung wird im Nachfolgenden von einem binären System aus den Komponenten A und B ausgegangen, die bei höheren Temperaturen einen homogenen Mischkristall α ausbilden.

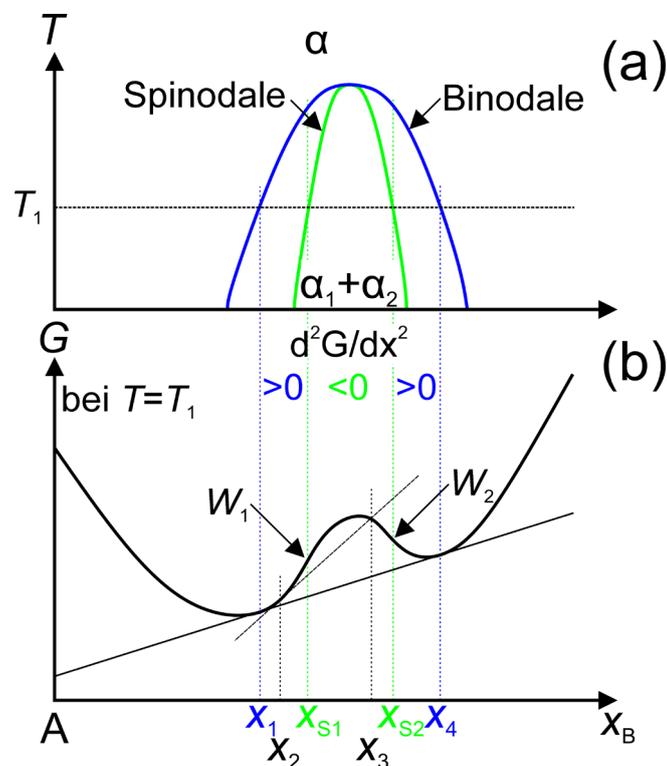


Abbildung 14: (a) Schematisches binäres Phasendiagramm mit den Komponenten A und B. Bei tieferen Temperaturen tritt eine Mischungslücke auf. (b) $G(x_B)$ -Kurve über der Zusammensetzung x_B bei der Temperatur T_1 aus (a). Abbildungen nach Ref. [60].

Grundlagen

Im Fall einer spinodalen Entmischung, d. h. einer Phasenumwandlung durch Diffusion, ohne energetische Barriere und zweiter Ordnung, bilden sich aus einer homogenen Lösung zwei Phasen aus. Bei tieferen Temperaturen tritt eine Mischungslücke im Phasendiagramm auf, die zu einem Mehrphasenbereich mit den beiden Mischkristallen α_1 und α_2 führt. Der Index zeigt hier eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung an, während der griechische Buchstabe auf die einheitlichen Kristallstrukturen aller beteiligten Phasen α , α_1 und α_2 hinweist. Die binodale sowie die spinodale Kurve im binären System sind schematisch in Abbildung 14 (a) dargestellt [60, 62, 63]. Die entsprechende Freie Enthalpie $G(x_B)$ -Kurve für die konstante Temperatur T_1 über den Stoffmengenanteil x_B ist in Abbildung 14 (b) gezeigt. Die Grenze zwischen dem stabilen einphasigen und den zweiphasigen Bereichen (binodale Kurve) wird durch die Berührungspunkte mit der Doppeltangente bei den Konzentrationen x_1 und x_4 definiert. Die spinodale Kurve wird durch die Wendepunkte W_1 und W_2 ($\partial^2 G/\partial x^2 = 0$) von $G(x_B)$ bei x_{S1} und x_{S2} bestimmt [63]. Innerhalb der spinodalen Kurve führen infinitesimale Schwankungen der chemischen Zusammensetzung zu einer Reduktion von $G(x_B)$. Da keine Energiebarriere überwunden werden muss, ist das System instabil und benötigt keinen Keimbildungsprozess [60, 62, 63]. Entsprechend bildet sich ein Gefüge aus, das durch lokale Schwankungen der Konzentration gekennzeichnet ist. Im vereinfachten eindimensionalen Fall kann die Konzentration über eine Sinusfunktion mit einer Wellenlänge λ und einer Amplitude Δx_B beschrieben werden, wie in Abbildung 15 (b) dargestellt ist [60, 62, 63]. Mit der Zeit nehmen die Amplitude sowie die Wellenlänge zu. Entsprechend kann in den Anfangsstadien der Phasenseparation keine Grenzfläche definiert werden. Durch den Sinusverlauf der Konzentration entstehen interpenetrierende Gefüge mit regelmäßigen Strukturen [62–64]. Im Endstadium bildet sich eine scharfe Grenzfläche aus (ähnlich denen bei Ausscheidung über Keimbildung).

Im Bereich zwischen der Binodalen und Spinodalen mit $\partial^2 G/\partial x_B^2 > 0$, z. B. bei der Zusammensetzung x_2 muss sich erst lokal ein Keim mit mindestens einer Konzentration von x_3 ausbilden, bevor die Phasenseparation thermodynamisch ablaufen kann. Dies entspricht einer thermodynamischen Barriere, weshalb entsprechend in diesem Bereich der Ausscheidungsvorgang über Keimbildung auftritt [60]. Das resultierende Gefüge besteht in der Matrix aus x_1 , während sich ein Keim mit der Zusammensetzung x_4 ausbildet, wie in Abbildung 15 (a) dargestellt.

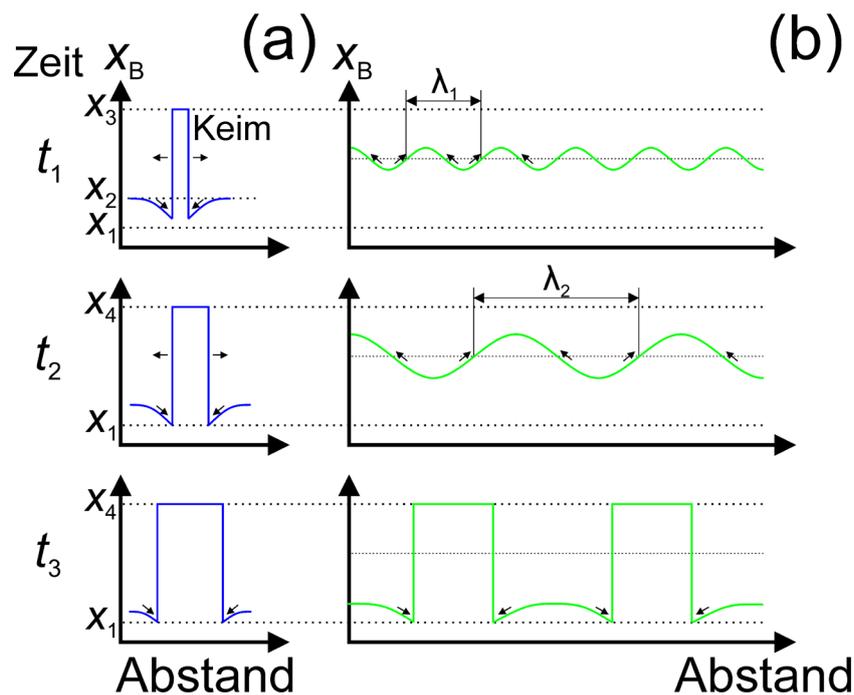


Abbildung 15: Zeitverlauf der Konzentrationsentwicklung der Phasenumwandlung bei konstanter Temperatur. In (a) ist der Verlauf für Keimbildung und Keimwachstum dargestellt; in (b) für die spinodale Entmischung. Der Zeitverlauf ist $t_1 < t_2 \ll t_3$. Für die Wellenlänge λ der Entmischung gilt $\lambda_1 < \lambda_2$. Abbildungen nach Ref. [60, 63].

Bei weiterer Phasenseparation treten die Stadien Wachstum und Vergrößerung des Gefüges auf. Die Wachstumsphase ist durch eine Zunahme der individuellen Größen der Ausscheidungen (Wachstum auf Basis von Matrixelementen) sowie des gesamten Volumenanteils ausgezeichnet. Die anschließende Vergrößerungsphase führt nur noch zu einem selektiven Wachstum der Ausscheidungen auf Basis kleinerer Ausscheidungen (z. B. über die *Ostwaldreifung* [65, 66]). Die chemische Zusammensetzung der Matrix ändert sich nicht mehr mit der Zeit. Der Volumenanteil von Ausscheidungen ist über die Zeit konstant und es tritt nur eine gerichtete Diffusion zwischen den Ausscheidungen auf.

In einigen CCA wurde die spinodale Entmischung experimentell untersucht. Anzumerken sind hierbei die Systeme Al-Fe-Ni-Cr-V [67] mit einem zweiphasigen A1- und L1₂-Gefüge, Al-Fe-Ni-Co-Cr-Cu [68] mit einem ebenfalls zweiphasigen A1- und B2-Gefüge (sowie reinen Cu-Ausscheidungen), Fe-Ni-Cr-Co-Mn [69] mit einer Phasenseparation an den Korngrenzen, Ti-Zr-Nb-Ta [70] mit einem A2-A2-Gefüge sowie Fe-Ni-Co-Cu-Mn [71] mit einem A1-A1-Gefüge. Es ist erkennbar, dass es sich bei den meisten Systemen um solche mit einer A1-Kristallstruktur handelt und sie auf dem System Cu-Ni-Fe-*ME* und Cu-Ni-Cr-*ME* aufbauen (mit *ME* für ein weiteres metallisches Element). Innerhalb dieser einfacheren Systeme

Grundlagen

wurden die Entmischungsvorgänge bereits untersucht [64]. Entsprechend kann davon ausgegangen werden, dass es auch zu Entmischungsvorgängen innerhalb der komplexeren Systeme kommt. Zum Nachweis wurden in den meisten Fällen Proben bei Temperaturen von $< 1000\text{ °C}$ ausgelagert und dann die chemische Zusammensetzung mittels Atomsondentomographie (APT) sowie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermittelt. Über die Änderung der Frequenz und Amplitude der chemischen Zusammensetzung wurden dann Rückschlüsse auf den Entmischungsvorgang geschlossen.

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Werkstoffherstellung und -verarbeitung

3.1.1 Schmelzmetallurgische Herstellung

Für die nachfolgenden Untersuchungen wurde ein schmelzmetallurgischer Prozess verwendet, um die geeignete Probenmenge herzustellen. Hierbei wurden technisch reine Elemente in Kompaktform, d. h. Bleche (Ta, Mo) oder Stücke (Ta, Ti, Cr, Al), von ChemPur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH sowie Evochem Advanced Materials GmbH verwendet. Die Reinheit wurde von den Lieferanten mit 99,9, 99,95, 99,8, 99,99 und 99,99 % für Ta, Mo, Ti, Cr bzw. Al beziffert. Die Elemente wurden einzeln eingewogen und in einen Cu-Tiegel gegeben. In einem AM/0.5-Lichtbogenschmelzofen von Edmund Bühler GmbH fand der Schmelzprozess statt. Nach Einsetzen des befüllten, wassergekühlten Tiegels, der W-Stabelektrode sowie eines Zr-Stückes wurde die Prozesskammer geschlossen und mittels vier Pumpschritten für den Schmelzvorgang vorbereitet. Hierfür wurde drei Mal ein Vorvakuum von $5 \cdot 10^{-2}$ mbar erzeugt und anschließend mit Ar (Reinheit von $\geq 99,998$ %, ARCAL™ Prime von Air Liquide S.A.) geflutet. Nach Erreichen eines Hochvakuums von $< 1 \cdot 10^{-4}$ mbar mittels einer Turbopumpe wurde die Prozesskammer mit Ar bis zu einem Prozessdruck von 600 mbar geflutet. Vor jedem Schmelzvorgang wurde das Zr-Stück aufgeschmolzen, um den Restsauerstoff zu binden.

Die Elemente wurden vollständig aufgeschmolzen und für ~ 30 s schmelzflüssig gehalten. Die erstarrte Probe wurde gewendet und von Neuem aufgeschmolzen. Fünf Mal wurden diese Schritte zur Sicherstellung einer möglichst homogenen Verteilung der Elemente innerhalb des Probenvolumens durchgeführt. Je nach geplanter Materialcharakterisierung wurden die Knopfproben nochmals aufgeschmolzen und in einen quaderförmigen Cu-Tiegel gegossen. Durch die signifikant unterschiedlichen Schmelz- und Siedetemperaturen der Elemente kann es je nach Legierungszusammensetzung zu Abweichungen in der Zusammensetzung der Proben kommen [72]. Mit 3020 °C liegt der Schmelzpunkt von Ta über den Siedetemperaturen von Cr (2672 °C) sowie Al (2470 °C) [35].

Je nach Zusammensetzung kann sich ein Schmelzbad (aus Al, Cr, Ti und Mo) mit Temperaturen unter der Schmelztemperatur von Ta ausbilden, in dem durch Konvektion und den Druck des Lichtbogens Ta-Stücke vor dem Lichtbogen hertreiben, ohne aufgeschmolzen zu werden. Folglich weist der Mischkristall der Probe anschließend eine niedrigere Ta-Konzentration auf als die angestrebte. Bei den hohen Temperaturen zum Aufschmelzen von Ta und Mo, kann es zum Abdampfen der Elemente Cr und Al kommen, was entsprechend zu einer Verringerung der Konzentration von Cr und Al im Mischkristall führt.

Experimentelle Durchführung

Thermisch induzierte Eigenspannungen und Phasenumwandlungen können ein Abplatzen von Probenteilen hervorrufen, was in einer Abweichung der Probenzusammensetzung resultiert. Um die Legierungszusammensetzung zu quantifizieren, wurde die chemische Zusammensetzung aller Proben bestimmt.

3.1.2 Wärmebehandlung

Zur gezielten Untersuchung verschiedener Zustände der Legierungen wurden unterschiedliche Wärmebehandlungen durchgeführt.

Um das dendritische Gefüge nach der schmelzmetallurgischen Herstellung zu homogenisieren, erfolgten Wärmebehandlungen im Temperaturbereich von 1200 bis 1600 °C für 20 bis 200 h. Hierfür wurde ein HTRH-70-600/18-Widerstandsrohrföfen der Firma Carbolite Gero GmbH & Co. KG verwendet. Die Heiz- und Abkühlraten betragen hierbei 100 bis 250 K/h im relevanten Temperaturbereich (> 400 °C). Zur Vermeidung einer Oxidation während der Wärmebehandlung wurde im Arbeitsrohr dreimal ein Feinvakuum eingestellt und anschließend mit Ar ($\geq 99,998\%$, ARCAL™ Prime) geflutet. Im letzten Schritt wurde ein konstanter Ar-Fluss mit ≤ 1 ml/min eingestellt. Bei den Wärmebehandlungen bei 1600 °C wurde vor den Probentiegel ein Tiegel mit Ti-Schwamm positioniert, um Restsauerstoff in der fließenden Atmosphäre zu binden. Um den Kontakt mit der Atmosphäre möglichst minimal zu halten, wurden die Proben in übereinandergelegten Schiffchen (aus Degussit AL23 (Al₂O₃) der Kyocera Fineceramics Solutions GmbH) gelegt. Mittels Mo-Bleichen zwischen Probe und Tiegel wurde eine Reaktion mit dem Al₂O₃ verhindert.

Für weitere Wärmebehandlungen wurden Stücke der Proben in evakuierten Quarzglas-Ampullen versiegelt. Die mechanischen Eigenschaften von Quarzglas limitieren hierbei die Wärmebehandlungstemperatur auf 1200 °C. Der Innendruck der Ampullen entsprach dabei einem Feinvakuum, das mittels zweistufigen Drehschieberpumpen hergestellt wurde. Zur Vermeidung von Reaktionen zwischen dem Quarzglas (SiO₂) und den Proben wurden diese in Ta- oder Mo-Folien eingewickelt. Dann wurden die Quarzglas-Ampullen zum Abschrecken in einem Wasserbad aufgebrochen. Für die Wärmebehandlungen wurden kalibrierte Muffelöfen der Firma Nabertherm GmbH verwendet.

3.2 Werkstoffcharakterisierung

3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) fanden an einem EVO50 der Carl Zeiss AG sowie einem Helios NanoLab™ 650 von Thermo Fischer Scientific Inc. statt. An beiden Geräten wurden sowohl die vom Hersteller verbauten Sekundärelektronen(SE)- als auch die Rückstreuielektronendetektoren (BSE) für die Bildgebung verwendet. Je nach Messverfahren wurde eine Beschleunigungsspannung zwischen 2 und 30 kV eingesetzt.

Zur quantitativen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) wurden jeweils drei zufällige Bereiche auf der Probe analysiert. Zur Messung kam ein Oxford-X-MAX-Detektor von Oxford Instruments plc. am FEI Helios Nanolab™ 650 zum Einsatz. Mit der AzTec-Software von Oxford Instruments wurde eine Ordnungs-, Absorptions- und Fluoreszenzkorrektur (ZAF) durchgeführt. Abschließend wurden die Messergebnisse gemittelt und die Messung auf einem am gleichen Setup gemessenen Standard bezogen. Die chemische Zusammensetzung der Standardprobe wurde im Vorfeld mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, ICP-OES) bestimmt.

Für die REM-Untersuchungen wurde eine Scheibe per Schleiftrennen oder Drahterodieren abgetrennt. Planparallel wurden diese mittels eines Dünnschliffhandprobenhalters von Buehler (Illinois Tool Works, Inc.) geschliffen. Anschließend wurden die Proben in Methylmethacrylat-basierten Einbettmittel DemoTec 30 von DemoTec Demel e.K. eingebettet. Die metallographische Präparation der Oberfläche wurde anhand folgender Schritte durchgeführt: (i) Schleifen mit Zentralandruck mit feiner werdendem SiC-Schleifpapier bis P4000, bei 30 N pro Probe, Gegenlauf und 250 U/min. (ii) Polieren mit Einzelandruck mit 3 µm und 1 µm Poliersuspension auf MD-DAC-Poliertüchern von Struers GmbH für 5 min mit 10 N pro Probe. Daran schloss sich eine chemisch-mechanische Politur mit nicht auskristallisierender, kolloidaler Si-Suspension OPS-S NonDry Suspension mit pH = 9,8 von Struers auf einem MD-Chem-Poliertuch (ebenfalls von Struers) für 10 min bei einem Anpressdruck von 5 N pro Probe an. (iii) Ätzen der Probenoberfläche mit NH₃:H₂O₂:H₂O (destilliert) im Mischungsverhältnis 1:2:7 für 5 min bei Raumtemperatur. (iv) Vibrationspolieren der Proben für > 8 h auf einer VibroMet 2 von Buehler. Als Poliertuch wurde ein MicroCloth von Buehler und als Poliersuspension OPS-S NonDry von Struers verwendet.

Nach dem Vibrationspolieren wurden die Proben einzeln für mindestens 12 h in Aceton gelegt, um die DemoTec 30-Einbettmasse aufzulösen. Nach mehreren Reinigungsschritten in Aceton und Isopropanol wurden die Proben mit Sekundenkleber auf einen passenden Stiftprobenteller aus Al geklebt und nach dem Trocknen mittels Leitsilber kontaktiert. Die angeklebte Probe wurde nochmals mit destilliertem Wasser für 30 min vibrationspoliert, bevor sie abschließend in Isopropanol gereinigt wurde.

3.2.2 Röntgendiffraktometrie

Die Kristallstruktur der Pulverproben wurde mittels Cu- K_α -Strahlung in einem D2-Röntgendiffraktometer von Bruker AXS GmbH untersucht. Die Messung mittels Lynxeye Linien-detektors im gekoppelten θ/θ -Modus mit rotierender Probe wurde über den Messbereich von $2\theta = 10^\circ$ bis 145° bei einer Schrittweite von $0,01^\circ$ durchgeführt. Bei 30 kV und 10 mA wurde die Röntgenröhre betrieben und die Messzeit pro Punkt betrug 384 s. Die Aufarbeitung der Daten fand in der Software DIFFRAC.EVA V3.0 von Bruker und die finale Auswertung der Reflexpositionen in OriginPro V2022 von OriginLab Corp. statt. Mittels der Bragg-Gleichung [73]:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (3.1)$$

sowie der Extrapolation der Netzebenenabstände nach $\theta = 90^\circ$ wurde die Gitterkonstante bestimmt, wobei λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlen ist und θ der Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene (Braggwinkel). d gibt den Abstand zwischen den parallelen Gitterebenen an und n ist die Beugungsordnung. Die Extrapolation erfolgte durch eine lineare Regression der Gewichtungsfunktion nach Nelson-Riley [74]:

$$\frac{1}{2} (\cot^2(\theta) + \cot(\theta) \cdot \cos(\theta)) \quad (3.2)$$

Zur Herstellung der röntgenographischen Pulver-Proben wurden kleine Probenstücke zuerst von allen Seiten geschliffen (per Hand mit SiC-Schleifpapier P320). Anschließend wurden die Proben in einem Achat-Mörser manuell mit dem Pistill zu Pulver zerstoßen. Dieses wurde mit Epoxidharz-Einbettmittel Epoclear von Schmitz Metallographie GmbH vermischt und in einen passenden PMMA-Pulverprobenhalter für Bruker-XRD-Geräte gegossen. Nach dem Aushärten wurde die Proben halb automatisch, mit feiner werdendem SiC-Schleifpapier bis P4000 geschliffen, und abschließend in Isopropanol gereinigt.

3.2.3 Dynamische Differenzkalorimetrie

Zur thermischen Analyse wurden die Probenscheiben mittels einem dynamischen Differenzkalorimeters DSC 404 F1 Pegasus von Netzsch-Gerätebau GmbH untersucht. Die Analyse der Proben erfolgte in einem Pt-Tiegel mit Al_2O_3 -Inlay und Pt-Deckel mit Öffnung, wobei die Analysen mit einer Heizrate von 10, 20 und 40 K/min bei konstantem Ar-Durchfluss ($\geq 99,9999\%$ Reinheit, ALPHAGAZ 2 von Air Liquide S.A.) durchgeführt wurden. Ein Saphirstandard von Netzsch wurde bei jeder Messreihe zur Bestimmung der Änderung der Enthalpie H nach der Temperatur T , dH/dT (nach DIN 51007:2019), mitgemessen. Mittels Al-, Ag-, Au- sowie In-Standards wurde das Gerät für die verwendeten Heizraten kalibriert. Vor der ersten Verwendung wurden Tiegel, Inlay und Deckel in Isopropanol gereinigt und anschließend an Luft bei 1200°C in einem Muffelofen ausgeheizt.

Die Proben für die thermischen Analysen wurden mittels Drahterodieren mit einem Durchmesser von 5,5 mm und einer Höhe von 1 mm aus dem Probenvolumen erodiert. Alle Seiten wurden mit P320 SiC-Schleifpapier geschliffen, bis die Oberflächen frei von der Erodierschicht waren. Mittels Sekundenkleber wurden die Proben auf einem Dünnschliffhandprobenhalter von Buehler aufgeklebt und anschließend mit SiC-Schleifpapier mit Körnung P320 bis P4000 geschliffen. Anschließend wurden sie in einem Acetonbad vom Dünnschliffhandprobenhalter abgelöst und in Aceton sowie Isopropanol für mindestens 10 min in einem Ultraschallbad gereinigt.

Unter dem Begriff ‚DSC‘ werden typischerweise Versuchsaufbauten verstanden, in denen beide Tiegel einzeln beheizbar sind und eine Leistungsmessung ΔP stattfindet. Die Regelung erfolgt über die zwei gemessenen Temperaturen, mit dem Ziel, beide Temperaturen gleich zu halten ($T_{\text{Referenz}} = T_{\text{Probe}}$) [75]. Dieser Versuchsaufbau wird in der Literatur als ‚dynamische Leistungsdifferenzkalorimetrie‘ (engl. *power compensating DSC*) bezeichnet. Für die Forschung zu dieser Arbeit wurde ein DSC-Gerät mit einem Ofen und einer thermischen Kopplung von Referenz und Probe über eine Metallverbindung verwendet. Da hier das Signal über die Temperaturänderung bzw. den somit ermittelten Wärmestrom eruiert wird, ist die korrekte Bezeichnung ‚dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie‘ (engl. *heat flux DSC*). Zur Erhöhung der Lesbarkeit wird in dieser Ausarbeitung nur ‚DSC‘ bzw. thermische Analyse verwendet, wenn eine dynamische wärmestromdifferenzkalorimetrische Messung gemeint ist.

In Abbildung 16 ist beispielhaft an verschiedenen binären Phasendiagrammen gezeigt, wie die Messsignale von thermischen Analysen interpretiert werden können. Entsprechend sei auf einige Punkte hingewiesen [75]: (i) Je nach auftretender Reaktion kann die Temperatur des Onsets (ϑ_0) oder das Maximum des Signals die relevante Temperatur sein. Entsprechend der binären Phasendiagramme sind diese Temperaturen/Punkte im Messsignal mit Kreisen hervorgehoben. (ii) Bei Onsets sind zwei Auswertungsmethoden in der Literatur gängig: über den Schnittpunkt der Tangenten oder über die erste Abweichung von der Basislinie. Letzteres ist über die Ableitung des Messsignals nach der Temperatur genauer bestimmbar und führt somit zu einem genaueren Ergebnis. (iii) Die Masse der Probe führt zu einer zeitlichen Verzögerung (engl. *thermal lag*) im Messsignal. Entsprechend sind für eine genaue Temperaturbestimmung kleinere Massen zu bevorzugen. (iv) Die Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur von der Heizrate (je nach Phasenumwandlung) ist für das Messsignal 1 beispielhaft für zwei Heizraten (mit $\beta_2 > \beta_1$) dargestellt.

Experimentelle Durchführung

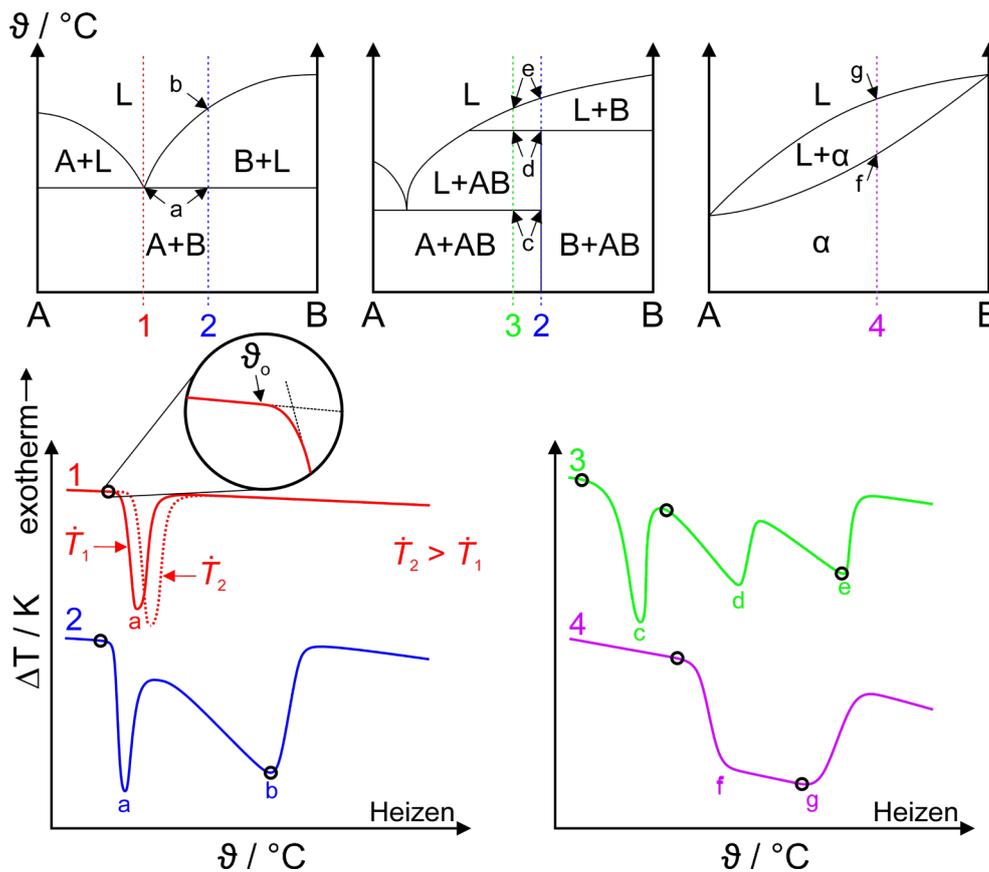


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Messsignals ΔT von thermischen Analysen verschiedener binärer Phasendiagramme. Oben sind drei verschiedene Phasendiagramme dargestellt, wobei α der Mischkristall der Komponenten A und B ist, und L die Schmelze. Mit ϑ_0 ist die Temperatur markiert, ab der das Messsignal von der Basislinie abweicht. Relevante Stellen für die Auswertung sind mit Kreisen markiert und \dot{T} ist die Heizrate. Abbildungen nach Ref. [76].

3.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Die transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Untersuchungen wurden an einem Talos F200X von Thermo Fischer Scientific der Universität Siegen durchgeführt. Für die Untersuchungen mittels Kleinbereichsbeugung (SAD) und Dunkelfeld(DF)-Aufnahmen sowie EDX wurde eine Beschleunigungsspannung von 200 kV verwendet. Die Durchführung der Untersuchungen erfolgte durch Steven Schellert vom Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung der Universität Siegen.

Proben für Untersuchungen im TEM wurden entweder durch chemo-mechanische Präparation erzeugt oder durch Zielpräparation mittels fokussiertem Ionenstrahl (FIB) aus dem Probenmaterial entnommen. Für die chemo-mechanische Präparation wurden Zylinder mit dem Durchmesser 2,95 mm per Funkenerosion aus dem Probenmaterial entnommen.

Anschließend wurden dünne Scheiben mittels einer Diamantdrahtsäge abgetrennt. Diese wurden manuell mittels SiC-Schleifpapier mit P4000 Körnung auf eine Dicke von unter 100 µm abgetragen. Mittels einer TenuPol-5 (Struers) wurden die Proben elektrolytisch gedünnt, bis optisch eine Perforation festzustellen war. Der Elektrolyt bestand aus H₂SO₄:CH₃OH im Verhältnis 4:1. Der Perforationsvorgang fand bei einer angelegten Spannung von 12 V und bei Raumtemperatur statt. An einem Zweistrahlgerät FEI Helios NanoLab™ 650 wurde die Zielpräparation durchgeführt. Nach Aufbringen von zwei Pt-Schichten mittels Elektronen- sowie Ionenstrahls (Ga⁺) wurde das Probenvolumen freigelegt und mittels einer Omniprobe (Oxford Instruments) entnommen. Anschließend wurde das Probenvolumen auf den entsprechenden Probenhalter aufgebracht und durch Abscheidung von Pt mithilfe des Ga⁺-Ionenstrahls fixiert. Die ersten Dünnschritte mit dem Ga⁺-Ionenstrahl fanden bei 30 kV und verschiedenen Stromstärken statt. Bei einer Beschleunigungsspannung von 8 bis 2 kV sowie Stromstärken von 74 bis 16 pA wurden die finalen Schritte des Abtragens durchgeführt. Hierbei wurden die Winkel variiert, um ein ausreichend großes, für Elektronen transparentes Volumen zu erzeugen.

3.2.5 Atomsondentomographie

Für eine hochaufgelöste chemische Analyse der verschiedenen Phasen wurden mittels Atomsondentomographie (APT) Materialproben in Form kleiner Spitzen untersucht. Hierfür wurden an einem FEI-Strata-Zweistrahler Probenspitzen durch Materialabtrag mit dem Ga⁺-Ionenstrahl hergestellt. Dazu wurde ein mit einer Pt-Schicht geschütztes Probenvolumen aus der Probe entnommen (analog einer FIB-Lamelle) und auf vorbereitete stumpfe Si-Nadeln abgesetzt. Die Fixierung auf den Si-Nadeln fand durch eine Pt-Abscheidung statt. Anschließend wurden die Probenvolumina in mehreren Schritten mithilfe des Ionenstrahls zu einer dünnen Spitze mit einer Länge ~ 3 µm und einem Spitzendurchmesser von < 100 nm abgetragen. Hierbei wurden die Spannung sowie die Stromstärke sukzessive verringert, um den Ga⁺-Eintrag zu minimieren [7, 77]. Die Untersuchung fand innerhalb einer LEAP4000X-HR-Atomsonde von Cameca SAS mit lokaler Lochgegenelektrode statt. Die Spitze wurde hierfür auf 50 bis 30 K gekühlt und die Messung mittels Spannungspulsen mit 125 kHz oder Laserimpulsen ($\lambda = 355$ nm) mit 30 bis 50 pJ bei 200 kHz durchgeführt. Die an der Probe anliegende Spannung wurde durch die Software geregelt, um eine Detektionsrate von 0,3 bis 0,5 % zu erzielen. Mithilfe der Software IVAS (Version 3.8.8) von Cameca fand die Rekonstruktion der Spitzen statt, und deren Abmessungen wurden mittels REM-SE-Aufnahmen rekonstruiert. Dr. Sascha Seils vom Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffkunde (IAM-WK) des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) führte die Untersuchungen durch.

Da eine Überlagerung der charakteristischen Intensitäten der Signale (Maxima) im Massenspektrum von Ti²⁺- und Mo⁴⁺-Ionen auftritt, konnten diese nicht für weitergehende

Experimentelle Durchführung

Untersuchungen durch Entfaltung getrennt werden. Entsprechend kommt es zu einer Überschätzung des Ti-Gehalts und einer Unterschätzung von Mo, da die Ti^{2+} - und Mo^{4+} -Signale vollständig dem dominanten Ti^{2+} -Signal zugerechnet werden. Dieser Fehler ist jedoch gering ($\sim 0,5$ At.%) und kann entsprechend für die folgenden Betrachtungen vernachlässigt werden. Um Aussagen über die Größe und Zusammensetzung der Ausscheidungen treffen zu können, wurden Isokonzentrationsflächen mittels Schwellenwerten definiert, um eine zweidimensionale Grenzfläche zu erzeugen. Auf deren Basis wurden Proxigramme [78] für die weitere Auswertung erstellt. Für kleine Ausscheidungen wurde ein Algorithmus zur Clusteranalyse innerhalb der IVAS-Software angewendet (weitere Details hierzu in Ref. [79, 80]).

3.2.6 Dichtebestimmung

Für die Ermittlung der Dichte wurde das Archimedes-Prinzip genutzt. Hierfür kam eine Mettler-Toledo ME204T mit dem entsprechenden Messaufbau zum Einsatz.

Probenstücke mit einer Masse von 0,15 bis 0,5 g wurden von allen Seiten mit P320 SiC-Schleifpapier geschliffen und anschließend mit Isopropanol im Ultraschallbad für 10 min gereinigt.

3.3 Mechanische Werkstoffprüfung

3.3.1 Härtemessung

Die Bestimmung der Härte fand an einem Qness-A10+-Mikrohärteprüfer der Qness GmbH auf Basis der Norm DIN EN ISO 6507-1:2006 statt. Alle Messungen erfolgten mit einer Prüfkraft von 0,9807 N (HV 0,1, im Mikrohärtebereich). Die Eindrücke wurden mit einem Lichtmikroskop manuell ausgewertet und innerhalb der Software in HV0,1 umgerechnet. Pro Probe wurden jeweils mindestens 16 Eindrücke ausgewertet. Die Vickers-Härte ist nach DIN EN ISO 6507-1:2006 definiert durch:

$$HV = \frac{1}{g} \cdot \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2} \quad (3.3)$$

Hierbei ist F die Prüfkraft in N, α der Winkel des Eindringkörpers (nach Norm $\alpha = 136^\circ$), d der arithmetische Mittelwert der beiden Diagonalen (in mm) und g die Normalfallbeschleunigung aufgrund der Schwerkraft (mit $g = 9,80665 \text{ m/s}^2$). Eine Umrechnung in gängige SI-Einheiten fand anschließend statt durch:

$$H \text{ (in GPa)} = HV \cdot \frac{g}{1000} \quad (3.4)$$

3.3.2 Druckversuche

Eine elektromechanische Universalprüfmaschine Z100 von ZwickRoell GmbH & Co. KG wurde für die quasistatischen Druckversuche verwendet. Für Messungen oberhalb der Raumtemperatur wurde ein Vakuumofen der Maytec GmbH benutzt. Um eine Oxidation der Proben und Vorrichtung zu vermeiden, wurden die Tests in einem Vakuum von $< 1 \cdot 10^{-4}$ mbar durchgeführt. Die Proben wurden mit kubischen BN eingesprützt, um Reibung an den Druckflächen zu minimieren. Die Kraft wurde über zwei SiC-Blöcke aufgebracht und die Längenänderung über ein vorgespanntes Al_2O_3 -Gestänge bestimmt.

Druckproben mit den Abmessungen $(3 \times 3 \times 5,2)$ mm³ wurden mit Funkenerosion aus dem Probenvolumen entnommen. Alle Seiten wurden mit P320 SiC-Schleifpapier geschliffen, bis die Oberflächen frei von der Erodierschicht waren (metallisch blank). Danach wurden die Stirnflächen mittels einer Schleifhilfe auf SiC-Schleifpapier mit feiner werdender Körnung bis P2500 planparallel geschliffen und anschließend manuell alle Kanten gebrochen sowie die Proben im Ultraschallbad in Ethanol gereinigt.

3.4 Thermodynamische Modellierung

Zur Voraussage von Phasendiagrammen sowie den Gleichgewichtszuständen einzelner Zusammensetzungen als Funktion der Temperatur wurde die CALPHAD-Methode [81] verwendet. Hierbei wird die Freie Enthalpie $G(T, p)$ einer Phase mit einer Polynomfunktion abgebildet. Die hierfür benötigten thermodynamischen Parameter stammen entweder aus experimentellen Messungen oder wurden mittels quantenmechanischer Methoden berechnet. Diese thermodynamischen Parameter bzw. die daraus resultierenden Polynome für die relevanten Phasen werden in einer Datenbank gebündelt und mittels Software durch Minimierung der jeweiligen $G(T, p)$ -Kurven ausgewertet. Innerhalb dieser Ausarbeitung werden die Auswertungen aus der Software FactSage (Version 7.2) mit einer selbstentwickelten Datenbank mit den Elementen Ta, Nb, Mo, Cr, Ti und Al verwendet. Die Datenbank sowie die Vorgehensweise zur Erstellung und Auswertung sind ausführlich in Ref. [7, 28, 82] erläutert. Die Arbeitsgruppe von Prof. H.-J. Christ am Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung der Universität Siegen führte den Aufbau der Datenbank sowie die Auswertung durch.

Experimentelle Durchführung

4 Einphasige Mo-Ti-Cr-Al-Legierungen

Die in Kapitel 4 dargestellten Ergebnisse wurden teilweise in Ref. [33] publiziert. Dr. Franz Müller sowie Steven Schellert von der Universität Siegen am Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung fertigten innerhalb des gemeinschaftlichen DFG-Projekts ‚Development of refractory metal-based CCAs with improved mechanical properties‘ (HE 1872/34-1 und -2) die thermodynamischen Berechnungen an, die wiederum in Ref. [7, 28, 33] veröffentlicht wurden.

Die Legierungen, die innerhalb dieses Kapitels besprochen werden, sind mit dem Farbcode aus Tabelle 7 (Anhang) markiert.

4.1 Thermodynamische Berechnungen und Legierungsauswahl

Wie in Kapitel 2.2 dargelegt, zeichnen sich zahlreiche äquimolare Legierungen aus dem System Ta-Nb-Mo-Ti-Cr-Al durch ihre B2-Kristallstruktur bei RT aus [7]. Zudem wurde mittels Auslagerungsversuchen an TaMoTiCrAl und NbMoTiCrAl bei Temperaturen von 700 bis 1000 °C gezeigt, dass signifikante Volumenanteile von Cr₂Ta- bzw. Cr₂Nb-basierten Laves-Phasen (in den Modifikationen C14, C15 und C36) entstehen [28]. Alle Modifikationen der Laves-Phase sind, wie in Kapitel 2.2.2 dargelegt, für einen deutlichen Einfluss auf die Festigkeit sowie Duktilität bekannt [40, 83]. Innerhalb der Nb-haltigen Legierungen wurde zudem noch die A15-Phase mit der Zusammensetzung (Mo,Nb)₃Al-vorgefunden. Es konnte gezeigt werden, dass der Volumenanteil von A15 durch eine Steigerung der Nb-Konzentration in xNb-MoTiCrAl zunimmt [28]. Eine mögliche Schlussfolgerung ist entsprechend, dass zu einer Vermeidung der Ausbildung dieser Fremdphasen der Ta- sowie der Nb-Gehalt in den Legierungen signifikant reduziert werden müssen.

Folgende Randbedingungen an die Legierungsserie wurden auf Basis der Literaturinformationen formuliert: (i) aufbauend auf dem Legierungssystem Mo-Ti-Cr-Al; (ii) einphasige A2- oder B2-Kristallstruktur bei RT; (iii) keine oder nur vernachlässigbar geringe Anteile von Fremdphasen; (iv) ähnliche chemische Legierungszusammensetzung, um den Einfluss auf die Mischkristallverfestigung, die Spröd-Duktil-Übergangstemperatur sowie der Solidustemperatur gering zu halten.

Diese Randbedingungen werden von der äquimolaren MoTiCrAl-Legierung sowie der Legierungsserie MoTiCr-xAl mit ($\sim 3 < x_{Al} < 25$) At.% erfüllt, weshalb in diesem Kapitel die Berechnungen dieser Legierungen dargelegt und betrachtet werden. Die untere Grenze von 3 At.% Al wurde gewählt, da unterhalb von 5 At.% die Solidustemperatur deutlich abfällt und eine Verringerung der Festigkeit durch die Abnahme des Beitrags der Mischkristallverfestigung durch Al zu erwarten ist. Auf weitere Systeme, die innerhalb der

thermodynamischen Berechnungen gefunden wurden, aber die Anforderungen jedoch nur teilweise erfüllen, wird hier nicht weiter eingegangen.

In Abbildung 17 (a) sind die vorhergesagten stoffmengenbezogenen Phasenanteile in Abhängigkeit von der Temperatur für die äquimolare MoTiCrAl-Legierung dargestellt (Daten aus Ref. [7]). Innerhalb des Temperaturintervalls von 1100 bis 1200 °C wird, auf Basis der genutzten thermodynamischen Datenbank, eine Änderung der Kristallstruktur von A2 bei höheren Temperaturen zu B2 bei niedrigeren Temperaturen erwartet. Der Übergang der Phasen ist durch die Temperatur ϑ_{B2} markiert. Bei Temperaturen unter 900 °C wird eine kontinuierliche Zunahme der Phasenanteile der A15-Phase und eine Abnahme der B2-Phasenanteile vorhergesagt.

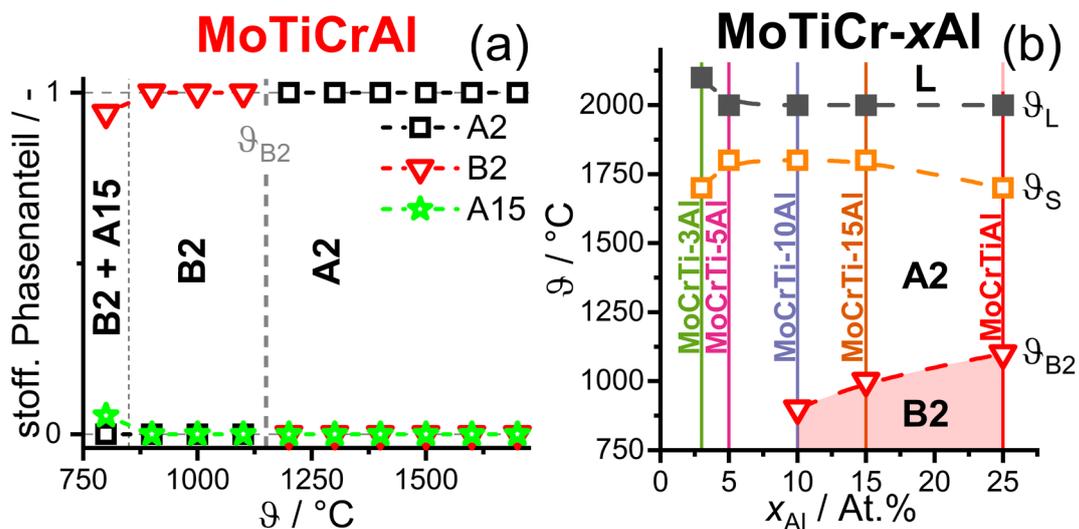


Abbildung 17: (a) Temperaturabhängige stoffmengenbezogene Phasenverteilung in MoTiCrAl (im thermodynamischen Gleichgewicht). Daten entnommen aus Ref. [7]. ϑ_{B2} markiert den vorhergesagten Übergang von A2 zu B2. (b) Isolethaler Schnitt von MoTiCr-xAl (mit $x_{Al} = 0$ bis 25 At.%). Vertikale Linien heben die experimentell untersuchten Legierungen vor. Für die Legierungen unter 10 At.% Al ist die B2-Phase im Temperaturbereich der Berechnungen nicht vorhanden. Daten aus Ref. [7, 33].

Auf Basis der äquimolaren MoTiCrAl-Legierung wurden weitere Berechnungen mit einer Variation der Al-Konzentration durchgeführt, wobei die Verhältnisse der anderen drei Elemente konstant gehalten wurden. Der entsprechende Gehaltsschnitt ist in Abbildung 17 (b) dargestellt. Bei den Legierungen mit einem Anteil von < 10 At.% Al (bei $x_{Mo} = x_{Ti} = x_{Cr}$) ist die Festkörperphasenumwandlung bei ϑ_{B2} von einphasigem A2 zu einphasigem B2 nicht mehr vorhanden. Für alle Legierungen im Zusammensetzungsbereich von $x_{Al} = 5$ bis 25 At.% wird im Temperaturbereich von 600 bis 700 °C ein zweiphasiges Gefüge, bestehend aus A2+B2, vorhergesagt (in Abbildung 17 (b) nicht dargestellt). Da in diesem Temperaturbereich die

Diffusionsgeschwindigkeiten der vorhandenen Refraktärmetalle vernachlässigbar gering sind [84], kann bei der verwendeten Prozessroute von einem metastabilen, einphasigen Mischkristall ausgegangen werden, auch bei langsamer Abkühlung (z. B. Ofenabkühlung). Hochauflösende TEM- und APT-Untersuchungen an der äquimolaren MoCrTiAl-Legierung [7], die ausschließlich einen einphasigen Mischkristall zeigten, unterstützen die Annahme, dass die vorhergesagte Phasenumwandlung kinetisch unter den experimentellen Randbedingungen nicht erreicht wird.

Die weitere Charakterisierung beschränkt sich auf einphasige A2 und B2 MoTiCr-xAl-Legierungen mit einem Al-Gehalt von $x_{Al} = 3$ bis 15 At.%. Jeweils zwei Legierungen mit A2- bzw. B2-Kristallstrukturen wurden entsprechend ausgewählt.

4.2 Gefügecharakterisierung

Die ermittelten chemischen Zusammensetzungen der in diesem Kapitel betrachteten Legierungen sind in Tabelle 2 dargestellt. Die Bestimmung erfolgte nach der Wärmebehandlung zur Homogenisierung des Gefüges. Die Abweichung zwischen angestrebter und experimentell bestimmter Legierungszusammensetzung beträgt ± 1 At.%. Mit < 300 Wt.-ppm und $< 0,5$ Wt.-ppm liegt die Konzentration an O- und N-Verunreinigungen innerhalb der erwarteten Größenordnung für eine schmelzmetallurgische Herstellungsrouten im Labormaßstab. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die weiteren Untersuchungen nicht signifikant durch die O- und N-Konzentration beeinflusst werden [85–87].

Tabelle 2: Experimentell bestimmte chemische Zusammensetzung \bar{x}_i der untersuchten Legierungen mittels standardbezogenen EDX. O- und N-Konzentrationen wurden durch Heißgasextraktion bestimmt und sind in Wt.-ppm angegeben.

Abkürzung	Wärmebehandlung	\bar{x}_i / At.%				\bar{w} / Wt.-ppm	
		Mo	Ti	Cr	Al	O	N
85(MoTiCr)-15Al	1200 °C/20 h	29,5	27,8	27,7	15,0	231 ± 50	< 0,5
90(MoTiCr)-10Al	1200 °C/20 h	29,9	29,6	29,9	10,6	279 ± 65	< 0,5
95(MoTiCr)-5Al	1500 °C/20 h	32,4	31,1	31,3	5,2	291 ± 72	< 0,5
97(MoTiCr)-3Al	1500 °C/20 h	32,0	32,1	32,7	3,2	134 ± 50	< 0,5

Das Gefüge der hergestellten Legierungen im homogenisierten Zustand ist in Abbildung 18 gezeigt. Alle Legierungen weisen ein grobkörniges Gefüge auf und zeigen keinen Z-Kontrast in den REM-BSE-Aufnahmen, sondern nur einen Orientierungskontrast. Das Gussgefüge wurde entsprechend erfolgreich mit den in der Tabelle 2 angegebenen Wärmebehandlungsparametern homogenisiert. Die benötigten Temperaturen zur Homogenisierung sind bei den Legierungen mit 10 At.% und 15 At.% Al niedriger, da diese ein niedrigeres T_s aufweisen (vgl. Abbildung 17 (b)). Alle Legierungen zeigen nach Abguss im homogenisierten Zustand eine

Einphasige Mo-Ti-Cr-Al-Legierungen

Porosität in der Größenordnung von < 1 vol.% auf [72, 88]. Da die Legierungen anhand quasi-statischer Tests mit Druckbeanspruchung und nicht unter Zugbeanspruchung charakterisiert wurden (siehe Kapitel 4.4), wurde auf eine weitere Nachverdichtung, z. B. durch heiß-isostatisches Pressen verzichtet. Fremdphasen an den Korngrenzen oder innerhalb der Körner konnten mittels der REM-Untersuchungen nicht nachgewiesen werden.

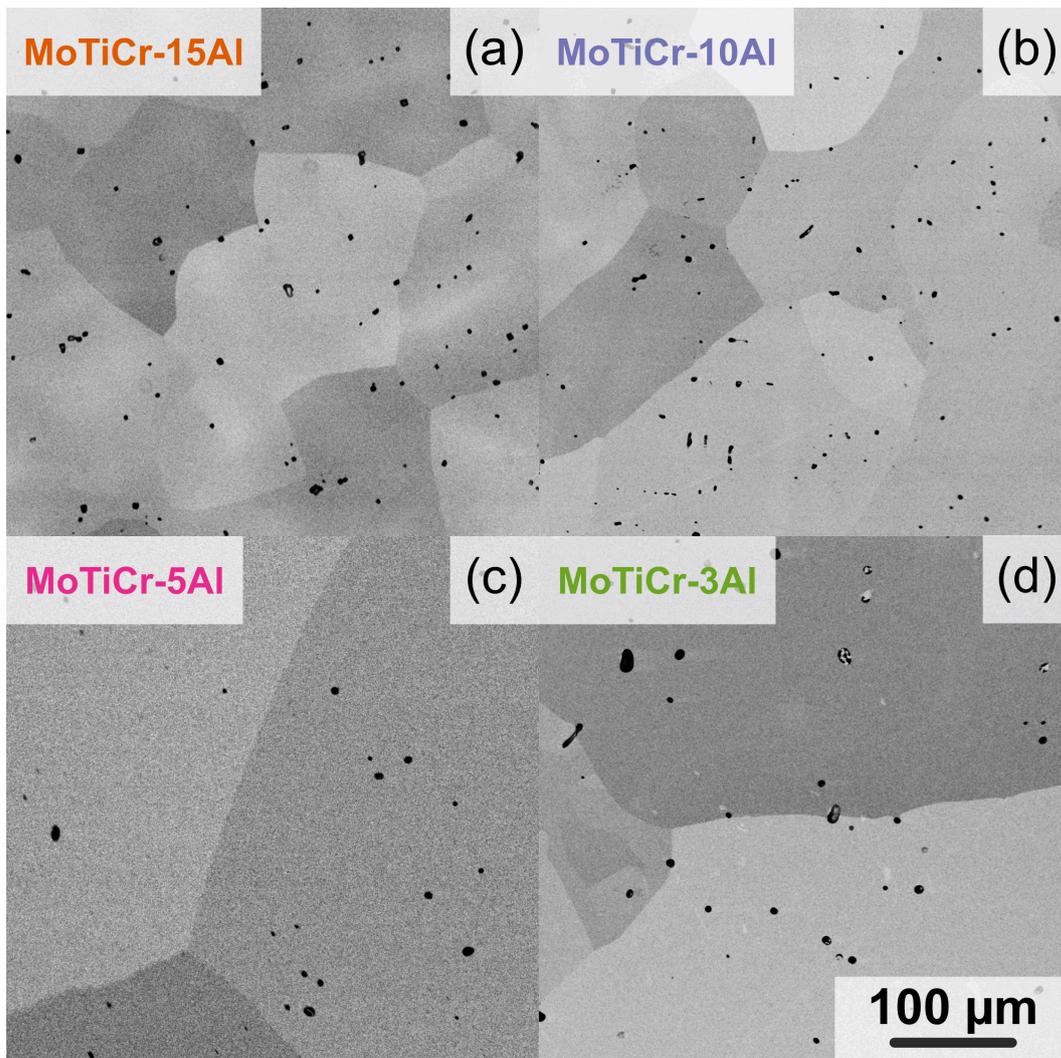


Abbildung 18: REM-BSE-Aufnahmen der Legierungen: (a) 85(MoTiCr)-15Al; (b) 90(MoTiCr)-10Al; (c) 95(MoTiCr)-5Al; (d) 97(MoTiCr)-3Al. Alle Aufnahmen sind mit der gleichen Vergrößerung abgebildet [33].

Zur experimentellen Überprüfung der Kristallstrukturen (vgl. Kapitel 4.1) bei RT wurden Diffraktogramme mittels XRD erstellt. Die resultierenden Intensitäten über 2θ sind in Abbildung 19 (a) dargestellt. Die Diffraktogramme von 85(MoTiCr)-15Al, 95(MoTiCr)-5Al und 97(MoTiCr)-3Al zeigen nur A2-Bragg-Reflexe auf. Entsprechende K_β -Bragg-Reflexe mit auflösbarer Intensität sind durch Dreiecke in Abbildung 19 (a) markiert. Dabei weist 90(MoTiCr)-10Al einen Bragg-Reflex bei $2\theta = \sim 29^\circ$ auf, welcher sich der $\{100\}$ -Ebenenschar zuordnen lässt. Dieser weist auf das Vorhandensein einer B2-Kristallstruktur hin. Weitere Überstruktureffekte zusätzlich zum $\{100\}$ -Reflex (z. B. $\{111\}$, $\{210\}$, ...) sind nicht nachweisbar.

Weiterführende Untersuchungen durch TEM sollten aufzeigen, ob es sich bei 85(MoTiCr)-15Al um eine Ungenauigkeit innerhalb der thermodynamischen Datenbank oder um einen zu geringen Dynamikumfang durch Nutzung von Cu- K_α -Röntgenstrahlung handelt. Die entsprechende TEM-SAD-Aufnahme von 85(MoTiCr)-15Al ist in Abbildung 19 (b) dargestellt und zeigt neben Fundamentalreflexen auch Überstruktureffekte. Im Vergleich hierzu ist 97(MoTiCr)-3Al in Abbildung 19 (c) abgebildet, die nur Fundamentalreflexe aufweist, und somit die XRD-Resultate unterstützt. Die durch TEM-SAD bestimmten Kristallstrukturen von 95(MoTiCr)-5Al (A2) und 90(MoTiCr)-10Al (B2) stimmen mit den mittels thermodynamischer Berechnungen bei RT vorhergesagten Phasen überein (hier nicht dargestellt). Wahrscheinlich liegt in der Legierung 85(MoTiCr)-15Al eine Verteilung der Elemente auf den Wyckoff-Positionen vor, die die Intensität der Überstruktureffekte gegen null tendieren lässt [7]. Da sich die Intensität des $\{100\}$ -Bragg-Reflexes durch die 5 At.% Al deutlich ändert, ist davon auszugehen, dass sich die Besetzung der Punktlagen signifikant durch die Al-Konzentration beeinflussen lässt [7]. Weitere Untersuchungen zur Ordnung in 85(MoTiCr)-15Al mittels TEM-DF sind in Abbildung 19 (d) dargestellt. Die Legierung zeigt dabei wahrscheinlich Antiphasengrenzen bzw. planare Defekte, die in $\langle 001 \rangle$ -Richtung orientiert sind, was Hinweise auf Ordnungsreaktionen sind. Im vorliegenden Fall korreliert dies mit der vorhergesagten Phasenumwandlung A2 zu B2 (vgl. Abbildung 17 (b)). Ähnliche Antiphasengrenzen wurden bereits in den chemisch ähnlichen CCA, u. a. TaMoTiCrAl, NbMoCrTiAl sowie $(100-x)(\text{AlNbTiV})-x\text{Zr}$, nachgewiesen [7, 48]. Für eine genauere Analyse der Grenzflächen sind hochauflösende TEM-Untersuchungen notwendig. Fremdphasen konnten innerhalb der Legierungsreihe anhand von XRD- sowie TEM-Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. Auf Basis der REM-, XRD- und TEM-Ergebnisse kann geschlussfolgert werden, dass die in Kapitel 4.1 dargestellten Berechnungen auch bei Raumtemperatur zutreffen.

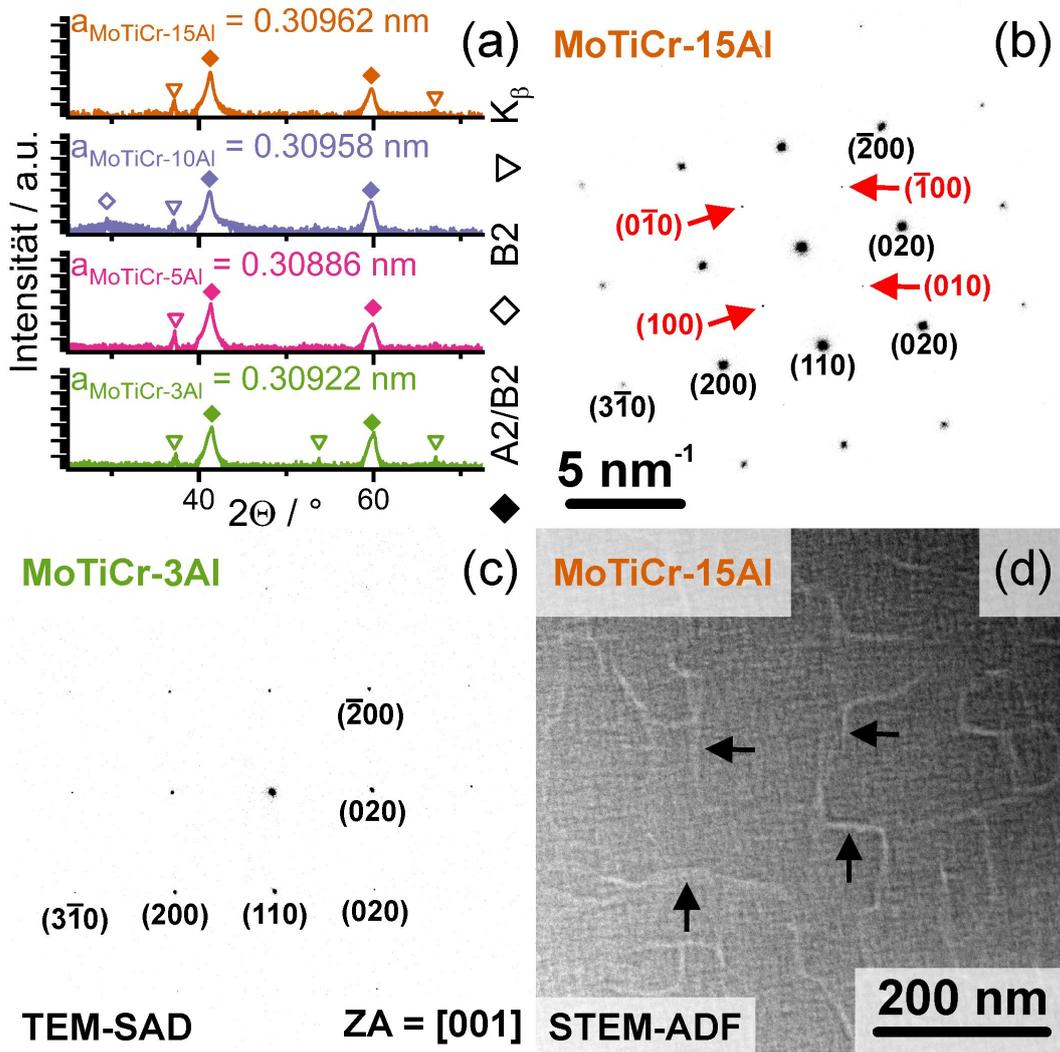


Abbildung 19: (a) Diffraktogramme von $(100-x)(\text{MoCrTi})-x\text{Al}$. Die Position von A2-Fundamentalreflexen sowie B2-Überstrukturreflexen sind mit geschlossenen sowie offenen Quadraten gekennzeichnet. Offene Dreiecke kennzeichnen die Position von K_β -Bragg-Reflexen. TEM-SAD-Aufnahmen mit indizierten Reflexen von: (b) 85(MoTiCr)-15Al; (c) 97(MoTiCr)-3Al. Die Aufnahmen in (b) und (c) sind nahe der $[001]$ -Zonenachse aufgenommen. (d) STEM-ADF-Aufnahme von 85(MoTiCr)-15Al, mit einer Kameralänge von 205 mm und 7° aus der $[001]$ -Zonenachse gekippt. Einige planare Defekte sind mit Pfeilen hervorgehoben. Daten und Aufnahmen aus Ref. [33].

4.3 Thermische Analyse

Wie in Abbildung 17 (b) dargestellt, sollte bei den Legierungen mit $x_{\text{Al}} \geq 10$ At.% der Phasenübergang A2–B2 oberhalb RT auftreten. Zur weiteren Eingrenzung der Übergangstemperaturen sowie der Art der Phasenumwandlung wurden thermische Analysen mittels DSC durchgeführt. Wie in Kapitel 2.3 dargelegt, lassen sich Phasenübergänge auf verschiedene Weisen unterteilen. Im Fall einer DSC-Messung lässt sich über die Heizratenabhängigkeit der charakteristischen Temperaturen sowie die Ausprägung eines Maximums bzw. Minimums eine Aussage über die Art der Phasenumwandlung treffen [75, 89]. Als Referenz sind die dH/dT -Signalverläufe beim Aufheizen der zwei äquimolaren TaMoTiCrAl- und MoTiCrAl-Legierungen in Abbildung 20 (a) dargestellt (nach Ref. [7]). Beide weisen einen Onset bei ϑ_0 auf, auf den ein Plateau folgt, das mit einem λ -förmigen Maximum bei ϑ_2 endet. Danach kehrt das Signal wieder zur Basislinie zurück. Im Falle von MoTiCrAl ist ein zweites Maximum (bei ϑ_1) nach dem Onset zu erkennen. Dem λ -förmigen Maximum konnte innerhalb dieser Legierungsserie der Phasenumwandlung A2 zu B2 zugeordnet werden, da dieses Heizratenunabhängig ist (und die charakteristische λ -Form aufweist) [7, 75, 90]. Entsprechend ist bei TaMoTiCrAl oberhalb von 1109 °C von einer A2-Kristallstruktur auszugehen und unterhalb der ϑ_2 -Temperatur von einer B2-Kristallstruktur. Das dH/dT -Plateau wurde einer Segregation an thermische Antiphasengrenzflächen zugeordnet, jedoch war kein direkter Nachweis in Ref. [7] erbracht worden.

In Abbildung 20 (b) sind exemplarisch die dH/dT -Signalverläufe von 85(MoTiCr)-15Al (oben) und 97(MoTiCr)-3Al (unten) bei einer Heizrate von 20 K/min dargestellt. Hierbei zeigt 85(MoTiCr)-15Al ebenfalls ein dH/dT -Plateau (mit Hintergrundfarbe hervorgehoben), nach dem Onset bei $\vartheta_0 = 670$ °C, gefolgt von einem λ -förmigen Maximum bei $\vartheta_2 = 964$ °C. Anschließend kehrt das dH/dT -Signal wieder zur Basislinie zurück und es sind keine weiteren relevanten Signaturen bis 1400 °C (Ende der Messung) sichtbar. Ein ähnlicher dH/dT -Signalverlauf ist bei 90(MoTiCr)-10Al erfasst worden, wobei das Maximum bei $\vartheta_2 = 863$ °C bestimmt wurde. Im Gegensatz dazu zeigt das ermittelte dH/dT -Signal von 97(MoTiCr)-3Al neben einem Onset nur einen minimalen und dabei symmetrischen Signalausschlag bei $\vartheta_1 = 777$ °C. Ein ähnlicher Verlauf ist bei 95(MoTiCr)-5Al detektiert worden.

Das dH/dT -Plateau zwischen ϑ_1 und ϑ_2 lässt sich mittels der Messergebnisse oder Daten aus der Literatur nicht eindeutig zuordnen. Die Art des Plateaus lässt aber die Vermutung zu, dass es sich hierbei um eine thermisch aktivierte Phasenumwandlung erster Ordnung handelt, wie Diffusionsvorgänge einer Phasenseparation [75]. Die Maxima bei der Temperatur ϑ_2 lassen sich anhand ihrer Ausprägung sowie der Position einer Ordnungsreaktion, athermisch und höherer Ordnung, zuordnen [7, 75, 90]. Die Temperatur ϑ_0 kann entsprechend als Starttemperatur messbarer Diffusions- bzw. Ordnungsvorgänge innerhalb der Legierungen bezeichnet werden.

Eine Aufbereitung der Abhängigkeit der charakteristischen Temperaturen (ϑ_0 , ϑ_1 und $\vartheta_{2,DSC}$ sowie $\vartheta_{2,FactSage}$ aus Abbildung 17 (b)) ist in Abbildung 20 (c) dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass die experimentellen Temperaturen ($\vartheta_{2,DSC}$) alle unterhalb der mit FactSage vorhergesagten Temperaturen ($\vartheta_{2,FactSage}$) liegen. Im Fall der äquimolaren NbMoTiCrAl- und TaMoTiCrAl-Legierungen zeigte die verwendete Datenbank eine Genauigkeit der Temperatur von $|\vartheta_{2,DSC} - \vartheta_{2,FactSage}| < 100$ K [7, 28].

Die Diskrepanz zwischen $\vartheta_{2,DSC}$ und $\vartheta_{2,FactSage}$ nimmt bei den Legierungen des Systems Mo-Ti-Cr-Al auf unter 150 K zu. Beide ϑ_2 -Temperaturen zeigen jedoch den gleichen Trend hin zu niedrigeren Temperaturen mit geringer werdenden Al-Konzentrationen auf. Der Anstieg von ϑ_0 kann mit dem Anstieg von ϑ_s erklärt werden. Die Solidustemperatur steigt mit abnehmenden x_{Al} bis 15 At.% an, bildet ein Plateau bis 5 At.% und fällt dann wieder.

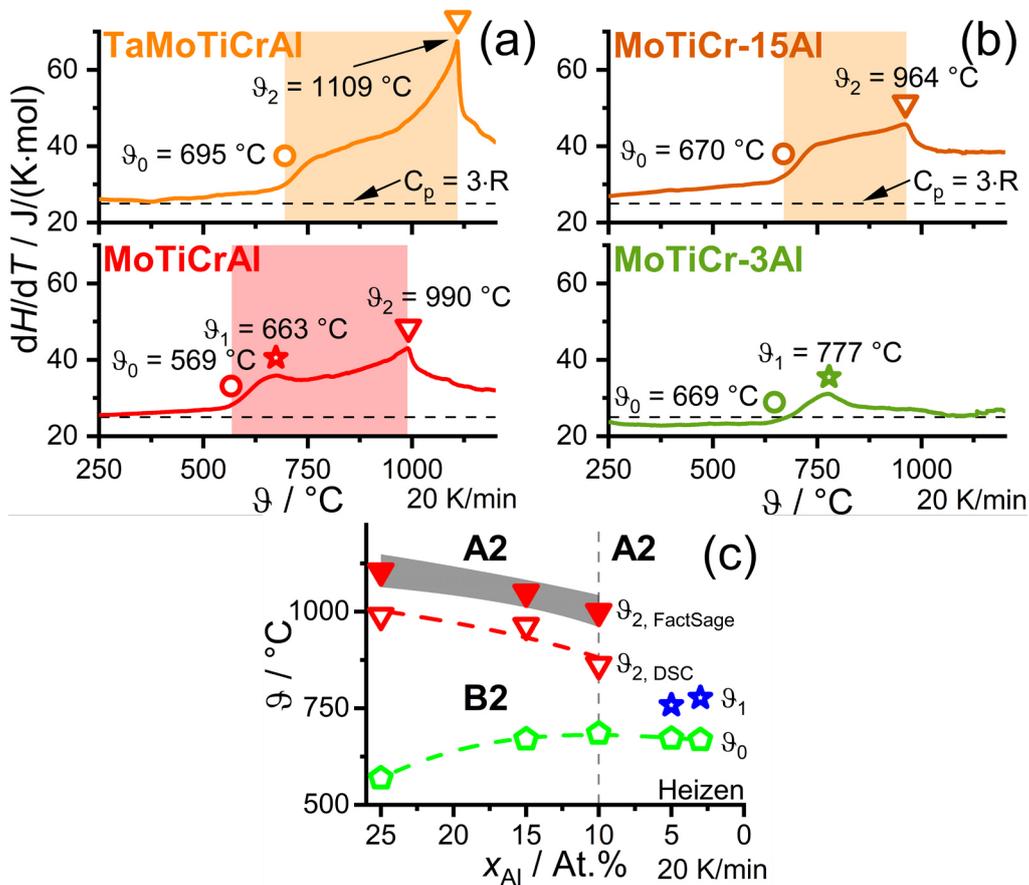


Abbildung 20: Die temperaturabhängige Ableitung der Enthalpie H nach der Temperatur T (dH/dT) über der Celsius-Temperatur ϑ ist dargestellt. (a) TaMoTiCrAl (oben) und MoTiCrAl (unten), Daten aus Ref. [7]. (b) 85(MoTiCr)-15Al (oben) und 97(MoTiCr)-3Al (unten) [33]. (c) Auswertung der ϑ_0 -, ϑ_1 - und ϑ_2 -Temperaturen in Abhängigkeit der Zusammensetzung MoTiCr-xAl. Eine Referenzlinie für $C_p = 3R$ nach Ref. [51] ist eingezeichnet.

4.4 Mechanische Charakterisierung

Die äquimolaren TaMoTiCrAl- sowie MoTiCrAl-Legierungen wiesen in quasistatischen Tests keine plastische Verformbarkeit bei Raumtemperatur auf [6, 91]. Bei erhöhten Temperaturen ($> 600\text{ °C}$) konnte jedoch eine solche festgestellt werden [6]. Da die äquimolare MoTiCrAl-Legierung keine Laves-Phase aufweist, kann diese als primärer Grund für das spröde Verhalten bei RT ausgeschlossen werden.

Um den Einfluss der Kristallstrukturen auf die plastische Verformbarkeit und Festigkeit zu bestimmen, wurden die $(100-x)(\text{MoTiCr})-x\text{Al}$ -Legierungen mittels quasistatischen Druckversuchen untersucht. Hierbei wurde zur Charakterisierung der Festigkeit die 0,2%-Dehngrenze $\sigma_{p0,2}$ ermittelt und für die plastische Verformbarkeit die Bruchdehnung A .

Die Abhängigkeiten der technischen Dehnung (ε_t) von der technischen Spannung (σ_t) für die Legierungen 85(MoTiCr)-15Al und 90(MoTiCr)-10Al sind in Abbildung 21 (a) und (b) dargestellt: 85(MoTiCr)-15Al (in (a)) zeigt keine nennenswerte plastische Verformbarkeit bis 400 °C . Die Bruchdehnung ist bei 800 °C unterhalb von 5 %. Es ist ein Plateau der 0,2%-Dehngrenze im Temperaturbereich von 400 bis 800 °C feststellbar. Eine solches wurde bereits bei der äquimolaren MoTiCrAl-Legierung festgestellt [6]. Nach Erreichen der 0,2%-Dehngrenze sinkt direkt die Festigkeit ab. Während der Entfestigung sind periodische Sprünge im σ_t - ε_t -Signal feststellbar (siehe hierzu den Einschub in Abbildung 21 (a)). Die periodischen Sprünge weisen eine Amplitude von 20 bis 50 MPa auf und die Charakteristik sowie Amplitude ändern sich nicht mit der Temperatur im Bereich von 400 bis 600 °C . Bei 90(MoTiCr)-10Al können ähnliche periodische Sprünge im Temperaturbereich von 400 bis 600 °C beobachtet werden. Bei 800 °C weisen die Sprünge in beiden Legierungen eine deutlich geringere Amplitude von ungefähr 5 MPa auf. Zudem ist die Dehnungsauslösung pro Sprungabfall deutlich unregelmäßiger.

Ein ähnliches Verformungsverhalten wurde bei NbMoTiCrAl [5, 7] sowie bei TaMoNbW [92] nachgewiesen, wobei beide Legierungen B2 geordnet sind. Eine mögliche Erklärung für ein solches Verhalten könnte das Aufstauen und anschließende Losreißen von Versetzungen an Antiphasendomängengrenzen sein. Dieses Verhalten wurde in B2-Legierungen, z. B. Nb-15Al-20V [93], diskutiert, aber noch nicht abschließend nachgewiesen. Da die beiden Legierungen 85(MoTiCr)-15Al und 90(MoTiCr)-10Al keine perfekte B2-Ordnung aufweisen, ist davon auszugehen, dass es zu einer Überlagerung von Effekten kommt, die auch bei A2-Legierungen auftreten.

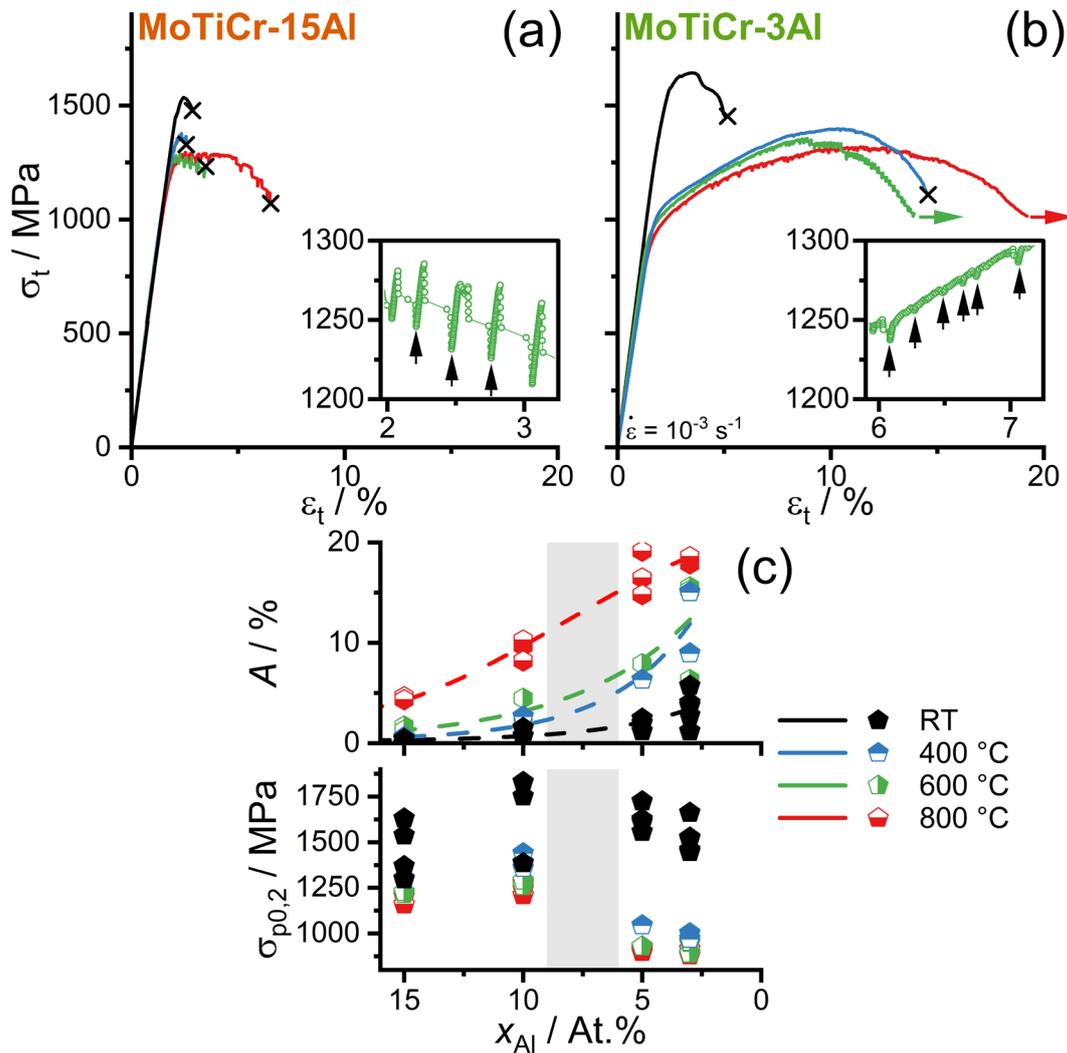


Abbildung 21: Auswertung der Druckversuche an $(100-x)(\text{MoTiCr})-x\text{Al}$. Es ist die technische Spannung (σ_t) über die technische Dehnung (ϵ_t) von (a) 85(MoTiCr)-15Al und (b) 97(MoTiCr)-3Al aufgetragen. Probenversagen ist mit einem 'x' angedeutet. Pfeile zeigen Proben an, die sich weiter verformen ließen. Einschübe weisen auf Unregelmäßigkeiten im Verformungsverhalten hin. (c) Zusammenstellung der Bruchdehnung A sowie 0,2%-Dehngrenze $\sigma_{p0,2}$. Daten aus Ref. [33].

Wie in Abbildung 21 (b) dargestellt ist, hat 97(MoCrTi)-3Al eine Bruchdehnung bei RT von ungefähr 3 %. Diese steigt mit der Temperatur, sodass im Temperaturbereich von 400 bis 600 °C schon Bruchdehnungen um die 15 % messbar sind. Bei 800 °C wird eine Bruchdehnung von 18 % gemessen, die bei weiterer Temperaturerhöhung weiter ansteigt (nicht dargestellt). Die Legierung zeigt analog zu den geordneten Legierungen ein Plateau der 0,2%-Dehngrenze bei 400 bis 800 °C. Im Gegensatz zu den B2-Legierungen tritt jedoch eine

Verfestigung nach Erreichen der 0,2%-Dehngrenze auf. In den 95(MoCrTi)-5Al- und 97(MoCrTi)-3Al-Legierungen sind nach dem Einsetzen der plastischen Verformung Sprünge im σ_t - ε_t -Signal festzustellen (im Temperaturbereich von 400 bis 800 °C). Deren Amplitude ist dabei mit 10 MPa deutlich geringer als in den B2-Legierungen. Die zeitlichen (oder ε_t) Abstände sind unregelmäßig, und es liegt keine Periodizität vor. Das Plateau der 0,2%-Dehngrenze sowie die diskontinuierliche plastische Verformung wurden häufig in einfacher aufgebauten Legierungen beobachtet und dort durch den Portevin-Le Châtelier-Effekt (PLC) erklärt [94, 95]. Bei diesen wird angenommen, dass Versetzungen in ihrer Bewegung durch Fremdatome behindert werden. Das Losreißen der Versetzungen führt dann entsprechend zu einem abrupten Abfall der technischen Spannung und einer Dehnungsauslösung. Damit dieser Effekt während einer quasistatischen Verformung auftreten kann, müssen die Fremdatome innerhalb des Gitters ausreichend mobil sein, um mit den Versetzungen mitzudiffundieren. Diese Betrachtung ist innerhalb von CCA und RCCA schwierig, da jedes Atom als Fremdatom angesehen werden kann [96] und somit das klassische PLC-Modell seine Gültigkeit verliert.

Die 0,2%-Dehngrenze sowie die Bruchdehnung der untersuchten Legierungen sind in Abbildung 21 (c) dargestellt. Bei der 0,2%-Dehngrenze zeigen die (teilweise) geordneten Legierungen eine große Streuung, da einige Proben vor Erreichen der (erwarteten) 0,2%-Dehngrenze bereits versagten. Dies kann auf (Guss-)Fehler in den Proben zurückgeführt werden, die nicht durch lokale plastische Verformung ausgeglichen werden können. Die Festigkeit ist bei allen Temperaturen höher als bei den A2-Legierungen. Im Bereich der B2-Legierungen ist ein Anstieg der Festigkeit durch eine Reduktion der Al-Konzentration vorhanden. Dabei zeigen die A2-Legierungen einen gegenläufigen Trend, was darauf hinweist, dass die kritische Schubspannung für Versetzungsbewegung durch das Auftreten von (unvollständiger) Ordnung beeinflusst wird.

Bei den Druckversuchen bei 400 bis 800 °C weisen alle Legierungen ein Plateau der 0,2%-Dehngrenze auf. Dieses kann unter Berücksichtigung der homologen Temperatur $t_{\text{hom}} = T/T_S$ erklärt werden. Die Untersuchungen wurden bei Temperaturen von 20, 400, 600 und 800 °C durchgeführt, was basierend auf den vorhergesagten Solidustemperaturen (siehe Abbildung 17 (b)) t_{hom} von 0,14, 0,32, 0,42 und 0,52 entspricht. In A2-Metallen und konventionellen A2-Legierungen konnte nachgewiesen werden, dass bei tieferen Temperaturen (typ. $t_{\text{hom}} \leq 0,25$ bis 0,3 [97], Bereich I) die geringe Beweglichkeit von Schraubenversetzungen maßgeblich zur Festigkeit beiträgt. Die Amplitude des Peierlspotenzials ist für Schraubenversetzungen deutlich höher als für Nichtschraubenanteile. Entsprechend bewegen sich Schraubenanteile u. a. über die Bildung von Kinkenpaaren fort [98, 99], wobei es sich um einen temperatur-, zeit- und spannungsabhängigen Vorgang handelt. Da die initiale Versetzungsdichte ($\approx 10^{10}$ bis 10^{12} m^{-2} [37]) in homogenisierten, polykristallinen Metallen und Legierungen nicht ausreicht, um eine signifikante Verformung

zu erreichen, muss es zu einer Erhöhung der Versetzungsdichte kommen. Bei Versetzungsquellen, wie der Frank-Reed-Quelle, ist die Beweglichkeit der Stufen- sowie Schraubenanteile relevant, um den Quellmechanismus aufrechtzuerhalten [100]. Wenn nun die Schraubenanteile durch den Kinkpaarbildungsmechanismus im Vergleich zu den Nichtschraubenanteilen langsamer sind, führt dies dazu, dass die Schraubenanteile festigkeitsbestimmend werden.

Bei höheren Temperaturen, $0,25 \leq t_{\text{hom}} \leq 0,4$ bis $0,5$ (Bereich II) [97, 101–103], wird eine ähnliche Mobilität der Schrauben- und Stufenanteile von Versetzungen beobachtet. Relevant für das mechanische Verhalten ist die Übergangstemperatur T_K , die die Bereiche I und II trennt, da bei und oberhalb von T_K der thermische Anteil an der kritischen Schubspannung (τ_{th}) gegen null geht. Innerhalb des Bereichs I kann zwischen tiefen Temperaturen und einer hohen angelegten Spannung (Bereich Ia) bzw. hohen Temperaturen und einer geringen angelegten Spannung (Bereich Ib) unterschieden werden.

Allgemein zeigt die Energie einer einzelnen Kinke U_K eine Abhängigkeit zum Abstand der Peierlstäler λ , der Linienenergie der Schraubenversetzung U_0 sowie der Amplitude der Peierlstäler αU_0 . Somit ergibt sich folgende Abhängigkeit: $U_K \propto \lambda \sqrt{\alpha} U_0$ [100]. Da der Übergang von Bereich I zu II betrachtet werden soll, sind die Abhängigkeiten in Bereich Ib relevant. Dies kann über den Einfluss der Temperatur auf den thermischen Anteil an der kritischen Schubspannung (τ_{th}) diskutiert werden [100]. So zeigt hier die kritische Kinkenpaarenthalpie ΔH_{KP} folgenden Zusammenhang auf [100]:

$$\Delta H_{\text{KP}} = 2U_K \left(1 - \frac{C\sqrt{\tau}}{2U_K} \right) \quad (4.1)$$

wobei C die Materialkennwerte ‚Querkontraktionszahl ν' und ‚Schubmodul μ' , sowie die beiden geometrischen Größen ‚Betrag des Burgersvektors b' und ‚Abstand zwischen zwei Peierlstälern λ' beinhaltet. Für die makroskopische Verformung über der Zeit ist die Dehnrates $\dot{\epsilon}$ des Materials relevant. Diese lässt sich über die Scherrate $\dot{\gamma}$ abbilden [100]:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \cdot e^{\frac{\Delta H_{\text{KP}}}{kT}} \quad (4.2)$$

Die Bildungsrate von Kinkenpaaren, die Anzahl gleichzeitig aktiver Kinkenpaarbildungsvorgänge, sowie λ und b sind mit dem Vorfaktor $\dot{\gamma}_0$ abgebildet. Wird nun die Gleichung (4.1) in (4.2) eingesetzt und nach der angelegten Spannung aufgelöst sowie τ zu τ_{th} umformuliert, da hier nur der thermische Anteil betrachtet wird [100], ergibt sich für den Bereich Ib folgende Abhängigkeit:

$$\tau_{\text{th}} \propto \left(1 - \frac{T}{T_K(U_K, \dot{\gamma}, \dot{\gamma}_0)} \right)^2 \quad (4.3)$$

Dabei weist die Übergangstemperatur T_K hier unter anderem eine Abhängigkeit von der Scherrate $\dot{\gamma}$ auf. Diese verschwindet aber mit steigender Temperatur [100].

Entsprechend ändert sich der thermische Beitrag zur kritischen Schubspannung innerhalb des Bereichs II nicht mehr und es kommt zu einem Plateau der 0,2%-Dehngrenze. Zudem nimmt auch die Sensitivität der 0,2%-Dehngrenze gegenüber der Dehnrage innerhalb dieses Bereichs ab. Dies deckt sich mit den vorliegenden Ergebnissen für die Legierungsserie, in der 400 °C einer t_{hom} von 0,32 entspricht bzw. 800 °C einer t_{hom} von 0,52. Bei Temperaturen über 800 °C ist mit einer Verringerung der Festigkeit zu rechnen, da ab $t_{\text{hom}} \approx 0,5$ bis 0,6 diffusionskontrollierte Mechanismen festigkeitsbestimmend werden [97, 104].

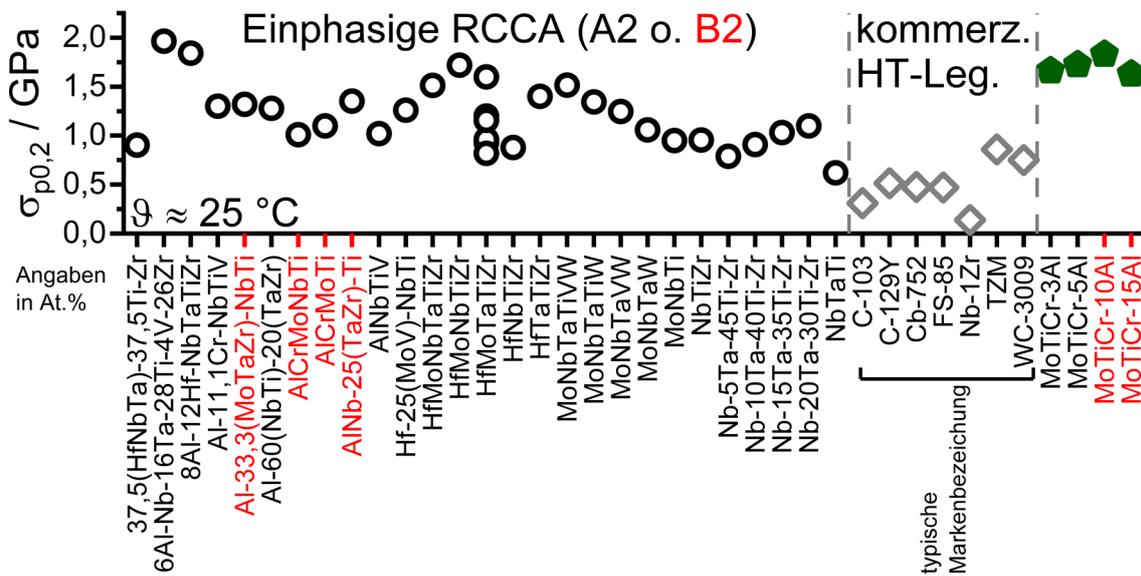


Abbildung 22: Festigkeiten von einphasigen RCCA und kommerziellen Hochtemperaturlegierungen (HT-Leg.) bei RT. In Rot sind Legierungen mit B2-Kristallstruktur hervorgegeben. Die Legierungen waren in unterschiedlichen Zuständen. Daten entnommen aus Ref. [31, 32] mit Korrekturen aus Ref. [6].

Zur Einordnung der ermittelten Festigkeitswerte ist in Abbildung 22 eine Zusammenstellung aus Literaturdaten von einphasigen RCCA sowie kommerziellen Hochtemperaturlegierungen dargestellt. In einigen der dargestellten RCCA ist die B2-Kristallstruktur nicht nachgewiesen, da eine Vielzahl dieser Legierungen nur mittels Röntgenbeugung untersucht wurden [7]. Zudem wurden einige Legierungen nur im Gusszustand geprüft, womit ein nicht homogener Werkstoffzustand getestet wurde. Die Legierungen aus dem MoTiCr-xAl-System zeigen bei RT eine im Verhältnis zu den anderen Legierungen hohe 0,2%-Dehngrenze. Der Einfluss der Ordnung auf die Festigkeit ist hierbei gering, somit kann von einem signifikanten Einfluss der Legierungszusammensetzung und Mischkristallverfestigung im System Mo-Ti-Cr-Al ausgegangen werden.

Einphasige Mo-Ti-Cr-Al-Legierungen

5 Gefügeoptimierte Ta-Mo-Ti-Cr-Al-Legierungen

Die in Kapitel 5 dargestellten Ergebnisse wurden teilweise in den Ref. [28, 34, 105] veröffentlicht. Franz Müller sowie Steven Schellert von der Universität Siegen am Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung fertigten innerhalb des gemeinschaftlichen DFG-Projekts ‚Development of refractory metal-based CCAs with improved mechanical properties‘ (HE 1872/34-1 und -2) die thermodynamischen Berechnungen an. Diese wurden in Ref. [7, 28, 33, 34] veröffentlicht.

Die Legierungen, die in diesem Kapitel besprochen werden, sind mit dem Farbcode aus Tabelle 8 (Anhang) markiert.

5.1 Thermodynamische Berechnungen und Legierungsauswahl

Zur weiteren Optimierung für Hochtemperaturanwendungen sollen zweiphasige Legierungen ermittelt und synthetisiert werden. Das Gefüge wird dabei an das $\gamma - \gamma'$ -Gefüge von Superlegierungen sowie das Gefüge der RCCA aus dem Nb-Ta-Mo-Ti-Zr-Al-System [21] mit würfelförmigen Ausscheidungen angelehnt. Durch diesen Aufbau soll die Möglichkeit für ein duktileres Verhalten bei RT und einen guten Kriechwiderstand vorhanden sein. Einphasige Legierungen im System Mo-Ti-Cr-Al lassen sich, wie in Kapitel 4 diskutiert, vorhersagen und synthetisieren. Durch das Hinzufügen eines weiteren Refraktärmetalls soll ein zusätzlicher Freiheitsgrad in der Legierungsentwicklung erzeugt werden. Dieser wird genutzt, um ein zweiphasiges Gefüge zu synthetisieren. Das zusätzliche Refraktärmetall soll auch zu einer Erhöhung der Solidustemperatur sowie der charakteristischen Temperaturen der Phasenumwandlungen führen (vgl. Abbildung 20 (a)). In vorangegangenen Arbeiten von Dr. H. Chen [7, 72] zeigte sich Ta im Vergleich zu Nb und W als vielversprechendes Element. So bilden Legierungen mit Nb die A15- sowie C14-, C15- und C36-Laves-Phasen bei Temperaturen unter 1200 °C aus [28].

Durch den hohen Schmelzpunkt von W ($\vartheta_M \approx 3420$ °C [35]) im Verhältnis zum Siedepunkt von Al ($\vartheta_S \approx 2516$ °C [35]) ist die Herstellbarkeit von z. B. äquimolaren WMoTiCrAl-Legierungen durch eine schmelzmetallurgische Herstellungsrouten komplex bzw. nicht möglich, ohne mit Vorlegierungen zu arbeiten.

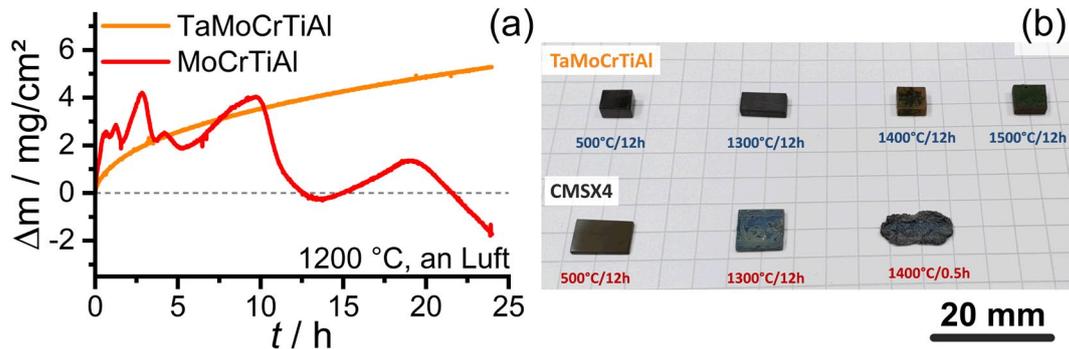


Abbildung 23: (a) Masseänderung-Zeit-Diagramm für isotherme Oxidationsversuche an Luft bei 1200 °C . Daten entnommen aus Ref. [43]. (b) Fotografische Aufnahmen von TaMoTiCrAl- und CMSX4-Proben nach Oxidationsversuchen bei unterschiedlichen Temperaturen für 12 h. Entnommen von Ref. [19], mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

Durch die Arbeitsgruppe von B. Gorr [18–20, 43, 106–109] konnte gezeigt werden, dass die äquimolare TaMoTiCrAl-Legierung sowie andere Ta- und Cr-haltige Legierungen aus diesem System eine CrTaO_4 -Oxidschicht ausbilden. Diese weist vielversprechende Hochtemperatureigenschaften auf, wie die Oxidationsversuche in Abbildung 23 zeigen [19]. In Abbildung 23 (a) wird in diesem Zusammenhang der Einfluss von Ta auf die Massenänderung Δm bei isothermer Auslagerung an Luft über der Zeit dargestellt. Die MoCrTiAl-Legierung bildet hierbei keine dauerhaft schützende Oxidschicht aus, sodass es zu einem komplexen Verlauf der Massenänderung kommt, während TaMoCrTiAl ein parabolisches Wachstum aufweist. In Abbildung 23 (b) ist der Vergleich von TaMoTiCrAl zur kommerziellen Superlegierung CMSX4 nach Auslagerungen für 12 h bei 500 bis 1500 °C an Luft dargestellt. Die TaMoTiCrAl-Legierung zeigt im gesamten Temperaturbereich eine gute Oxidationsbeständigkeit. Die kommerziell genutzte CMSX-4-Legierung ist bei Temperaturen über 1300 °C durch ihre Solidustemperatur limitiert [2, 110]. Entsprechend wurden die weiteren Untersuchungen auf Legierungen aus dem System Ta-Mo-Ti-Cr-Al beschränkt.

Wie bereits in den Kapiteln 2.2.2 und 4 dargelegt, lässt sich durch die Auswahl der Legierungselemente sowie deren Konzentrationen das Phasengleichgewicht so verschieben, dass die Laves-Phase nur in geringen Volumen auftritt. Mögliche Wege sind die Ta- und Cr-Reduktion im Legierungssystem Ta-Mo-Ti-Cr-Al. So zeigen die Berechnungen in Ref. [28], dass sich eine Ausbildung der Laves-Phase durch Reduzierung von Cr auf unter $\sim 5\text{ At.}\%$ in der Legierung $(100-x)(\text{TaMoTiAl})-x\text{Cr}$ vermeiden lässt (weitere Informationen in Kapitel 2.2.2 und Abbildung 8). Entsprechend wurden Legierungen mit $8\text{ At.}\%$ Cr untersucht, um den Anteil der Laves-Phase minimal zu halten und gleichzeitig die Ausbildung der CrTaO_4 -Schicht grundsätzlich zu ermöglichen [82]. Analog zu den Berechnungen in Kapitel 4 an dem System

(100-x)(MoTiCr)-xAl wurden weitere Berechnungen im System Ta-Mo-Ti-Cr-Al mit systematisch variiertes Ti- und Al-Konzentration durchgeführt. Ziel der Berechnungen war hierbei das Auffinden eines Zweiphasenbereichs mit A2- und B2-Kristallstruktur.

Im Folgenden soll mittels schematischer Phasendiagramme, die in Abbildung 24 dargestellt sind, die möglichen Phasenumwandlungen erörtert sowie eine Einordnung der in der Literatur veröffentlichten RCCA vorgenommen werden. Zahlreiche veröffentlichte RCCA [32, 111–114] sowie die in Kapitel 4 untersuchten Legierungen lassen sich Linie I oder IV in Abbildung 24 (a) zuordnen. Bei Linie I liegt unterhalb der ϑ_S bis RT eine A2-Kristallstruktur vor, was bedeutet, es tritt keine Phasenumwandlung nach der Erstarrung auf. Dieser Fall wurde bei 95(MoTiCr)-5Al und 97(MoTiCr)-3Al in Kapitel 4 nachgewiesen. Bei Linie IV tritt eine A2/B2-Festkörperphasenumwandlung bei ϑ_{B2} auf. Dies resultiert bei RT in einem einphasigen Gefüge mit Antiphasengrenze und B2-Kristallstruktur, analog zu den Legierungen MoTiCrAl, 85(MoTiCr)-15Al sowie 90(MoTiCr)-10Al.

Für ein zweiphasiges Gefüge ist eine Zusammensetzung nach Linie II oder III in Abbildung 24 (b) erforderlich. Somit würde unterhalb von ϑ_S eine ungeordnete A2-Kristallstruktur vorliegen. Bei Linie II findet bei Abkühlung unterhalb ϑ_{A2+B2} eine Phasenumwandlung $A2 \rightarrow A2+B2$ statt und entsprechend liegt bei RT ein mehrphasiges Gefüge vor. Bei Linie III liegt eine A2/B2-Phasenumwandlung bei der Temperatur ϑ_{B2} vor. Bei tieferen Temperaturen ϑ_{A2+B2} erfolgt eine Phasenumwandlung $B2 \rightarrow A2+B2$. Entsprechend würde folgender Umwandlungspfad bei einer Abkühlung aus der Schmelze vorliegen: $L \rightarrow L + A2 \rightarrow A2 \rightarrow B2 \rightarrow A2+B2$. Hierbei sei angemerkt, dass die Phasenumwandlung von A2 oder B2 zu A2+B2 über verschiedene Mechanismen (spinodale Entmischung oder Keimbildung und Wachstum) stattfinden kann und die resultierende Matrixphase nicht ohne Weiteres definiert ist.

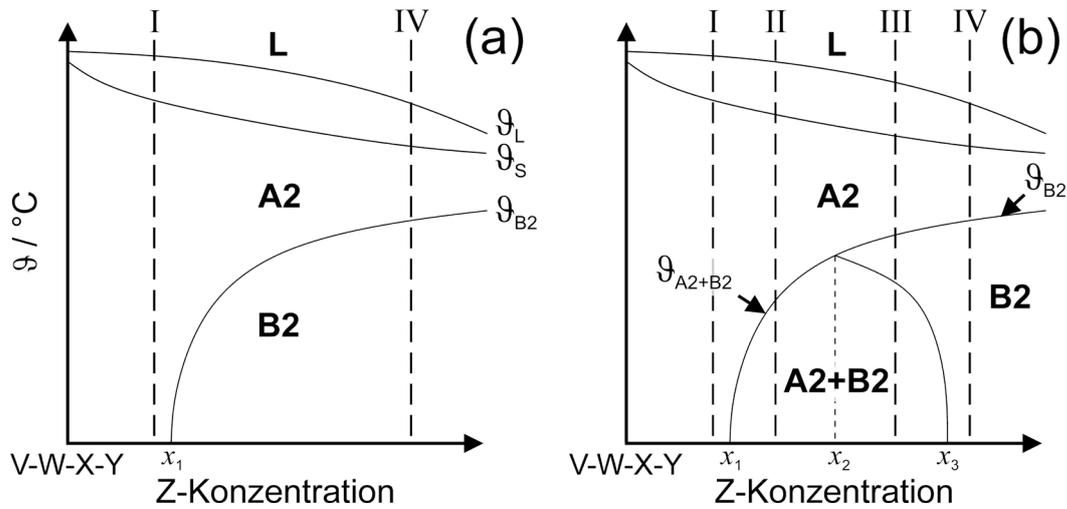


Abbildung 24: Schematische isoplethe Schnitte. (a) Ohne Zweiphasenbereich bei niedrigeren Temperaturen. (b) Mit Zweiphasenbereich bei niedrigeren Temperaturen. Abbildung angelehnt an Ref. [4].

Im Weiteren werden auf Basis der in Kapitel 3.4 vorgestellten thermodynamischen Datenbank die zu erwartenden Phasen und deren Stabilitätsbereiche innerhalb des Ta-Mo-Ti-Cr-Al-Systems bei Variation des Ti- bzw. Al-Gehalts vorgestellt. Diese Elemente sind von speziellem Interesse, da sie nachweislich die Ordnung bzw. Ordnungsreaktionen in besonderem Maße beeinflussen [29, 32, 112, 113]. Die Refraktärmetalle Mo und Ta sind zwar ebenfalls an der Ordnungseinstellung beteiligt [28, 43, 82], allerdings führt die Variation der relativen Verhältnisse dieser Elemente nicht zu signifikanten Änderungen der auftretenden Phasenfelder. Bei den betrachteten Gehalten liegt Cr annähernd gleichverteilt auf den Gitterpositionen der geordneten Phase vor und hat nur geringen Einfluss auf die Ordnungsreaktionen (siehe Kapitel 5.3.3 und Ref. [29]). Es wird daher ebenfalls nicht weiter betrachtet. Durch Arbeiten von Schliephake et al. [115] wurde an der Legierung 83(TaMoTi)-17Al gezeigt, dass eine Reduktion von Al zu einer mehrphasigen Legierung führen kann. Entsprechend wurde auf Basis einer auf 10 At.% Al reduzierten Legierung die Variation der Ti-Konzentration betrachtet.

In Abbildung 25 (a) sind die berechneten Stabilitätsbereiche in $(82-x)(\text{TaMo})-x\text{Ti}-8\text{Cr}-10\text{Al}$ als Funktion des Ti-Gehalts und der Temperatur dargestellt. Bei $x_{\text{Ti}} < 10$ At.% kommt es im festen Zustand zu keiner weiteren Phasenumwandlung und A2 wird bei RT als stabile Phase vorhergesagt. Im Bereich von $10 \leq x_{\text{Ti}} < 50$ At.% ist zunächst eine Erstarrung in die ungeordnete A2-Phase zu erkennen, die bei Temperaturen unterhalb von ϑ_{A2+B2} in einen zweiphasigen A2+B2-Zustand übergehen sollte. Dabei steigt ϑ_{A2+B2} kontinuierlich mit dem Ti-Gehalt an, was sowohl für die Gefügeoptimierung als auch die experimentelle Beobachtung der Phasenumwandlung $A2 \rightarrow A2+B2$ während der Abkühlung von Bedeutung sein kann. Für

eine mögliche Anwendung ist eine möglichst hohe Solidustemperatur auch von Interesse, um den Beitrag der Ausscheidungsverfestigung zur Festigkeit zu nutzen. Die Phasensequenz entspricht hierbei der Linie II in Abbildung 24 (b). Bei $x_{Ti} \geq 50$ At.% wird eine zweite Phasenumwandlung bei $\vartheta_{A2^*+B2^*} < \vartheta_{A2+B2}$ vorhergesagt, wobei die Sternchen eine andere chemische Zusammensetzung der stabilen Phasen andeuten. Die Solidustemperatur ϑ_S sinkt mit steigender Ti-Konzentration kontinuierlich, liegt aber bei 50 At.% Ti weiterhin oberhalb von 2050 °C.

Zur experimentellen Untersuchung des Ti-Einflusses wurden drei Legierungen mit 0, 10 und 40 At.% Ti ausgewählt. Legierungen mit $x_{Ti} \geq 50$ At.% wurden nicht weiter experimentell betrachtet, da es sich dann um Ti-Basislegierungen (mit einem Majoritätslegierungselement) handeln würde, was dem CCA-Konzept widerspräche. Zudem ist eine zweite Phasenumwandlung bei Temperaturen unterhalb von ϑ_{A2+B2} suboptimal für Hochtemperaturanwendungen. Die untersuchten Legierungen sind in Abbildung 25 (a) mittels vertikaler Linien markiert. Die Legierung 82(TaMoTi)-8Cr-10Al, die aufgrund der weiteren Untersuchungen von besonderer Bedeutung für diese Ausarbeitung ist und in Kapitel 5.3 detailliert beschrieben wird, ist durch eine gestrichelte Linie zusätzlich gekennzeichnet.

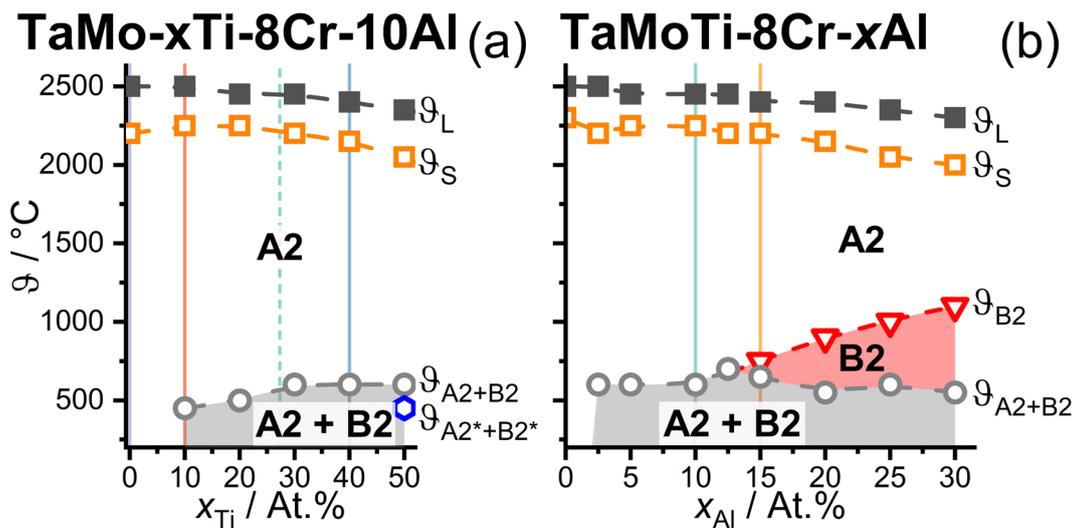


Abbildung 25: Vorhergesagte isoplethe Schnitte. (a) Variation der Ti-Konzentration in $(82-x)(TaMo)-xTi-8Cr-10Al$. (b) Variation der Al-Konzentration in $(92-x)(TaMoTi)-8Cr-xAl$. Vertikale Linien deuten die untersuchten Legierungen an. Daten aus Ref. [34].

Eine analoge Darstellung der Stabilitätsbereiche für eine Veränderung des Al-Gehalts ist in Abbildung 25 (b) aufgetragen. Analog zu niedrigen Ti-Konzentrationen in Abbildung 25 (a), wird bei niedrigen Al-Konzentrationen von $< 2,5$ At.% auf Basis der Berechnungen keine weitere Festkörperumwandlung erwartet und die ungeordnete A2-Phase ist bei RT stabil. Bei

Konzentrationen von $2,5 \leq x_{Al} \leq 12,5$ At.% erstarrt die Legierung zunächst zu A2, während bei Temperaturen unterhalb von ϑ_{A2+B2} ein Zweiphasengebiet mit A2+B2 vorhergesagt wird. Bei einer weiteren Erhöhung der Al-Konzentration auf $> 12,5$ At.% tritt ein weiteres Einphasengebiet mit stabiler B2-Phase auf. Nach Erstarrung zu A2 muss demzufolge zunächst eine Ordnungsreaktion ablaufen, bevor es bei weiterer Abkühlung zur Ausbildung eines zweiphasigen Gefüges kommt. Somit ist im Intervall $12,5 < x_{Al} \leq 25$ At.% von folgender Phasenumwandlung bei Abkühlung aus der Schmelze auszugehen $L \rightarrow L + A2 \rightarrow A2 \rightarrow B2 \rightarrow A2+B2$. Diese Sequenz entspricht dabei Linie III der schematischen Darstellung in Abbildung 24 (b).

5.2 Einfluss der Variation der Ti-Konzentration

Die grafische Darstellung der berechneten Phasenanteile in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 26 dargestellt. In allen Legierungen wird ein stoffmengenbezogener Phasenanteil der C15-Laves-Phase von unter 0,12 bei Temperaturen bis maximal 1250 °C vorhergesagt. Die in Abbildung 26 (a) gezeigte Legierung 82(TaMo)-0Ti-8Cr-10Al bildet mit ihrem A2- und A2+C15-Phasenfeld eine Referenzlegierung, da diese kein A2+B2-Phasenfeld aufweist. Der Phasenanteil der C15-Laves-Phase ist unabhängig von der Ti-Konzentration und tritt in allen mittels FactSage vorhergesagten Legierungen im gleichen Ausmaß auf. Ein Einfluss der C15-Phase auf die Ausbildung der B2-Phase ist nicht nachweisbar. Im Fall der in Abbildung 26 (b) dargestellten 72(TaMo)-10Ti-8Cr-10Al-Legierung zeigt sich ein mit sinkender Temperatur kontinuierlich ansteigender Anteil von B2 ab $\vartheta_{A2+B2} = 500$ °C. Der vorhergesagte B2-Anteil am Gefüge steigt bis auf 0,2 bei 250 °C an. Die Berechnungen von 42(TaMo)-40Ti-8Cr-10Al, die in Abbildung 26 (c) dargestellt sind, zeigen einen deutlich höheren B2-Anteil von $\sim 0,4$ bei 250 °C. Beim Abkühlen tritt ein sprunghafter Anstieg des B2-Phasenanteils bei ϑ_{A2+B2} auf. Dieser bleibt bei Temperaturen unterhalb ϑ_{A2+B2} auf einem hohen Niveau von 0,4 – 0,5 bis zur unteren Temperaturgrenze der Berechnungen. Die ermittelten Phasendiagramme zeigen, dass sich durch die Ti-Konzentration der Phasenanteil sowie ϑ_{A2+B2} verschieben lässt. Die Solvustemperatur der zweiten Phase mit < 1000 °C ist in allen Fällen als relativ niedrig anzusehen. Da die in 72(TaMo)-10Ti-8Cr-10Al gezeigten Umwandlungstemperaturen mit unter 500 °C in einer Legierung mit einem vorhergesagten ϑ_S von 2300 °C einer ϑ_{hom} von $\sim 0,3$ entsprechen, kann davon ausgegangen werden, dass für einen experimentellen Nachweis die Diffusionsgeschwindigkeiten zu gering sind, um die Ausbildung der B2-Phase nachweisen zu können. Da der Phasenanteil zu niedrigeren Temperaturen zunimmt, ergibt sich ein Zielkonflikt aus Phasenanteil und Diffusionsgeschwindigkeit. Entsprechend wurde für die weiteren experimentellen Untersuchungen die 42(TaMo)-40Ti-8Cr-10Al-Legierung ausgewählt.

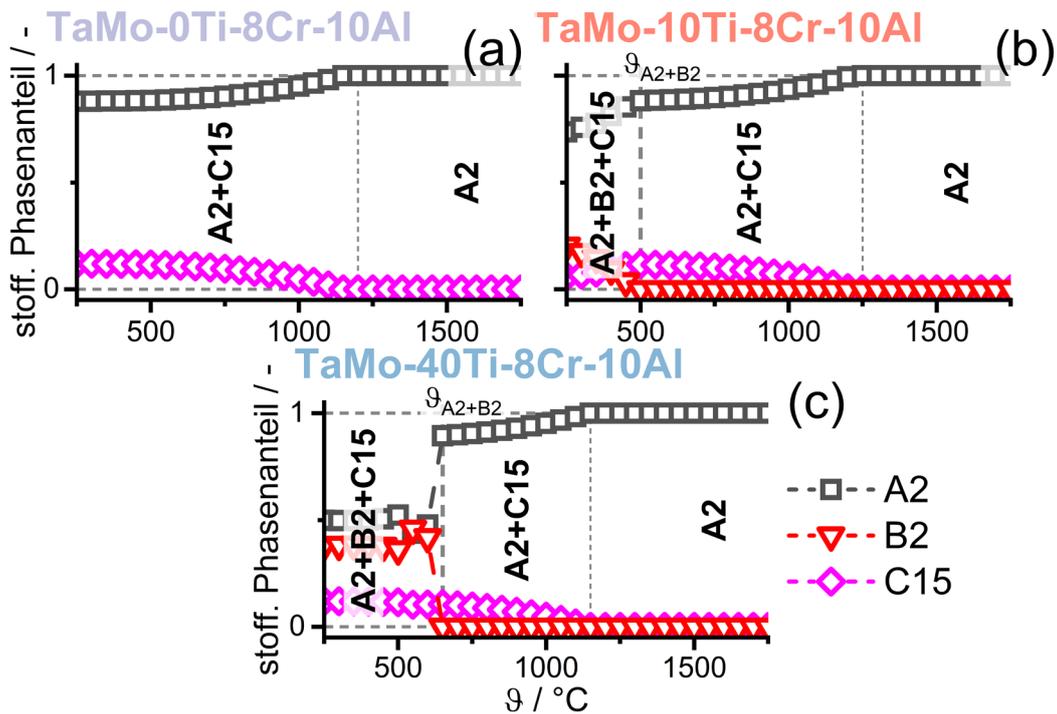


Abbildung 26: Die mittels FactSage ermittelte temperaturabhängige stoffmengenbezogene Phasenverteilung von Legierungen aus dem $(82-x)(\text{TaMo})-x\text{Ti}-8\text{Cr}-10\text{Al}$ -System. (a) $82(\text{TaMo})-0\text{Ti}-8\text{Cr}-10\text{Al}$; (b) $72(\text{TaMo})-10\text{Ti}-8\text{Cr}-10\text{Al}$; (c) $42(\text{TaMo})-40\text{Ti}-8\text{Cr}-10\text{Al}$.

5.2.1 Gefügecharakterisierung

Nach der Wärmebehandlung zur Homogenisierung wurde die Probe mittels REM-EDX chemisch charakterisiert. Die standardbezogene EDX-Auswertung ist in Tabelle 3 dargestellt. Die untersuchte Probe hat $\sim 1,6$ At.% mehr Ti und $\sim 1,3$ At.% weniger Mo sowie ~ 1 At.% weniger Al als die Zielzusammensetzung. Eine experimentelle Bestimmung der O- und N-Konzentrationen wurde nicht durchgeführt, da kein Einfluss auf das Gefüge zu erwarten ist sowie keine mechanische Charakterisierung stattgefunden hat, für die der Gehalt der Interstitutionsatome relevant ist.

Tabelle 3: Experimentell bestimmte chemische Zusammensetzung \bar{x}_i der untersuchten Legierung mittels standardbezogenem EDX.

Abkürzung	Wärmebehandlung	$\bar{x}_i / \text{At.}\%$				
		Ta	Mo	Ti	Cr	Al
42(TaMo)-40Ti-8Cr-10Al	1600 °C/20 h	21,2	19,7	41,6	8,4	9,0

Die homogenisierte Probe von 42(TaMo)-40Ti-8Cr-10Al wurde mittels XRD dahingehend untersucht, ob sich die vorhergesagte Ordnungsphase nach der Ofenabkühlung (100 K/h) nachweisen lässt. Das beschriftete Diffraktogramm ist in Abbildung 27 (a) dargestellt. In der logarithmisch aufgetragenen Intensitätsskala sind keine Überstrukturreflexe detektierbar. Durch gestrichelte Linien ist der Bereich hervorgehoben, in dem ein $K_{\alpha 1}$ -Bragg-Reflex der Netzebene {100} mittels Variation der Gitterkonstante ($a_{B2} = 0,28$ bis $0,36$ nm) zu erwarten wäre. Je nach Ausprägung der Ordnung ist die gewählte Untersuchungsmethode *nicht* ausreichend, um eine Ordnung auszuschließen, wie in Kapitel 4.2 und Ref. [7] gezeigt. Diese Annahme wird durch die REM-BSE-Untersuchungen bei niedriger Vergrößerung unterstützt. Diese zeigen ein grobkörniges, optisch einphasiges Gefüge mit Poren (dunkle Punkte) in Abbildung 27 (b). Entlang der Korngrenze hat sich TiN als dunkle Phase (durch den Z-Kontrast im BSE-Modus dargestellt) gebildet, wie an der Korngrenze in Abbildung 27 (c) zu sehen ist. Weitere Nachweise und die Charakterisierung von TiN in den Legierungen sind in Kapitel 5.3 dargelegt. Bei höherer Vergrößerung ist ein zweiphasiges Gefüge aufgrund des Z-Kontrasts ersichtlich. In der untersuchten Probe zeigen die beiden Phasen eine Form, die vermikular und ineinander verschlungen ist. Dabei liegen keine morphologisch geordneten oder ausgerichteten Bereiche vor.

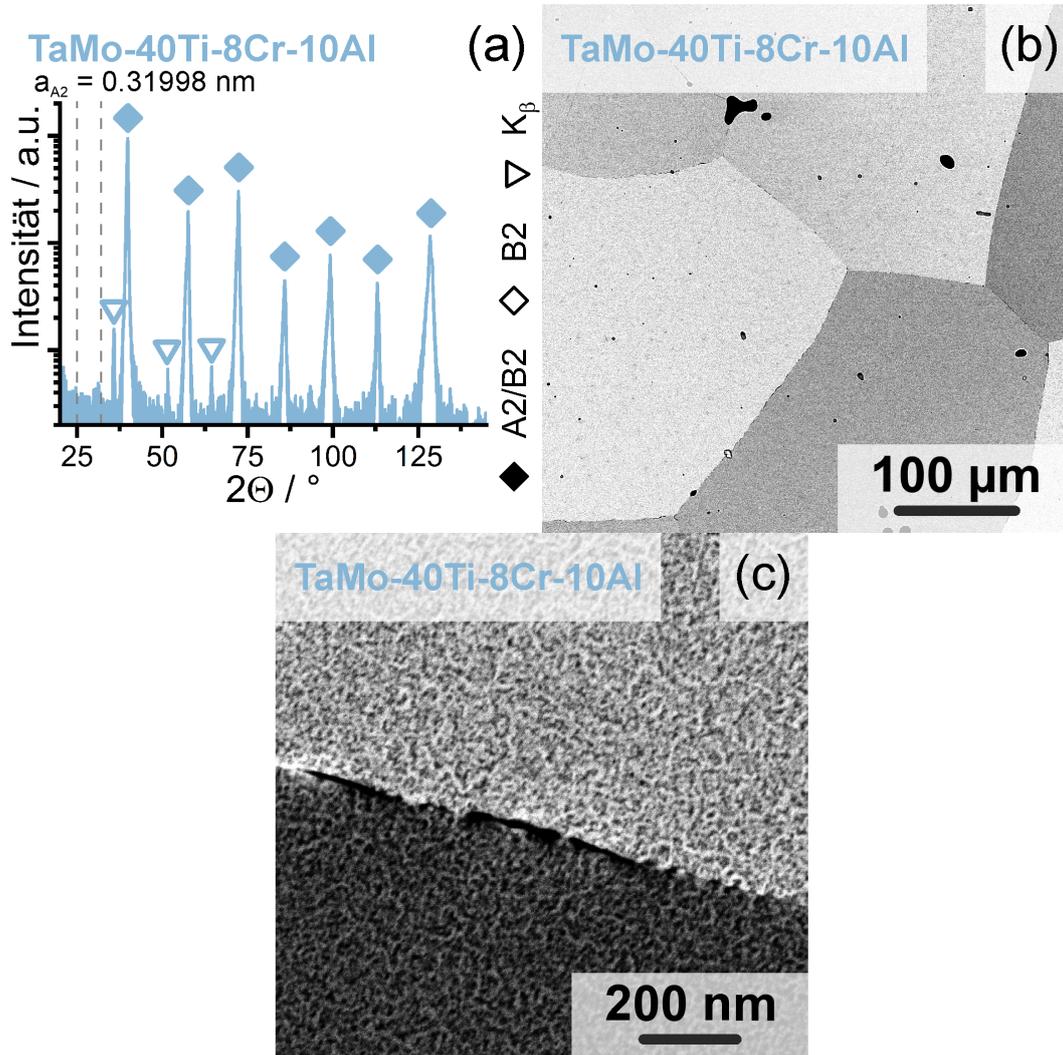


Abbildung 27: Untersuchungen an 42(TaMo)-40Ti-8Cr-10Al im homogenisierten Zustand. (a) Diffraktogramm mit zugeordneten Bragg-Reflexen (A2/B2, B2 und K_β); (b) Übersichtaufnahme mittels REM-BSE; (c) REM-BSE-Aufnahme bei höherer Vergrößerung an einer Korngrenze.

5.2.2 Thermische Analyse

Zur weiteren Aufklärung der Phasenumwandlung wurden die homogenisierten Proben mittels DSC untersucht. Es wurden drei Heizraten von 10, 20 und 40 K/min gewählt, um die vorhandene Phasenumwandlung einordnen zu können. In Abbildung 28 (a) sind die ermittelten dH/dT -Signale beim Aufheizen der Proben dargestellt. Ein Onset (bei ϑ_0) im Temperaturbereich von 586 bis 607 °C ist vorhanden. Das dH/dT -Signal steigt nach dem Onset kontinuierlich bis zu einem Maximum bei $\vartheta_1 \approx 915$ bis 954 °C an. Nach dem Maximum

kehrt das Signal wieder zur Basislinie zurück. Die Zusammenfassung der charakteristischen Temperaturen ist in Abbildung 28 (b) gezeigt. Für beide Temperaturen ϑ_0 und ϑ_1 ist eine Heizratenabhängigkeit zu sehen. Die Extrapolation auf eine Heizrate von 0 K/min führt zu folgenden Temperaturen: $\vartheta_{0,0 \text{ K/min}} \approx 580 \text{ °C}$ und $\vartheta_{1,0 \text{ K/min}} \approx 905 \text{ °C}$. Die Charakteristika – Heizratenabhängigkeit von ϑ_0 und ϑ_1 und steigendes $\Delta(dH/dT)$ mit steigender Heizrate – sind Hinweise auf eine diffusionskontrollierte Phasenumwandlung (für weitere Informationen siehe Kapitel 2.3.3 und 3.2.3).

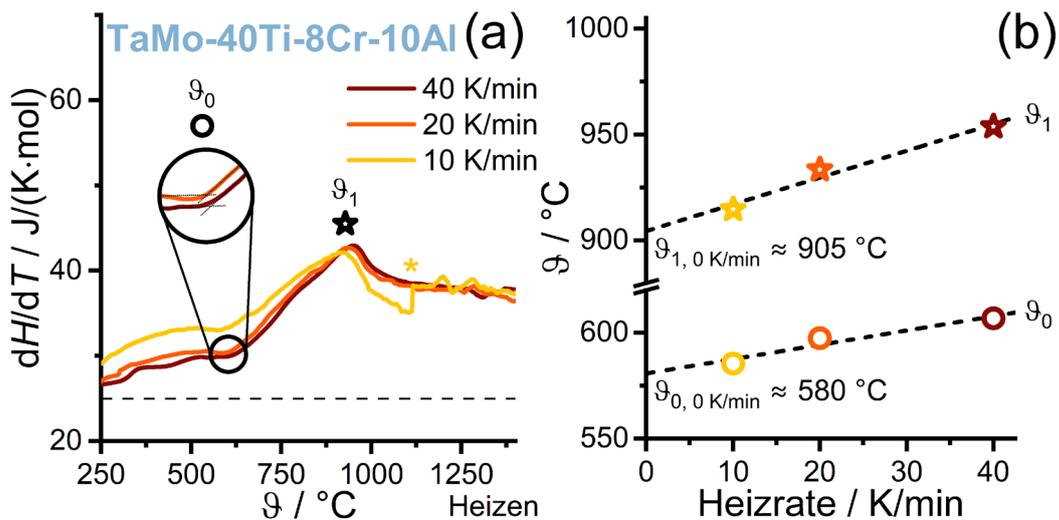


Abbildung 28: (a) Ermittelte temperaturabhängige Ableitung der Enthalpie H nach der Temperatur T (dH/dT) über der Celsius-Temperatur ϑ dargestellt für drei Heizraten. Das Sternsymbol (*) markiert ein Messartefakt. (b) Charakteristische Temperaturen über die Heizrate \dot{T} . Gestrichelte Linien zeigen die Extrapolation nach $\dot{T} = 0 \text{ K/min}$ an.

Entsprechend kann bei Temperaturen über ϑ_1 von einer diffusionskontrollierten Auflösung der zweiten Phase ausgegangen werden. Dies korreliert mit dem vorhergesagten einphasigen A2-Phasenfeld bis zur Schmelze, das nach der thermodynamischen Datenbank oberhalb des Zweiphasengebiets vorliegt. Neben der vorhergesagten Phasenumwandlung von $\text{A2+B2} \rightarrow \text{A2}$ (beim Aufheizen) können noch die TiN- und Laves-Phasen zum detektierten DSC-Signal beitragen.

Um die Phasenseparation einzugrenzen und zu verifizieren, wurden Auslagerungsversuche durchgeführt. Hierfür wurden Proben im Temperaturintervall von ϑ_0 bis ϑ_1 (800 $^{\circ}\text{C}$) sowie deutlich über ϑ_1 (1200 $^{\circ}\text{C}$) ausgelagert. Bei 800 $^{\circ}\text{C}$ wurde eine kurze (0,5 h) sowie lange (100 h) Wärmebehandlung durchgeführt, während die Probe bei 1200 $^{\circ}\text{C}$ nur 0,5 h auf Temperatur war. Die Proben wurden anschließend in einem Wasserbad abgeschreckt, um eine diffusionskontrollierte Phasenumwandlung zu unterdrücken. Die entsprechenden

Aufnahmen bei gleicher Vergrößerung sind in Abbildung 29 zu sehen. Als visuelle Referenz ist in Abbildung 29 (a) der ofenabgekühlte Zustand dargestellt. Nach der Wärmebehandlung über ϑ_1 (Abbildung 29 (b)) ist keine zweite Phase mittels REM-BSE-Aufnahmen ersichtlich. Eine zweite Phase im Z-Kontrast ist nach der Wärmebehandlung für 0,5 h im Temperaturintervall $\vartheta_0 < \vartheta < \vartheta_1$ erkennbar, wie in Abbildung 29 (c) dargestellt. Eine eindeutige Identifizierung ist in dem Fall aufgrund der Auflösungsgrenze der REM-BSE-Aufnahme nicht möglich. Die Verteilung und Struktur deuten auf ein frühes Stadium des Wachstums von Ausscheidungen hin. Wie in Abbildung 29 (d) zu sehen ist, entsteht nach 100 h ein ausgeprägtes zweiphasiges Gefüge mit deutlichem Z-Kontrast. Die Phasen sind interpenetrierend angeordnet und eine leicht ausgeprägte Vorzugsorientierung innerhalb eines Kornes ist vorhanden. Der Volumenanteil an TiN- und Laves-Phasen entlang der Korngrenzen ist höher als in den restlichen Zuständen, wie in Abbildung 29 (d) durch die hellen (Laves-Phase) und dunklen (TiN) Kontraste entlang der Korngrenze erkennbar.

Zusammengefasst deuten die Ergebnisse der REM-Aufnahmen auf eine Phasenumwandlung erster Ordnung hin, die thermisch aktiviert ist (vgl. zu Aufnahmen in Abbildung 29). Zudem sind die Heizratenabhängigkeit (und somit die Temperatur- und Zeitabhängigkeiten) sowie die Ergebnisse der Auslagerungsversuche (Abbildung 29 (b) bis (d)) Merkmale eines diffusionskontrollierten Vorgangs [75, 116]. Wie in Kapitel 2.3.3 erörtert, kommen hierfür zwei Phasenseparationsmechanismen infrage: die spinodale Entmischung oder Keimbildung und Wachstum. Das Gefüge zeigt durch die regelmäßigen Strukturen Ähnlichkeiten zu Gefügen auf, die durch den erstgenannten Mechanismus entstanden sind [64]. Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen kann keine Aussage getroffen werden, ob eine Mischungslücke in dem System vorhanden ist oder nicht. Hierfür sind weitere Untersuchungen zum Anfangsstadium der Entmischung auf der nm-Skala notwendig. Dies wurde innerhalb der Ti-Variation nicht weiter verfolgt, da die Solvustemperatur mit $\vartheta_1 \approx 915$ bis 954 °C bei 42(TaMo)-40Ti-8Cr-10Al niedrig im Vergleich zu anderen RCCA ist [104]. Innerhalb der Al-Variation ergibt sich durch das einphasige B2-Phasenfeld bei mittleren Temperaturen eine weitere mögliche Abkühlsequenz (und somit Phasenumwandlung) und somit die Möglichkeit zur gezielten Manipulation des Gefüges.

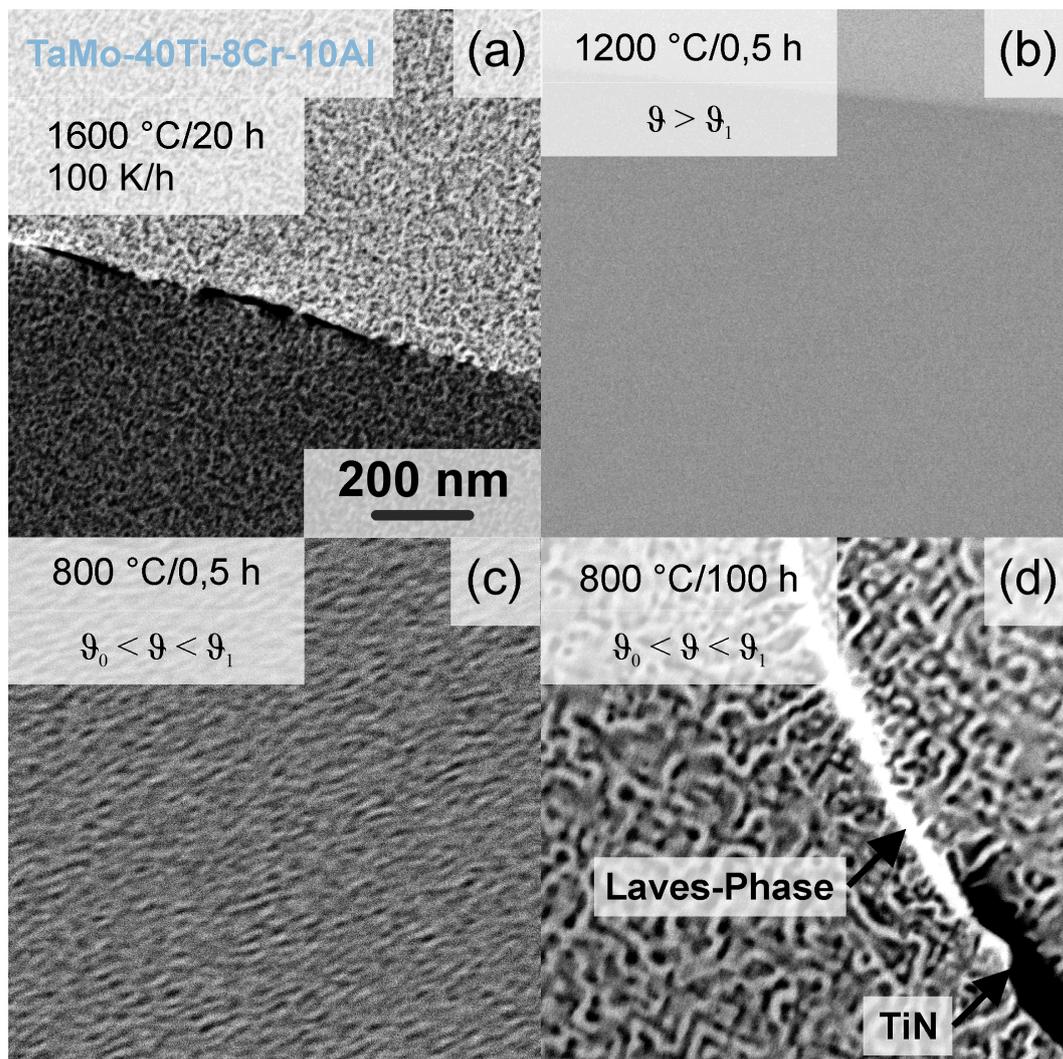


Abbildung 29: REM-BSE-Aufnahmen von 42(TaMo)-40Ti-8Cr-10Al-Proben. (a) Homogenisierter Zustand mit Ofenabkühlung von 100 K/h; Weitere Wärmebehandlungen nach der Homogenisierung mit: (b) 1200 °C/0,5 h ($\vartheta > \vartheta_1$); (c) 800 °C/0,5 h ($\vartheta < \vartheta_1$); (d) 800 °C/100 h ($\vartheta < \vartheta_1$) und anschließender Wasserabschreckung.

5.3 Einfluss der Variation der Al-Konzentration

Die durch FactSage ermittelten stoffmengenbezogenen Phasenanteile in Abhängigkeit der Temperatur sind in Abbildung 30 dargestellt. Beim Abkühlen wird für die Legierung 82(TaMoTi)-8Cr-10Al (in (a)) eine Festkörperphasenumwandlung von A2 \rightarrow A2+B2 bei $\vartheta_{A2+B2} = 600$ °C vorhergesagt. Der B2-Phasenanteil nimmt bei tieferen Temperaturen kontinuierlich zu, bis er bei 300 °C einen Anteil von 0,39 aufweist. Für die Legierung 77(TaMoTi)-8Cr-15Al (in (b)) werden zwei Festkörperphasenumwandlungen prognostiziert. Bei höheren Temperaturen von $\vartheta_{B2} = 800$ °C ist ein sprunghafter Wechsel von A2 zu B2 (bei Nichtberücksichtigung der C15-Phase) im Sinne einer Abkühlungssequenz A2 \rightarrow B2 vorhergesagt. Die zweite Phasenumwandlung ist bei $\vartheta_{A2+B2} = 600$ °C prognostiziert, mit der Umwandlungssequenz beim Abkühlen von B2 \rightarrow A2+B2. Der B2-Phasenanteil wird bei Temperaturen unterhalb von ϑ_{A2+B2} niedriger als der A2-Phasenanteil und liegt im Bereich von 0,38 bis 0,46. In beiden Legierungen wird die C15-Laves-Phase mit einem maximalen stoffmengenbezogenen Phasenanteil von 0,11 vorhergesagt. Der vorhergesagte Stabilitätsbereich für die C15-Phase ist 350 bis 1200 °C, mit einem Maximum des Phasenanteils bei 500 bis 600 °C. Die C14- und C36-Laves-Phasen zeigten innerhalb der FactSage-Berechnungen keine Stabilitätsbereiche.

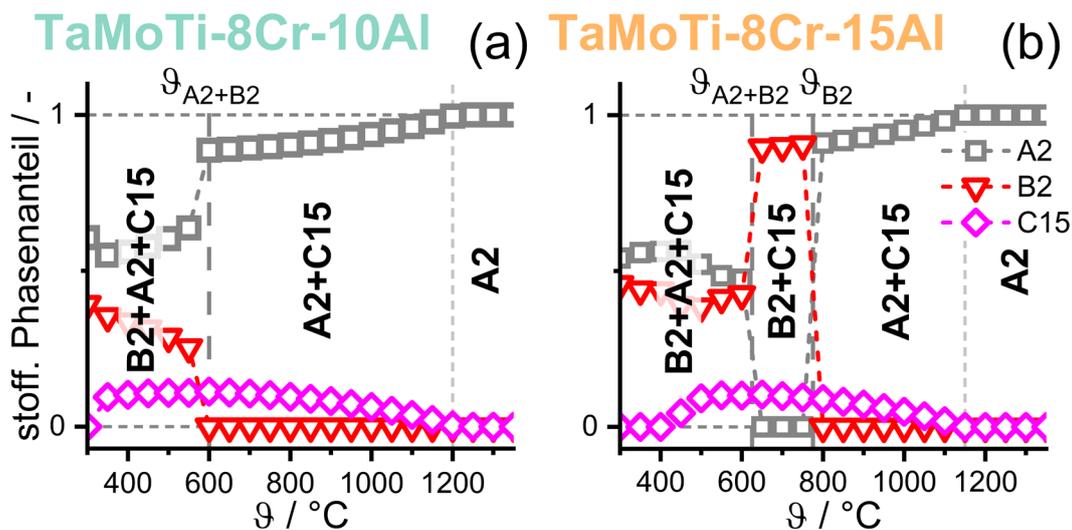


Abbildung 30: Mittels FactSage ermittelte temperaturabhängige stoffmengenbezogene Phasenanteile von: (a) 82(TaMoTi)-8Cr-10Al und (b) 77(TaMoTi)-8Cr-15Al. Daten aus Ref. [34].

Eine Aussage dazu, welche Kristallstruktur die Matrix und die Ausscheidung (d. h. der Aufbau des Gefüges) aufweist, ist auf Basis der Auswertungsmethode der thermodynamischen Datenbank (CALPHAD-Methode, siehe Ref. [28, 82] für weitere Details) nicht möglich. Innerhalb der

untersuchten Legierungen können mehrere unterschiedliche Abläufe erfolgen, die zu einem ähnlichen Gefüge bei Raumtemperatur führen [4]. Da eine der Phasen geordnet ist, müssen zwei Reaktionen beachtet werden: (i) die Art und Temperatur der Phasenseparation ($\vartheta_{A_2+B_2}$) sowie (ii) die Ordnungstemperatur ϑ_{B_2} (kritische Temperatur bzw. Ordnungstemperatur). Da beide Temperaturen abhängig von der Legierungszusammensetzung sind, können sie je nach Zusammensetzung deutlich variieren.

Entsprechend ist davon auszugehen, dass die Phasenumwandlung entweder eine spinodale Entmischung (kontinuierliche Umwandlung, ohne energetische Barriere) ist, oder durch eine Keimbildung mit anschließendem Wachstum (diskontinuierliche Umwandlung, mit scharfer Grenzfläche) auftritt [11, 61, 117]. Auf diese Fragestellung wird insbesondere in Kapitel 5.3.3 eingegangen.

Durch die zwei unterschiedlichen Wyckoff-Positionen innerhalb der B2-Elementarzelle können die fünf Elemente der Legierung nicht komplett auf jeweils eine Position separiert werden. Eine Aufteilung ist nur möglich, wenn der Ausgleich per Leerstellen stattfindet oder Elemente auf beiden Positionen vorkommen [7]. Ein experimenteller Zugang ist technisch denkbar, aber schwierig in der Umsetzung [118, 119]. Im Fall komplexer Legierungen mit unvollständiger Ordnung wäre eine Analyse z. B. nur mittels Synchrotron-Experimenten [120] zugänglich und wurde nicht weiterverfolgt. Ein relevanter Punkt zur Einordnung von Ordnungsvorgängen $\alpha \rightarrow \alpha'$ (α' ist die geordnete Phase von α) ist, ob sich der Grad der Ordnung kontinuierlich (z. B. über ein Temperaturintervall wie bei CuZn) oder diskontinuierlich ändert (z. B. an exakt einer kritischen Temperatur ϑ_k , wie in Cu₃Au) [11].

Die Lage der beiden relevanten Temperaturen ϑ_k und $\vartheta_{A_2+B_2}$ kann somit zu unterschiedlichen Abläufen führen. Mit $\vartheta_k > \vartheta_{A_2+B_2}$ ist die Matrix vor der Bildung geordnet. Ist $\vartheta_k \approx \vartheta_{A_2+B_2}$, so kann die Phasenseparation kongruent mit der Ordnung der Ausscheidungen ablaufen. Bei $\vartheta_k < \vartheta_{A_2+B_2}$ bildet sich die Ordnung erst bei niedrigeren Temperaturen aus. Basierend auf den Vorhersagen in Abbildung 30 könnten somit für die beiden Legierungen mehrere Möglichkeiten auftreten: für 82(TaMoTi)-8Cr-10Al (i) $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2'$ oder (ii) $\alpha \rightarrow \alpha + \beta'$ und (iii) $\alpha \rightarrow \alpha' + \beta$.

Für 77(TaMoTi)-8Cr-15Al sind die folgenden Abläufe möglich: (i) $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha_1' + \alpha_2$ oder (ii) $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha' + \beta$ und (iii) $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha + \beta'$. Dies würde einer Ordnung der Matrix bei höheren Temperaturen ($\alpha \rightarrow \alpha'$) entsprechen, mit anschließender (i) spinodaler Entmischung oder (ii)/(iii) Keimbildung und Wachstum von Ausscheidungen. In beiden Fällen ist $\vartheta_k \geq \vartheta_{A_2+B_2}$ und es ist nicht eindeutig, welcher Gefügebestandteil ordnet.

5.3.1 Gefügecharakterisierung

Die chemische Analyse der schmelzmetallurgisch hergestellten Legierungen ist in Tabelle 4 aufbereitet. Von 82(TaMoTi)-8Cr-10Al wurden zwei Chargen hergestellt. Die erste Charge (mittels EDX untersucht und in Tabelle 4 mit * markiert) wurde für die Charakterisierung des Gefüges sowie DSC-Untersuchungen verwendet. Für die weiteren Untersuchungen (in Kapitel 5.3.3, 5.3.4 und 5.3.5) wurde die zweite Charge (mit † markiert) genutzt. Die Unterschiede in der Probenzusammensetzung zeigen keine Auswirkung auf die resultierende Mikrostruktur. Alle Legierungen weisen eine geringere Cr-Konzentration (mit ~ 7 At.% anstatt 8 At.%) als eingewogen auf. Ebenfalls sind die Al-Konzentrationen bei zwei Legierungen niedriger als antizipiert, was auf eine Verdampfung während der Schmelzvorgänge hindeutet. Eine signifikante Anreicherung an O oder N durch den Herstellungsprozess konnte bei 82(TaMoTi)-8Cr-10Al (zweite Charge) nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 4: Standardbezogene EDX- (markiert mit *) und ICP-OES-Messungen (markiert mit †) zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzungen \bar{x}_i . Die zweite Charge (mit †) von 82(TaMoTi)-8Cr-10Al wurde für die Untersuchung der Phasenumwandlung und die Bestimmung der Härtewerte verwendet. O- und N-Konzentrationen wurden durch Heißgasextraktion bestimmt.

Abkürzung	Wärmebehandlung	\bar{x}_i / At.%					\bar{w} / Wt.-ppm	
		Ta	Mo	Ti	Cr	Al	O	N
82(TaMoTi)-8Cr-10Al*	1600 °C/20 h	27,3	26,6	28,8	7,1	10,1	-	-
82(TaMoTi)-8Cr-10Al†	1600 °C/20 h	28,1	28,3	27,7	7,2	8,7	92±23	45±11
77(TaMoTi)-8Cr-15Al†	1600 °C/20 h	26,4	27,0	26,3	7,1	13,2	-	-

Zur Manipulation des Gefüges und zur Untersuchung der Phasenumwandlungen wurden die Legierungen nach der Homogenisierung (s. Tabelle 4, Zustand H) weiteren Wärmebehandlungen unterzogen. Ein Teil der Proben wurde bei 1200 °C/0,5 h in Glasampullen mit Wasserabschreckung wärmebehandelt (Zustand A). Diese Proben wurden dann nochmals bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten ausgelagert. Eine Auflistung der Abkürzungen und der Abfolgen sind in Tabelle 5 gegeben.

Tabelle 5: Verwendete Abkürzungen für die Wärmebehandlungsschritte der Legierungen aus dem (92-x)(TaMoTi)-8Cr-xAl-System.

Abkürzung	Herstellungsschritte
G	Gusszustand (Abkühlung in der Kokille)
H	G + homogenisiert (s. Tabelle 4)
A	H + 1200 °C/0,5 h/Wasserabschreckung
Temperatur/Zeit	A + weitere Wärmebehandlung mit Wasserabschreckung

Gefügeoptimierte Ta-Mo-Ti-Cr-Al-Legierungen

Die experimentell bestimmte Dichte beträgt $9,8 \text{ g/cm}^3$ für 82(TaMoTi)-8Cr-10Al und $9,3 \text{ g/cm}^3$ für 77(TaMoTi)-8Cr-15Al. Die mit XRD bestimmten Gitterkonstanten sind $0,3196 \text{ nm}$ für 82(TaMoTi)-8Cr-10Al und $0,3189 \text{ nm}$ für 77(TaMoTi)-8Cr-15Al. Die äquimolare TaMoTiCrAl-Legierung weist eine Gitterkonstante von $0,31521 \text{ nm}$ auf [7]. Entsprechend lassen sich die Gitterkonstanten innerhalb der Legierungsserie mit ähnlichen Atomradien für die jeweiligen Elemente wie bei der äquimolaren Legierung abschätzen. Dies ist ein Indiz dafür, dass sich die Bindungsverhältnisse durch die Al-Variation sowie die Reduzierung der Cr-Konzentration nicht signifikant ändern.

Die Gusszustände beider Legierungen sind in Abbildung 31 (a) und (b) dargestellt. In beiden Fällen ist ein dendritisches Gefüge mit Poren, die auf Gussfehlern beruhen und primär im interdendritischen Zwischenraum vorliegen, vorhanden. Nach der Wärmebehandlung bei 1600 °C zeigen die Legierungen ein grobkörniges Gefüge auf, wie in Abbildung 31 (c) und (d) dargestellt. Das dendritische Gefüge aus dem Gusszustand konnte komplett aufgelöst werden, wie anhand der homogenen Elementkarten (in Abbildung 31 (c) und (d)) sichtbar ist. Entsprechend können die Proben auf der μm -Skala als homogen angesehen werden. Geringe Anteile an Fremdphasen sind an den Korngrenzen nachweisbar. Diese werden in Kapitel 5.3.4 diskutiert.

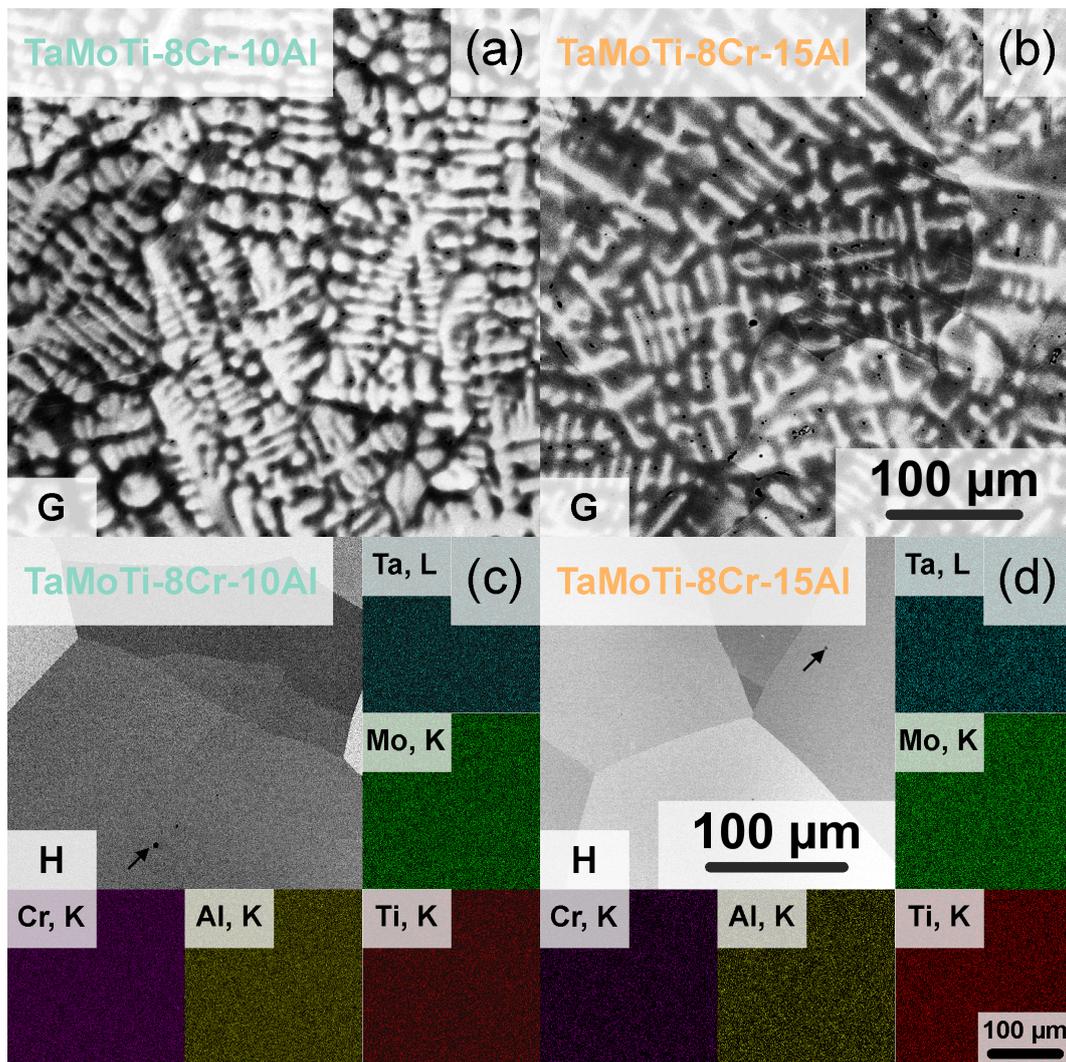


Abbildung 31: REM-BSE-Aufnahmen und die entsprechenden REM-EDX-Elementkarten von 82(TaMoTi)-8Cr-10Al ((a) und (c)) sowie 77(TaMoTi)-8Cr-15Al ((b) und (d)). Im Zustand G in (a) und (b) und im Zustand H in (c) und (d). Elementkarten des gleichen Bildausschnittes wie die BSE-Aufnahme sind in (c) und (d) dargestellt. (a) und (b) sowie (c) und (d) weisen jeweils die gleiche Vergrößerung auf. Aufnahmen aus Ref. [34, 105].

Die REM-BSE-Aufnahmen mit Z-Kontrast in Abbildung 32 bei hoher Vergrößerung zeigen ein deutlich komplexeres Gefüge auf der nm-Skala. In beiden Legierungen liegt ein Gefüge mit Ausscheidungen vor. Im Fall von 77(TaMoTi)-8Cr-15Al in Abbildung 32 (b) sind neben den Ausscheidungen weitere schleifenartige helle Kontraste vorhanden. Zur Abklärung der Matrixphase wurden beide Bilder mit einem Matlab-Skript binarisiert und anschließend zusammenhängende Pixel der gleichen Farbe zugeordnet. Hierbei werden der dunklen Phase

,warme‘ Farbtöne (Rot – Gelb) und der hellen Phase ,kalte‘ Farbtöne (Blau – Grün) zugewiesen. In 82(TaMoTi)-8Cr-10Al ist eine zusammenhängende Matrixphase (in Grün, entsprechend heller Kontrast) vorhanden. Die Legierung 77(TaMoTi)-8Cr-15Al zeigt ein zusammenhängendes Gefüge mit dunklem Kontrast innerhalb der Schleifen auf. Auf Basis der chemischen Zusammensetzung der Legierungen bilden die Elemente mit hohem Z (Ta, Mo) primär die helle Phase und, die Elemente mit niedrigem Z (Ti, Cr, Al) überwiegend die dunkle Phase aus.

Die Ausscheidungen in 82(TaMoTi)-8Cr-10Al haben einen Flächenanteil von $\sim 0,3$ bei einer Größe von 10 bis 50 nm. In 77(TaMoTi)-8Cr-15Al sind die Ausscheidungen feiner im Vergleich mit einer Größe von 10 bis 20 nm. Die Schleifen haben dabei eine Breite von ~ 20 nm, zeigen keine Vorzugsausrichtung und sind durchgehend gekrümmt.

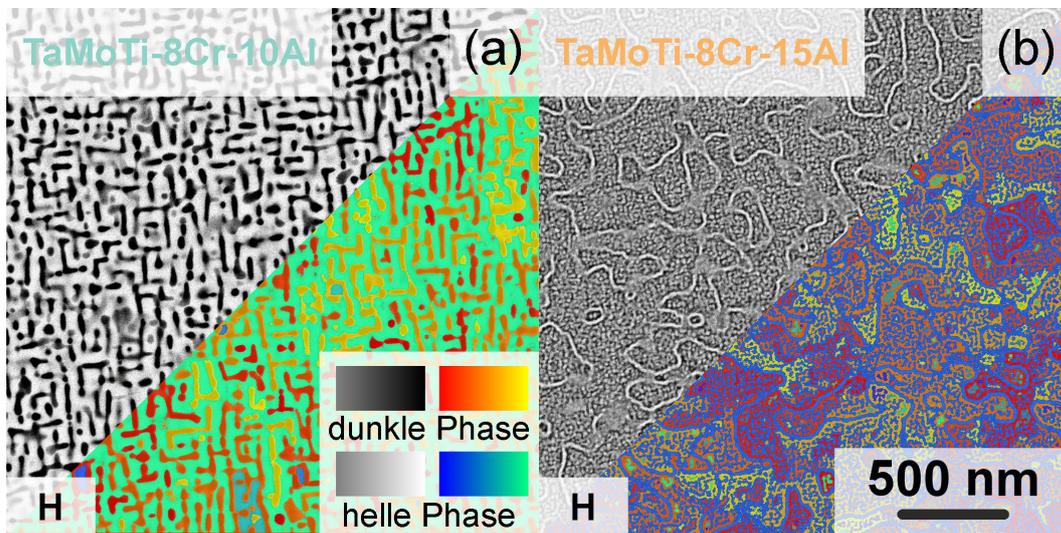


Abbildung 32: REM-BSE-Aufnahme im Probenzustand H von: (a) 82(TaMoTi)-8Cr-10Al; (b) 77(TaMoTi)-8Cr-15Al. Die rechte untere Hälfte der Bilder ist mittels eines Segmentierungsalgorithmus eingefärbt, um visuell die Matrix- und Ausscheidungsphase hervorzuheben. Hierbei sind der dunklen Phase ,warme‘ Töne und der hellen Phase ,kalte‘ Töne zugeordnet. Benachbarten Pixeln der gleichen Phase wird die gleiche Farbe zugewiesen. Aufnahmen aus Ref. [34].

Um eine mögliche Ordnung in einer der Phasen nachzuweisen, wurden Beugungsexperimente durchgeführt. Da der dynamische Kontrast von XRD nicht ausreichend für den vorliegenden Fall ist (vgl. Kapitel 4.2), wurden TEM-basierte Experimente umgesetzt. Die entsprechenden TEM-SAD-Aufnahmen der [011]-Zonenachse sind in Abbildung 33 dargestellt. Beide Legierungen zeigen Überstrukturreflexe auf. Für eine visuelle Zuordnung sind in Abbildung 33 (a) für 82(TaMoTi)-8Cr-10Al die exklusiven B2-Reflexe in Rot beschriftet sowie die A2-Reflexe in Schwarz.

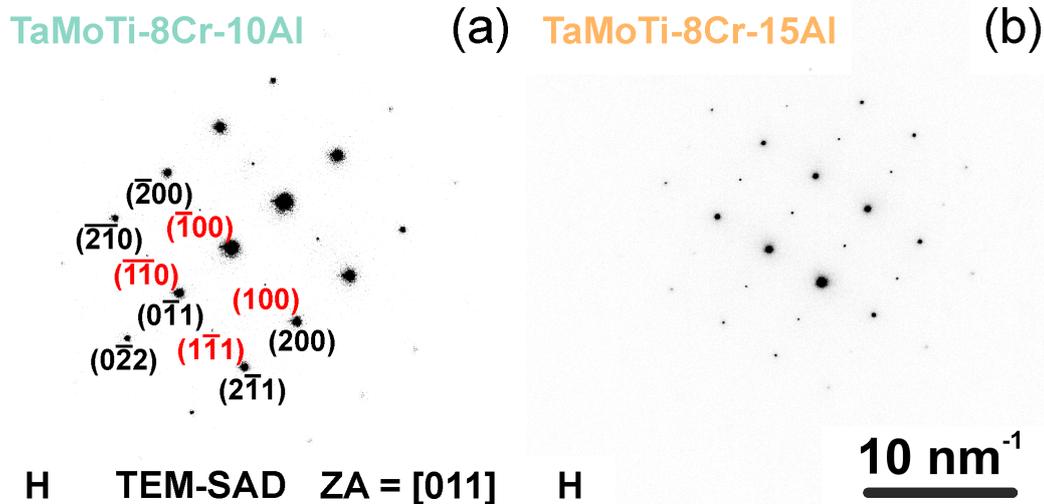


Abbildung 33: TEM-SAD-Aufnahmen im Probenzustand H mit indizierten Reflexen von: (a) 82(TaMoTi)-8Cr-10Al; (b) 77(TaMoTi)-8Cr-15Al. Die Aufnahmen sind nahe der [011]-Zonenachse (ZA) aufgenommen. Aufnahmen aus Ref. [34, 105].

Die chemische Verteilung der Elemente auf nm-Skala wurde durch STEM-HAADF sowie -EDX untersucht. Die entsprechenden Aufnahmen und Elementkarten sind in Abbildung 34 (a) und (b) dargestellt. Die Annahmen bezüglich der REM-BSE-Aufnahmen, dass es sich beim beobachteten Kontrast in Abbildung 32 primär um einen Z-Kontrast handelt, wird durch die STEM-EDX-Analysen bestätigt. Die untersuchten Ausscheidungen in 82(TaMoTi)-8Cr-10Al (Abbildung 34 (a)) sind gegenüber der Matrix an Ti und Al angereichert, während diese eine erhöhte Ta- und Mo-Konzentration aufweist. Cr ist gleichverteilt, ohne Präferenz für eine der beiden Phasen. Bei 77(TaMoTi)-8Cr-15Al (Abbildung 34 (b)) ist der Gefügebautbau invertiert, die Konzentrationen von Ta und Mo sind in den Ausscheidungen erhöht, während die Matrix an Ti und Al angereichert ist. Die Schleifen zeigen eine, gegenüber der Matrix, erhöhte Ta- und Mo-Konzentration. Auch hier ist Cr homogen verteilt. Um die durch TEM-SAD aufgezeigte B2-Ordnung zuzuordnen, wurden TEM-DF-Aufnahmen angefertigt. Diese wurden mit der Objektivblende auf einem (100)-Überstrukturreflex aufgenommen und sind in Abbildung 34 (c) und (d) dargestellt. Die Matrix von 82(TaMoTi)-8Cr-10Al ist dunkel und dementsprechend A2. Die Ausscheidungen zeigen einen hellen Kontrast und sind somit B2 geordnet. Im Falle von 77(TaMoTi)-8Cr-15Al zeigt die DF-Aufnahme eine helle Matrix, die somit die B2-Kristallstruktur aufweist. Die Ausscheidungen sowie die Schleifen haben einen dunkeln Kontrast und sind A2. Daher kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei der über SAD und DF ermittelten Ordnung nicht nur um eine lokale Variation der Ordnung handelt. Da in beiden Legierungen die Ausscheidungen bzw. Schleifen die gleiche Größenordnung und Ausprägung haben, ist die Ordnung an eine signifikante chemische Variation gebunden [23, 115, 121].

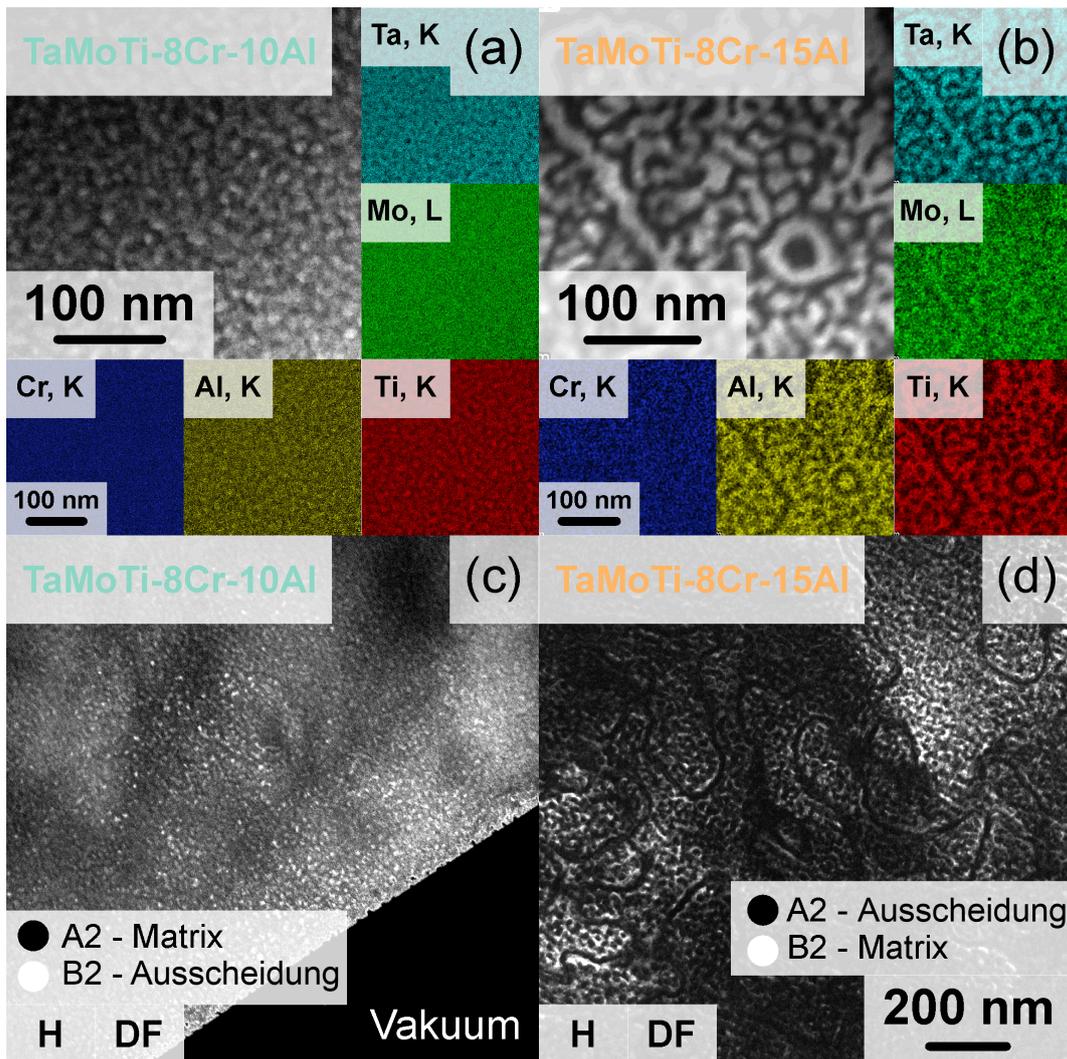


Abbildung 34: STEM-HAADF und -EDX sowie TEM-DF-Aufnahmen im Probenzustand H; HAADF-Aufnahme und Elementkarten von (a) 82(TaMoTi)-8Cr-10Al [34] und (b) 77(TaMoTi)-8Cr-15Al; (c) TEM-DF von 82(TaMoTi)-8Cr-10Al; (d) TEM-DF von 77(TaMoTi)-8Cr-15Al.

5.3.2 Thermische Analyse

Zur Charakterisierung und Einordnung der Phasenumwandlungen in den beiden Legierungen wurden DSC-Messungen im homogenisierten Zustand (H) durchgeführt. Hierfür wurde jeweils eine Probe verwendet, die drei Mal bei gleicher Heiz- und Abkühlrate zyklert wurde, bevor die Analyse der nächsten Heiz- und Abkühlrate analysiert wurde (ohne den Ofen zu öffnen). Durch die dreimalige Heiz- und Abkühlung konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei dem analysierten dH/dT -Signal um eine enantiotropische Umwandlung im

Temperaturbereich bis 1450 °C handelt und synchron dazu keine (detektierbaren) weiteren irreversiblen Prozesse ablaufen [11, 75].

Die ausgewerteten dH/dT -Signale beim Aufheizen sind in Abbildung 35 (a) und (b) dargestellt und werden im Folgenden im Sinne einer Aufheizung diskutiert. Die in Abbildung 35 (a) dargestellte 82(TaMoTi)-8Cr-10Al-Legierung zeigt bei $\vartheta_0 \approx 682$ bis 708 °C einen mit einem Kreis markierten Onset. Anschließend nimmt das Signal kontinuierlich zu und bildet ein mit einem Stern markiertes Maximum bei $\vartheta_1 \approx 1055$ bis 1073 °C aus. Anschließend fällt das Signal rasch bis zur Basislinie ab (die dargestellte 10 K/min-Messung zeigt ein Messartefakt und fällt unter die Basislinie). Wie in Abbildung 35 (c) zu sehen, sind beide charakteristischen Temperaturen sensitiv gegenüber der Heizrate. So weisen sie eine Abhängigkeit von der Heizrate \dot{T} von $(0,8 \cdot \dot{T}/(\text{K/min}))$ für ϑ_0 und $(0,6 \cdot \dot{T}/(\text{K/min}))$ für ϑ_1 auf.

Das dH/dT -Signal von 77(TaMoTi)-8Cr-15Al ist in Abbildung 35 (b) dargestellt. Die Legierung zeigt einen Onset bei $\vartheta_0 \approx 775$ bis 782 °C. Diesem folgt das Maximum bei $\vartheta_1 \approx 1096$ bis 1115 °C. Oberhalb des Maximums bei ϑ_1 ist ein dH/dT -Plateau, auf das bei $\vartheta_2 \approx 1155$ bis 1157 °C ein zweites Maximum folgt. Anschließend fällt das Signal auf die Basislinie ab. Die Abhängigkeit der charakteristischen Temperaturen von den Heizraten ist in Abbildung 35 (d) aufbereitet. Das Maximum bei ϑ_2 ist unempfindlich gegenüber einer Änderung der Heizrate mit $(0 \cdot \dot{T}/(\text{K/min}))$, während die charakteristischen Temperaturen ϑ_0 und ϑ_1 eine Abhängigkeit der Heizrate mit $(0,5 \cdot \dot{T}/(\text{K/min}))$ und $(0,6 \cdot \dot{T}/(\text{K/min}))$ aufweisen.

Wie in Kapitel 2.3 dargelegt, lassen sich über die Ausprägung des dH/dT -Signals und seiner Heizratenabhängigkeit Rückschlüsse auf vorliegende Phasenumwandlungen treffen. Entsprechend kann der Onset bei ϑ_0 dem Start (im Sinne der niedrigsten experimentell detektierbaren Temperatur) einer diffusionskontrollierten Phasenumwandlung zugeordnet werden. Ihre Charakteristik nahe der Temperatur ϑ_1 lässt sich einer diffusionskontrollierten Phasenumwandlung erster Ordnung zuordnen, während die Umwandlung, mit der charakteristischen Temperatur ϑ_2 , Merkmale einer athermalen Phasenumwandlung zweiter Ordnung aufweist.

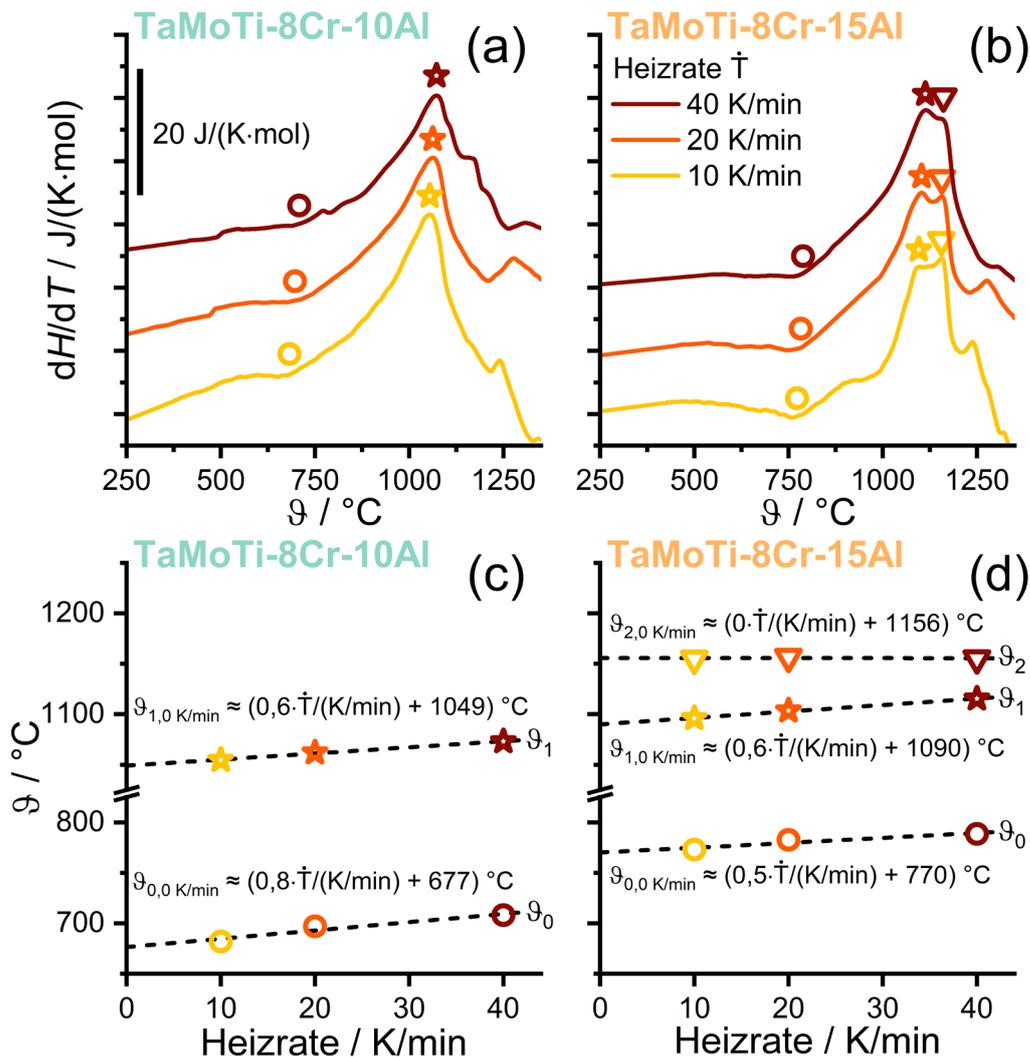


Abbildung 35: Die temperaturabhängige Ableitung der Enthalpie H nach der Temperatur T (dH/dT) über der Celsius-Temperatur ϑ ist in (a) für 82(TaMoTi)-8Cr-10Al und in (b) für 77(TaMoTi)-8Cr-15Al dargestellt. In Abbildung (c) sind für 82(TaMoTi)-8Cr-10Al und in (d) für 77(TaMoTi)-8Cr-15Al die charakteristischen Temperaturen über der Heizrate \dot{T} zu sehen. Gestrichelte Linien zeigen die lineare Extrapolation nach $\dot{T} = 0$ K/min an. Daten aus Ref. [34].

Zur weiteren experimentellen Aufklärung der Abschreckbarkeit wurden Proben auf 1000 °C ($\vartheta_0 < \vartheta < \vartheta_1$) sowie 1200 °C für 0,5 h ($\vartheta > \vartheta_2$) erwärmt und anschließend in Wasser abgeschreckt. Die entsprechenden REM-BSE-Aufnahmen sind in Abbildung 36 dargestellt. 82(TaMoTi)-8Cr-10Al zeigt nach der Wärmebehandlung von 1000 °C (Abbildung 36 (a)) ein ähnliches Gefüge wie nach der Ofenabkühlung (Zustand H). Die Ausscheidungen weisen eine Größe von 10 bis 30 nm auf und sind sphärisch. Im Gegensatz dazu zeigt das Gefüge nach der

Abschreckung von 1200 °C (Abbildung 36 (c)) keine Ausscheidungen bzw. keinen Z-Kontrast in der BSE-Aufnahme. An den Korngrenzen sind keine Fremdphasen, wie TiN oder Laves-Phase, vorhanden. Nach 1000 °C zeigt 77(TaMoTi)-8Cr-15Al ebenfalls ein Gefüge, das der Ofenabkühlung mit ~ 100 K/h (Zustand H) ähnlich ist. Nach 1200 °C sind keine Ausscheidungen mehr nachweisbar. Die Schleifen sind mit einem hellen REM-BSE-Kontrast teilweise wahrnehmbar.

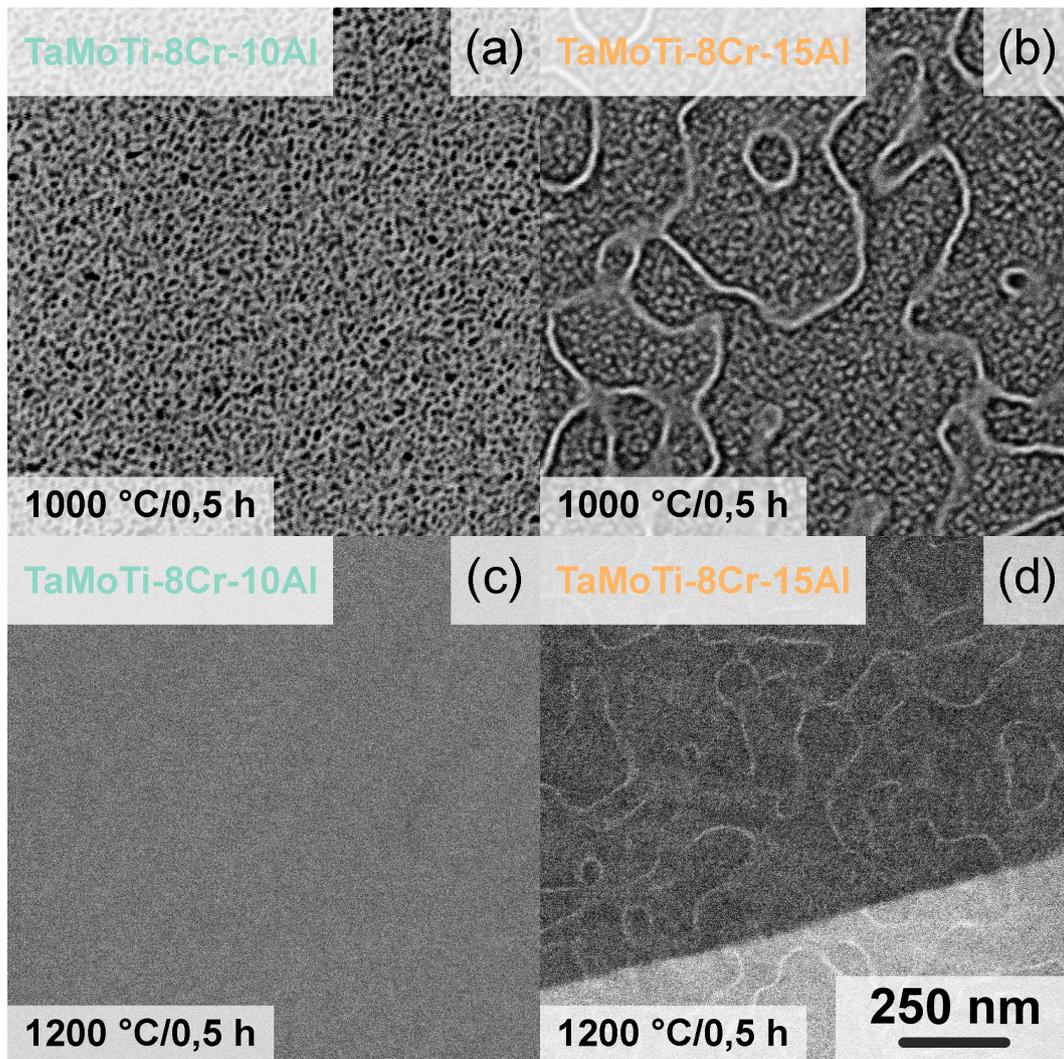


Abbildung 36: REM-BSE-Aufnahmen nach einer Wärmebehandlung mit anschließender Abschreckung in Wasser; (a) 82(TaMoTi)-8Cr-10Al nach 1000 °C/0,5 h; (b) 77(TaMoTi)-8Cr-15Al nach 1000 °C/0,5 h; (c) 82(TaMoTi)-8Cr-10Al nach 1200 °C/0,5 h; (d) 77(TaMoTi)-8Cr-15Al nach 1200 °C/0,5 h. $1000\text{ °C} < \vartheta_1$ während $1200\text{ °C} > \vartheta_1$ und ϑ_2 . Aufnahmen aus Ref. [34].

Somit kann für die Legierung 82(TaMoTi)-8Cr-10Al geschlussfolgert werden, dass die Temperaturen der Phasenseparation ($\vartheta_{A_2+B_2}$) und der Ausbildung der B2-Kristallstruktur (ϑ_{B_2}) sehr nahe beieinander liegen oder gleich sind. Es ist daher anzunehmen, dass $\vartheta_0 \leq \vartheta_{A_2+B_2} \approx \vartheta_{B_2} \leq \vartheta_1$.

Zwei Punkte sind von Relevanz: (i) Die Temperatur ϑ_1 beschreibt nur das Maximum im dH/dT -Signal (als charakteristische Kenngröße und experimentell ermittelbarem Punkt). Die Solvustemperatur der Ausscheidungen liegt im Temperaturbereich von ϑ_1 bis 1200 °C. (ii) Theoretisch kann ϑ_{B_2} auch oberhalb von ϑ_1 liegen. Ein Nachweis ist im vorliegenden Fall allerdings nicht möglich. Die Heizratenabhängigkeit (vgl. Abbildung 35 (c)) und die Abschreckversuche deuten auf eine diffusionskontrollierte Phasenumwandlung hin [75, 89]. Da ϑ_{B_2} mittels DSC nicht bestimmbar ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Ausscheidungen direkt nach der Entstehung geordnet sind, was ebenfalls der Vorhersage der thermodynamischen Berechnungen entspricht (siehe Abbildung 30 (a)). Entsprechend kann von einer Abkühlsequenz von $\alpha \rightarrow \alpha + \beta'$ ausgegangen werden, wobei α der A2-Mischkristall ist und die kontinuierliche Matrix bildet, während β' den B2-Mischkristall mit deutlich veränderter chemischer Zusammensetzung (im Vergleich zu α) dargestellt. In Abbildung 37 ist das Gefüge als Funktion der Temperatur schematisch dargestellt.

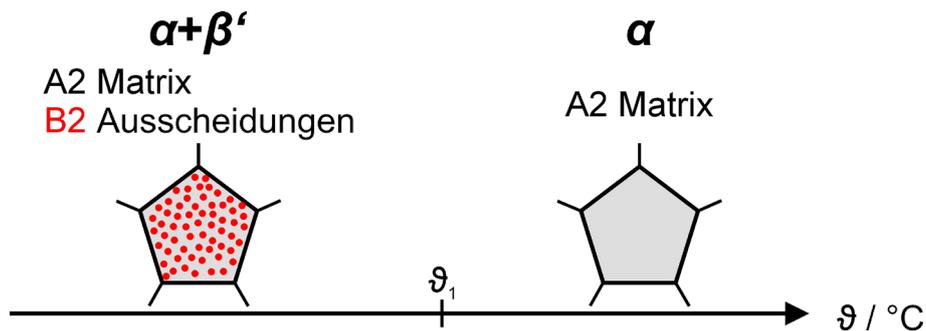


Abbildung 37: Schematisches Gefüge von der 82(TaMoTi)-8Cr-10Al-Legierung bei verschiedenen Temperaturen.

77(TaMoTi)-8Cr-15Al zeigt zwei Gefügebestandteile: würfelförmige Ausscheidungen sowie Schleifen. Ähnliche Schleifen konnten in der Legierung 83(TaMoTi)-17Al [115] nachgewiesen werden. In diesem System waren die Schleifen mit Ta und Mo angereichert (und Ti sowie Al gegenüber der Matrix verarmt). Eine ähnliche chemische Zusammensetzung liegt bei 77(TaMoTi)-8Cr-15Al vor (siehe Abbildung 34 (b)). In der äquimolaren TaMoTiCrAl-Legierung [7] konnte eine deutliche Segregation an die vorhandenen thermischen Antiphasengrenzen nachgewiesen werden. Die Segregation setzt dabei den Grad der B2-Ordnung an den Grenzflächen herab. Als Ursprung für die thermischen Antiphasengrenzen konnte eine Festkörperphasenumwandlung von A2 zu B2 ausgemacht werden [7]. Ähnliche Phasenumwandlungen sind aus Systemen wie NiAl [122] oder TiAl [4, 123, 124] bekannt. Die

Heizratenunempfindlichkeit des Maximums bei ϑ_2 von 77(TaMoTi)-8Cr-15Al deutet dabei auf eine diffusionslose Phasenumwandlung hin und somit eine mögliche Ordnungsreaktion von A2 zu B2. Der mittels Z-Kontrast erbrachte Nachweis dünner Schleifen nach dem Abschrecken kann über die im Verhältnis langsame Diffusion bei 1200 °C erklärt werden: Ta und Mo hatten nicht ausreichend Zeit, um sich komplett homogen zu verteilen.

Da die Schleifen in 77(TaMoTi)-8Cr-15Al chemisch sowie vom Grad der Ordnung der A2-Kristallstruktur zuordenbar sind, kann davon ausgegangen werden, dass diese ehemalige thermische Antiphasengrenzen waren. Diese Ergebnisse würden die FactSage-Vorhersagen in Abbildung 30 (b) bestätigen, nach denen es einen Temperaturbereich gibt, in dem das Gefüge einphasig B2 ist. Ein Grund für den kleinen Abstand zwischen Schleifen, im Vergleich zu z. B. TaMoTiCrAl [7], könnte das geringe Temperaturintervall von ϑ_2 bis ϑ_1 mit nur ~ 50 K sein. Die absolute Temperatur von ϑ_1 bzw. ϑ_2 ist für diffusionskontrollierte Prozesse ebenfalls eher gering, was eine Vergrößerung beim Abkühlen einschränkt. Das Maximum bei ϑ_1 lässt sich dabei analog zu 82(TaMoTi)-8Cr-10Al der Phasenumwandlung von einem einphasigen in ein zweiphasiges Gefüge zuordnen, da das Maximum die gleichen Charakteristika zeigt. Entsprechend kann die Ausbildung der Ausscheidungen durch die Wasserabschreckung unterbunden werden, wie in Abbildung 36 (d) dargestellt. In 77(TaMoTi)-8Cr-15Al bilden sich Ausscheidungen mit der A2-Kristallstruktur, die Matrix bleibt unterhalb von ϑ_2 B2. Entsprechend kann die folgende Sequenz beim Abkühlen $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha' + \beta$ mit α' als kontinuierliche B2-Matrix und β als A2-Ausscheidungen (sowie die segregierten Schleifen) angenommen werden. Ein entsprechender schematischer Ablauf als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 38 dargestellt.

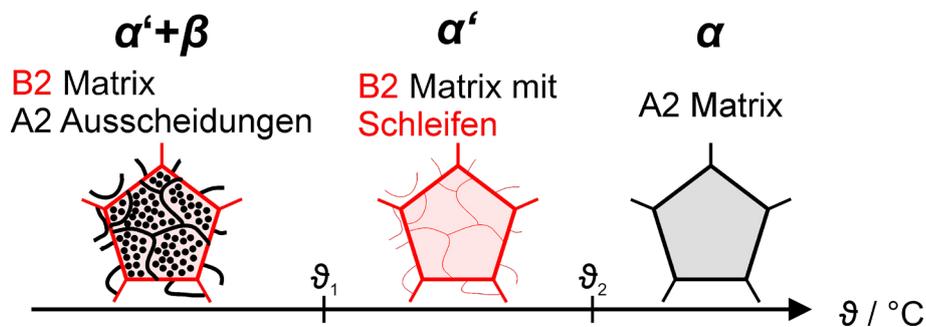


Abbildung 38: Schematisches Gefüge von der 77(TaMoTi)-8Cr-15Al-Legierung bei verschiedenen Temperaturen.

5.3.3 Entmischungsvorgänge

Wie bereits in Kapitel 2.3 und zu Beginn von Kapitel 5.3 diskutiert, kommen in den vorliegenden Systemen zwei Möglichkeiten für die Phasenseparation in Betracht: (i) spinodale Entmischung sowie (ii) die zwei Stadien Keimbildung und Wachstum. Zwei charakteristische Merkmale beider Möglichkeiten wurden dabei detaillierter untersucht: (i) die chemische Amplitude innerhalb der Ausscheidungen über der Zeit und (ii) die Schärfe (d. h. Breite) der Grenzfläche über der Zeit.

So zeigt eine spinodale Entmischung [62, 125, 126] eine mit der Zeit ansteigende chemische Amplitude und einen kontinuierlichen Übergang zwischen Matrix und Ausscheidung, der mit der Zeit steiler wird, bis sich schließlich eine Grenzfläche ausbildet. Zudem kann der Fall eintreten, dass sich erst ab einer bestimmten Konzentration eine Ordnung einstellt. Im Fall der Keimbildung ändert sich die chemische Zusammensetzung nicht mit der Zeit. Die Grenzfläche ist in allen Stadien scharf. Weitere Details finden sich in Kapitel 2.3 sowie Ref. [11].

Wie in Abbildung 36 (c) dargestellt, lässt sich innerhalb der 82(TaMoTi)-8Cr-10Al-Legierung durch Abschrecken von 1200 °C nach 0,5 h ein ‚übersättigter‘ Mischkristall auf µm-Skala erzeugen. Entsprechend wurde die Legierung in diesem Zustand (,A‘) als Ausgangspunkt für die weiteren Untersuchungen ausgewählt. Für die weitere Analyse des Ausgangszustands auf der nm-Skala wurde die Probe mittels TEM und APT untersucht.

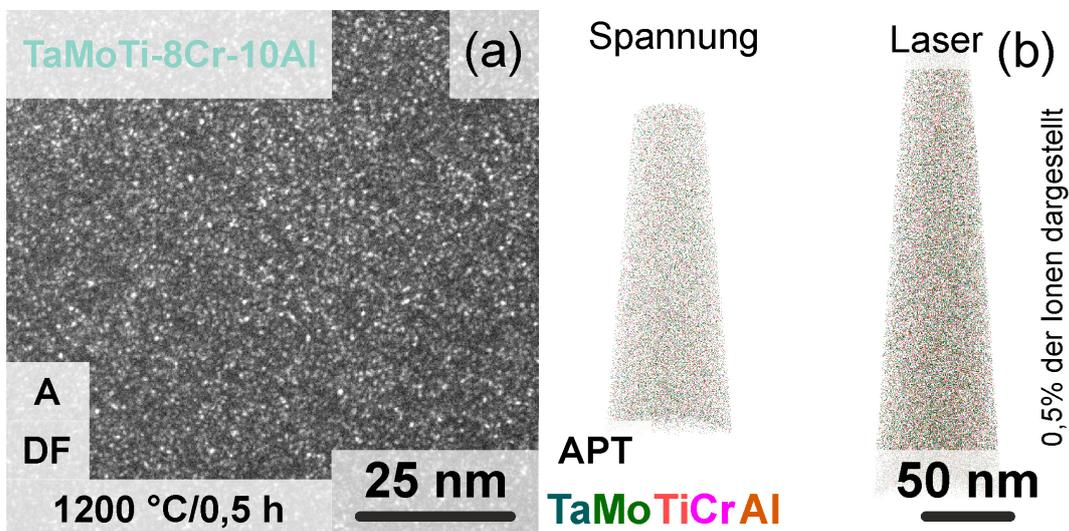


Abbildung 39: Untersuchungen an 82(TaMoTi)-8Cr-10Al nach einer Wärmebehandlung von 1200 °C/0,5 h (Zustand ‚A‘). In (a) TEM-DF Aufnahme mit der Objektivblende auf einem $\langle 100 \rangle$ -Überstrukturreflex und in (b) APT-Spitzen, die durch Spannungspuls-Modus (links) und Laserpuls-Modus (rechts) gemessen wurden. Aufnahmen und Daten aus Ref. [105].

Beugungsexperimente vom Zustand A zeigten hierbei Überstruktureffekte. Wie in Abbildung 39 (a) zu sehen, zeigt die TEM-DF-Aufnahme mit dem $\langle 100 \rangle$ -Reflex Bereiche mit hellem Kontrast. Somit sind diese B2 geordnet und es kann nicht von einem übersättigten Mischkristall gesprochen werden, da die Wasserabschreckung aus 1200 °C entweder zu langsam war oder sich nicht alle Ausscheidungen innerhalb der 0,5 h komplett aufgelöst haben.

Zur Auflösung der chemischen Zusammensetzung auf nm-Skala wurden mehrere APT-Spitzen untersucht. Zwei rekonstruierte Spitzen sind beispielhaft in Abbildung 39 (b) dargestellt. Da für die weiteren Untersuchungen, Spitzen im Laser- sowie Spannungspuls-Modus gemessen wurden, sind in Abbildung 39 (b) sowie Abbildung 40 (b) die Auswertungen beider Modi aufbereitet. Die verschiedenen Mess-Modi erzeugen je nach Materialzusammensetzung unterschiedliche Resultate in der Rekonstruktion der Spitzen (im Hinblick auf die örtliche und chemische Auflösung) [127, 128]. Entsprechend wurde am Anfang der Messreihe evaluiert, ob und in welchem Umfang sich der Messmodus auf die Auswertung auswirkt. Wie in Abbildung 40 (b) anhand der Verläufe der Elementkonzentrationen über die Clustergrenze zu sehen ist, ist der Unterschied innerhalb der Matrixzusammensetzung minimal ($< 1 \text{ At.}\%$). Einzig ein Unterschied in der Matrixkonzentration von Ta ist mit $\Delta x_{\text{Ta}} \approx 2 \text{ At.}\%$ vorhanden. Dies lässt sich durch die Bildung und anschließende Messung von TaH sowie TaH₂ während der Lasermessung begründen. Da sich trotz der technischen Maßnahmen Wasserstoff innerhalb der Messkammer befindet, kann es bei Lasermessungen durch die Erwärmung der Spitze zu einer Rekombination von TaH sowie TaH₂ kommen. Diese Ionen zeigen eine Überlagerung mit Mo-Ionen im Massenspektrum. Eine genaue Bestimmung der Ta-Ionenkonzentrationen in der Probe aus dem Massenspektrum ist aufgrund der vorliegenden Kombinationen an Elementen nicht möglich. Entsprechend werden die Auswertungen aus beiden Messmodi in diesem Kapitel dargestellt und, wenn relevant, für die Auswertung der Messmodi mit angegeben.

Basierend auf der qualitativen Auswertung von Abbildung 39 (b) sind keine Anzeichen für Segregation oder Cluster vorhanden. Zur Quantifizierung wurde innerhalb der IVAS-Software der Korrelationskoeffizient von Pearson μ_i [129] für jedes der Elemente i berechnet [130]. Hierbei werden die rekonstruierten Spitzen in Blöcke mit gleicher Zahl an Ionen zerlegt und die Anzahl der Ionen von jedem Element gezählt. Bei einer zufälligen Verteilung führt dies zu einer Binomialverteilung jedes Elements. Eine Vergleichbarkeit ist schwierig, da das Ergebnis vom analysierten Probenvolumen abhängig ist. Entsprechend wird über den Korrelationskoeffizienten von Pearson [129] der Wert normiert. Der Koeffizient kann Werte im Bereich $0 \leq \mu_i \leq 1$ annehmen. Hierbei zeigt ein Wert von 0 eine komplett homogene Verteilung eines Elements an. Somit ist es möglich, eine von der Probenanzahl und dem -volumen unabhängige Aussage über die Verteilung von Ionen zu treffen [130].

Refraktärmetallbasierte CCA werden innerhalb der Literatur als homogen angenommen, wenn für jedes Element $\mu_i < 0,1$ ist [7, 131–135]. Die Korrelationskoeffizienten sind in Tabelle 6 aufbereitet. Alle Elemente, bis auf Cr, zeigen hierbei einen μ_i -Wert von über 0,1. Entsprechend liegt für alle Elemente, außer Cr, eine Clusterbildung vor.

Tabelle 6: Korrelationskoeffizient μ_i sowie chemische Zusammensetzung x_i nahe dem Zentrum der Cluster sowie der Mittelwert in der Matrix. Drei APT-Spitzen wurden im Probenzustand A analysiert und rekonstruiert. Als Referenz ist die mittels ICP-OES global gemessene Zusammensetzung der Probe angegeben (vgl. Tabelle 4) [105].

i	Ta	Mo	Ti	Cr	Al
μ_i	$0,11 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,03$	$0,21 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,02$
$\bar{x}_{i,Matrix}$	$28,5 \pm 0,1$	$31,0 \pm 0,1$	$25,9 \pm 0,1$	$6,6 \pm 0,1$	$7,7 \pm 0,1$
$x_{i,Cluster}$	18,1	19,9	40,3	6,9	14,7
\bar{x}_i	28,1	28,3	27,7	7,2	8,7

Exemplarisch sind die Häufigkeitsverteilungsfunktionen von einer Spitze in Abbildung 40 (a) dargestellt. Es ist eine Verbreiterung der experimentellen Daten gegenüber der Binomialverteilung vorhanden (bis auf Cr). Innerhalb der IVAS-Software wurde daraufhin ein Cluster-Such- und Identifikationsalgorithmus angewendet (weitere Details zur Auswertung finden sich in Ref. [79, 80]). Hierbei wurden primär Ti- und Al-Ionen für die Clustersuche verwendet, da sich im Zustand H die Ausscheidungen primär aus Ti und Al zusammensetzen (vgl. Abbildung 34 (a)). Je nach Spitze konnten 400 bis 1400 Cluster identifiziert werden. Die durchschnittliche räumliche Ausdehnung der Cluster beträgt $r \approx 1,6$ nm. Die Clusterdichte sowie Größe bestätigen somit die TEM-DF-Untersuchungen in Abbildung 39 (a). Mithilfe von Konzentrationsprofilen über die Grenzfläche Cluster-Matrix wurde die chemische Zusammensetzung über die räumliche Ausdehnung aufbereitet. Da die Größe der Cluster auf dieser Längenskala stark schwankt, wurden die Konzentrationsprofile um die räumliche Ausdehnung normiert (r/r_{max}). Die Auswertung der chemischen Zusammensetzung der identifizierten Cluster ist grafisch in Abbildung 40 (b) dargestellt und die Zusammensetzung im Kern der Cluster ($x_{i,Cluster}$) sowie in der Matrix ($\bar{x}_{i,Matrix}$, gemittelte Konzentration im Abstand zur Grenzfläche von 1,4 bis 1,8-fachen r_{max}) ist in Tabelle 6 angegeben. So zeigen die Cluster eine Anreicherung an Ti (~ 40 At.%) und Al (~ 15 At.%) gegenüber der globalen sowie der Matrixzusammensetzung. Gleichzeitig ist Ta und Mo in den Clustern gegenüber der Matrix verarmt. Die Cr-Konzentration ist über die Grenzfläche hinweg konstant und zeigt visuell, dass Cr keine Segregationsneigung hat. Dies bestätigt die Ergebnisse aus den TEM-EDX-Analysen (siehe Abbildung 34 (a)) sowie den Korrelationskoeffizienten von $\mu_{Cr} \approx 0,03$.

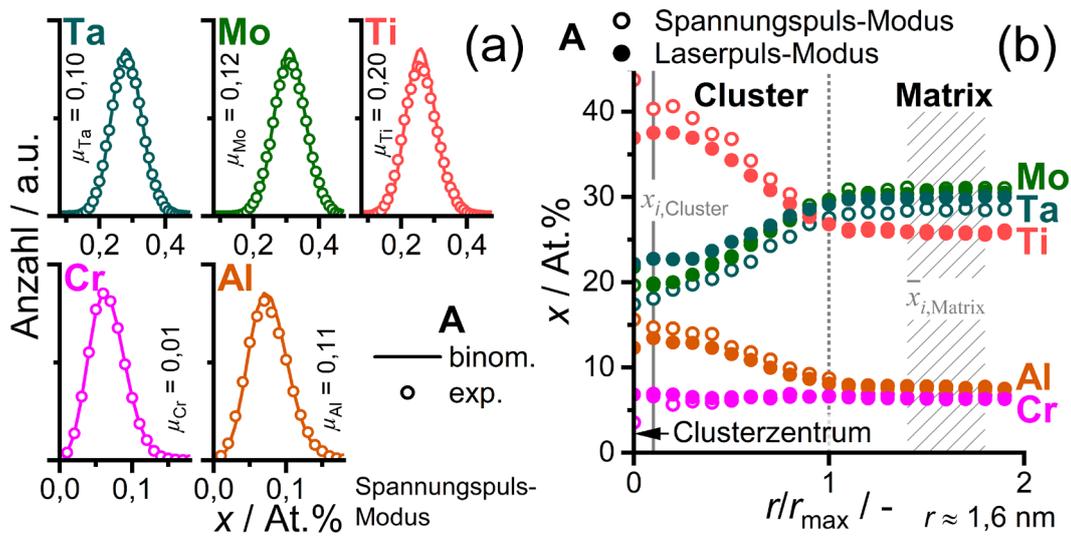


Abbildung 40: Auswertung der APT-Messungen von 82(TaMoTi)-8Cr-10Al im Probenzustand A. (a) Häufigkeitsverteilungsanalyse für jedes Element innerhalb einer APT-Spitze. Die Binomialverteilung ist mit einer Linie dargestellt. (b) Gemittelte Elementkonzentrationsprofile über die Grenzfläche Cluster-Matrix. Daten aus Ref. [105].

Basierend auf den TEM-DF-Aufnahmen und den mittels APT nachgewiesenen chemischen Clustern, kann geschlussfolgert werden: (i) im Zustand A liegen Cluster mit B2-Kristallstruktur in einer Größenordnung von unter 2 nm vor und (ii) die B2-Kristallstruktur ist an eine chemische Variation gekoppelt.

Ähnliche Cluster wurden innerhalb der CCA-Literatur unter anderem von Soni et al. [121, 136] und Dasari et al. [137] für Legierungen aus dem System Al-Nb-Ta-Ti-Zr sowie Al-Nb-Ta-Ti-V-Zr berichtet. In beiden Systemen wird eine spinodale Entmischung vermutet. Die mittels APT analysierten Konzentrationsunterschiede sind in beiden Fällen mit $\Delta x_i \approx 5 \text{ At.}\%$ äußerst gering. Ein analog aufgebautes Gefüge konnte in dem $(100-x)(\text{NiTiZr})-x\text{Al}$ -System mit $0 \leq x_{\text{Al}} \leq 7,5 \text{ At.}\%$ durch Yurchenko et al. [138] nachgewiesen werden. Ab einer Konzentration von $x_{\text{Al}} \approx 5 \text{ At.}\%$ konnten B2-Cluster mit einer Größe von unter 2 nm experimentell nachgewiesen werden. Im Ti-Zr-Hf-V-Nb-xAl-System [139] mit $x_{\text{Al}} \approx 8 \text{ At.}\%$ sind B2-Cluster mit einer Größe von $\sim 2 \text{ nm}$ in der A2-Matrix vorhanden (bei x_{Al} von 12 und 15 At.% wurde eine komplette B2-Matrix nachgewiesen). In Ref. [138, 139] wurde die chemische Zusammensetzung der Cluster nicht analysiert. Somit ist festzuhalten, dass diese Art von Cluster in verschiedenen Zuständen (abgeschreckt und langsame Ofenabkühlung) in RCCA auftritt. Der Ursprung der Cluster ist nicht oder nur unzureichend erörtert.

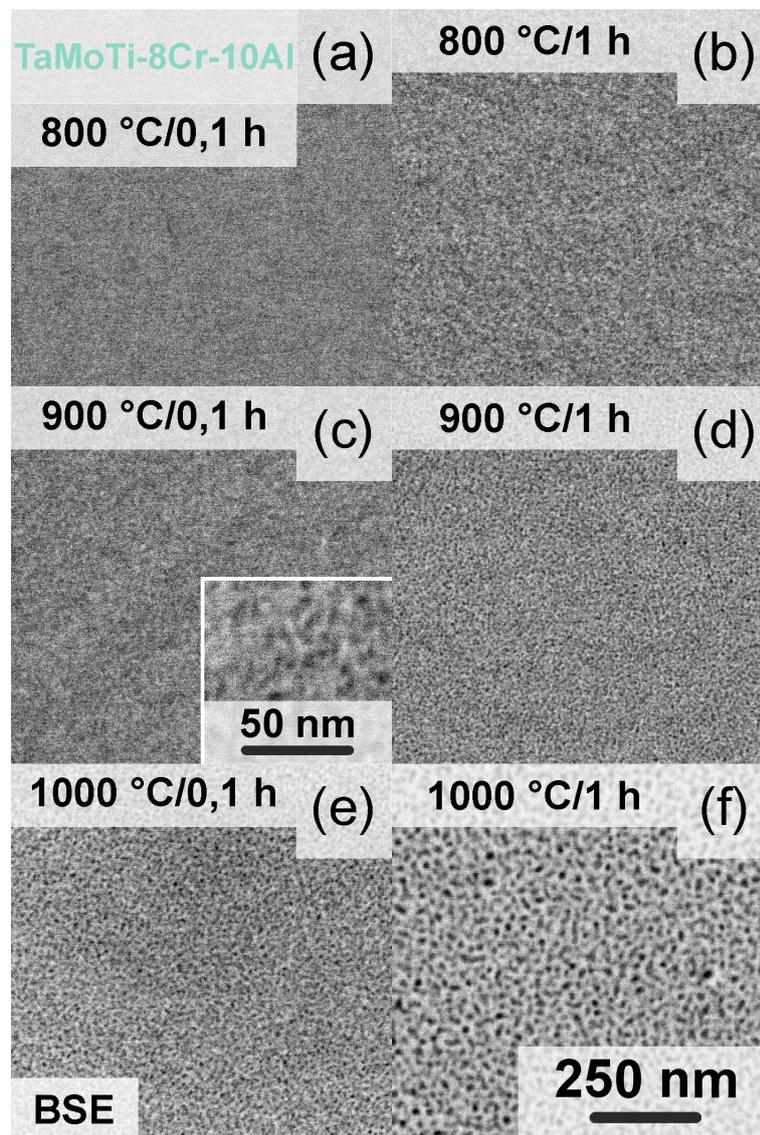


Abbildung 41: REM-BSE-Aufnahmen der Auslagerungsversuche von 82(TaMoTi)-8Cr-10Al mit den folgenden Parametern: (a) 800 °C/0,1 h; (b) 800 °C/1 h; (c) 900 °C/0,1 h; (d) 900 °C/1 h; (e) 1000 °C/0,1 h; (f) 1000 °C/1 h. Aufnahmen aus Ref. [105].

Zur weiteren Untersuchung der Phasenumwandlung wurden die Proben bei 800 bis 1000 °C für 0,1 und 1 h wärmebehandelt. Die Auslagerungstemperaturen liegen im Temperaturintervall $\vartheta_0 < \vartheta < \vartheta_1$ (vgl. Abbildung 35 (a) und (c)) und damit entsprechend im Zweiphasenbereich. Über die Temperatur sollte sich somit die Kinetik sowie, je nach Ausprägung des Phasenfelds, die chemische Zusammensetzung leicht ändern. Der Fokus der Kurzzeltauslagerungen liegt auf der Untersuchung der chemischen Zusammensetzungen sowie der

Grenzfläche zwischen Matrix und Ausscheidung als Funktion der Zeit. Als Referenz hierfür wurden Proben mit bis zu 1000 h länger ausgelagert, um einen Zustand nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht zu erzeugen. Die REM-Aufnahmen von den Proben nach der Wärmebehandlung von 0,1 und 1 h sind in Abbildung 41 dargestellt. Bei 800 °C/0,1 h (Abbildung 41 (a)) sind die Ausscheidungen mittels Z-Kontrast durch REM-Untersuchungen nicht auflösbar. Bei höheren Temperaturen oder längeren Zeiten ist ein klarer dunkler Kontrast ausmachbar (siehe z.B. die höher vergrößerte Aufnahme im Einsatz in Abbildung 41 (c)). Die Ausscheidungen sind homogen verteilt und sphärisch. Eine Präferenz für Korngrenzen oder Tripelpunkte liegt nicht vor (nicht dargestellt).

Zur genaueren Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und des Konzentrationsprofils über die Grenzfläche hinweg wurden aus dem Zustand bei 1000 °C mit 0,1, 10 und 1000 h APT-Spitzen entnommen. Für den Zustand A und 1000 °C/0,1 h, wurden die Cluster mittels Clusteranalyse bestimmt. Im Fall der Wärmebehandlung für 0,1 h wurde eine Vergrößerung von durchschnittlich 1,6 nm auf 2,4 nm festgestellt. Die entsprechenden Konzentrationsprofile über die Grenzflächen der Cluster sind in Abbildung 42 (a) dargestellt. Für beide Zustände überlappen die experimentellen Daten. Innerhalb der Cluster liegt demnach eine Anreicherung an Ti und Al vor, während Ta und Mo gegenüber der Matrixzusammensetzung verarmt sind. Für die länger ausgelagerten Proben (10 und 1000 h) waren die Ausscheidungen bereits so groß, dass sie durch Proxigramme (siehe Kapitel 3.2.5) mit Grenzwerten der Gesamtkonzentration an Ti + Al ermittelt werden konnten. Die Auswertung der Konzentrationsprofile über die Grenzflächen ist in Abbildung 42 (b) dargestellt. Die Profile der 10 und 1000 h wärmebehandelten Proben liegen innerhalb der experimentellen Schwankungen übereinander. Ähnlich zu den kurzen Auslagerungen zeigen die lang ausgelagerten Proben einen Anstieg von Ti und Al sowie eine geringere Konzentration von Ta und Mo. Cr zeigt auch nach 1000 h keine Präferenz für eine Phase. Die chemische Zusammensetzung sowie die absolute Breite des Konzentrationsprofils ändern sich zwischen den beiden Zuständen nicht. Die Breite der Grenzfläche beträgt ungefähr 2 nm nach 10 und 1000 h bei 1000 °C.

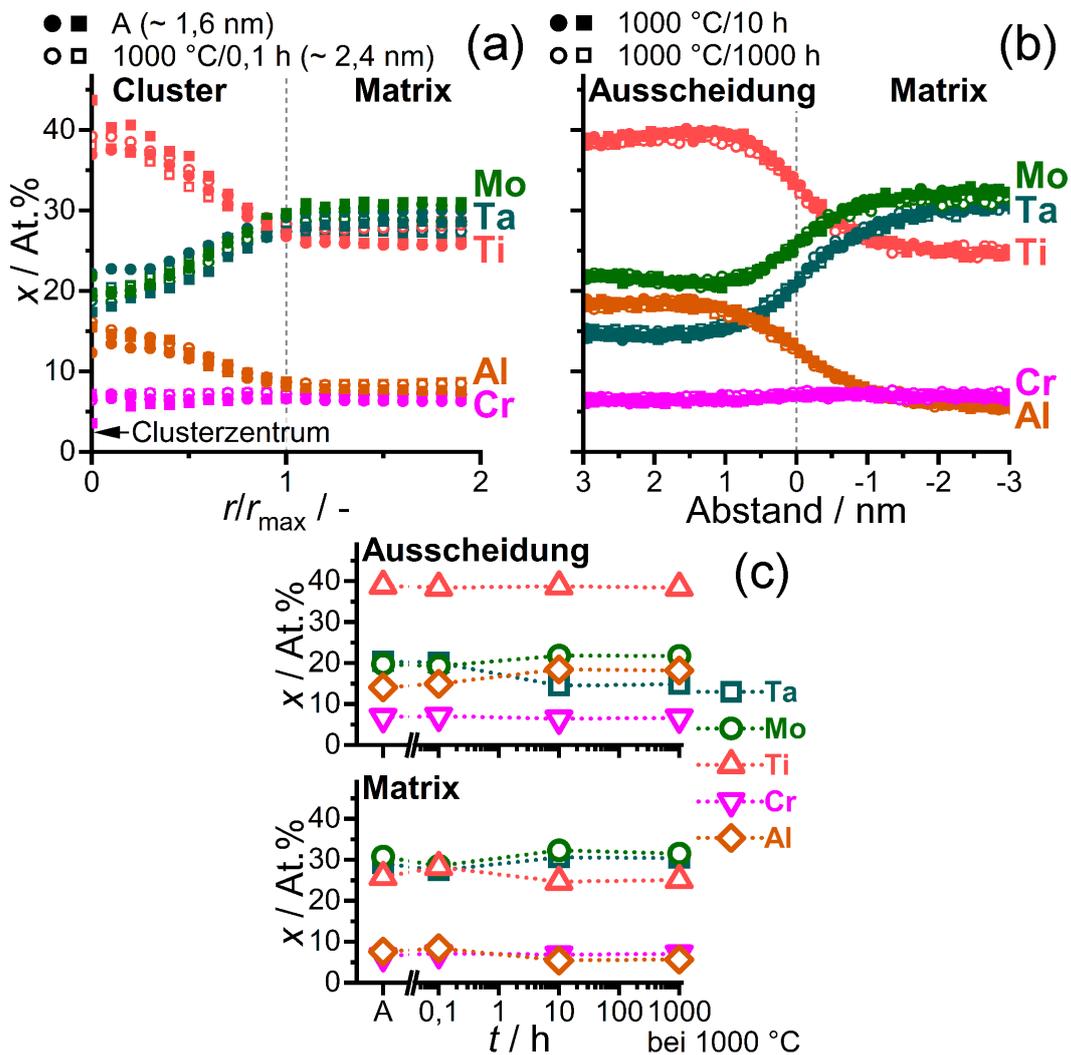


Abbildung 42: APT-Untersuchungen an 82(TaMoTi)-8Cr-10Al über verschiedene Zeitskalen. In (a) Elementkonzentrationsprofil über die Clustergrenze im Probenzustand A und 1000 °C/0,1 h; (b) Elementkonzentrationsprofil über die Ausscheidungsgrenze nach 1000 °C/10 h und 1000 °C/1000 h; (c) Elementkonzentrationen über der Auslagerungszeit bei 1000 °C. Daten aus Ref. [105].

Für eine korrekte Einordnung der Grenzflächenbreite der Cluster, ist es nötig, zuerst die Grenzflächen nach sehr langen Auslagerungen zu betrachten. Die Breite beträgt hier ungefähr 2 nm, was innerhalb der Literatur als scharfe Grenzfläche betrachtet wird [80, 140, 141]. So wurde in Ref. [141] detailliert erörtert, dass ~ 2 nm die Auflösungsgrenze für Ausscheidungen mittels APT darstellt. Unterhalb von 10 nm findet eine Überschätzung der Größe und eine Unterschätzung der Konzentration (gegenüber der Matrix) von Clustern statt [141]. Dabei wird das scheinbare Konzentrationsprofil zunehmend flacher (und somit gleichzeitig breiter),

je kleiner die Ausscheidungen sind. Im vorliegenden Fall der Zustände A und 1000 °C/0,1 h sind die Cluster im Durchschnitt kleiner als 2,5 nm. Entsprechend kann das Konzentrationsprofil in Abbildung 42 (a) als ‚atomar scharf‘ angenommen werden. In anderen Legierungen mit spinodaler Entmischung wurden typischerweise Grenzflächenbreiten von 5 bis 15 nm am Anfang der Entmischung detektiert [137, 142, 143]. Diese wurden dann im Verlauf der Auslagerung mit der Zeit schärfer, bis sich eine scharfe Grenzfläche ausgebildet hat.

Die Konzentration der Matrix und Cluster/Ausscheidungen ist in Abbildung 42 (c) dargestellt. Es ist eine geringe Änderung der Konzentrationen mit $\Delta x_i < 5 \text{ At.}\%$ im Übergang von 0,1 zu 10 h vorhanden. Der Grund hierfür könnten verschiedene Effekte sein, die sich überlagern. Zum einen liegt eine geringe Clustergröße vor, die durch die Auflösungsgrenze der APT zu einer Ungenauigkeit der absoluten Elementkonzentration im Clusterzentrum führt (siehe Ref. [141]). Zum anderen kann die geringe Diffusionsgeschwindigkeit der Refraktärmetalle bei kurzen Zeiten und (im Verhältnis zu ihrem ϑ_m) geringer Temperatur ein weiterer Grund sein. Durch die Sequenz von Wärmebehandlungen und Abschreckvorgängen hat das potenziell breite A2+B2-Phasenfeld in diesem Temperaturbereich einen Einfluss auf die jeweilige chemische Zusammensetzung der Phasen. Als Vergleich zeigen spinodal entmischende CCA eine deutlich größere Änderung der chemischen Zusammensetzung über der Zeit. So konnte durch Rao et al. [71] in der CCA 15Fe-15Co-20Ni-20Mn-30Cu eine Änderung der Elementverteilung in der untersuchten Zeitspanne (2 bis 240 h) mit teilweise $\Delta x_i \approx 20 \text{ At.}\%$ festgestellt werden. Ähnliche Ergebnisse zeigten sich auch bei einer 600 °C-Wärmebehandlung bei der RCCA 8,3Al-16,6Nb-13,3Ta-25Ti-3,3V-16,6Zr [137]. So zeigte die Legierung im Zustand A nur eine geringe Variation, mit $\Delta x_i \approx 5 \text{ At.}\%$ bei $i = \text{Al}$ und Zr, der B2-ordnenden Elemente, die sich nach 120 h zu $\Delta x_i > 30 \text{ At.}\%$ intensivierten.

Somit kann Folgendes zusammengefasst werden: (i) Die Cluster/Ausscheidungen sind nach dem Abschrecken im Zustand A bereits geordnet und haben die (nahezu) gleiche Zusammensetzung wie nach langen Auslagerungen. (ii) Die Grenzfläche zwischen den Ausscheidungen und der Matrix kann in allen untersuchten Zuständen als scharf betrachtet werden. (iii) Die Zusammensetzung der Ausscheidungen ändert sich innerhalb des untersuchten Zeit- und Temperaturintervalls nicht signifikant. Entsprechend kann damit eine Phasenumwandlung via spinodaler Entmischung ausgeschlossen werden, und eine Phasenumwandlung durch Keimbildung und Wachstum kann im untersuchten Temperaturbereich angenommen werden. Eine spinodale Entmischung bei niedrigeren Temperaturen, sodass 800 bis 1000 °C im Bereich zwischen binodaler und spinodaler Linie im Phasendiagramm liegen, ist nicht auszuschließen. Da die Cluster bereits die chemische Zusammensetzung der resultierenden Ausscheidungen aufweisen (und die Diffusionsgeschwindigkeit der Refraktärmetalle bei diesen Temperaturen niedrig ist), muss diese Möglichkeit als äußerst gering eingestuft werden. Zudem zeigen die DSC-Untersuchungen (siehe Abbildung 35 (a)) keine Anzeichen für eine solche Phasenumwandlung bei niedrigeren Temperaturen.

5.3.4 Thermische Stabilität des Gefüges

In der äquimolaren TaMoTiCrAl-Legierung steigt der Volumenanteil an Laves-Phase bei höheren Temperaturen (800 bis 1000 °C) deutlich an [28]. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich dadurch die mechanischen Eigenschaften der Legierung ändern [144, 145]. Im Zustand H sind geringe Anteile an Fremdphasen vorhanden (nicht dargestellt). Entsprechend soll untersucht werden, welche Fremdphasen sich bei einer Wärmebehandlung ausbilden.

In mehrphasigen Legierungen tritt mit der Zeit eine Vergrößerung des Gefüges bei erhöhten Temperaturen auf und hat entsprechenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften [2]. Zur Bewertung der thermischen Stabilität des Gefüges von 82(TaMoTi)-8Cr-10Al wurden Proben bei 800, 900 und 1000 °C für 10, 100 und 1000 h ausgelagert. Der Einfluss des resultierenden Gefüges auf die Härte – als Indikator für die mechanischen Eigenschaften – wird in Kapitel 5.3.5 diskutiert. Die REM-BSE-Aufnahmen sind in Abbildung 43 dargestellt.

Bei 800 °C findet nur eine geringfügige Vergrößerung des Gefüges statt, wie in Abbildung 43 (a) bis (c) zu sehen ist. Bei 900 °C ((d) bis (f)) findet eine signifikante Vergrößerung statt und nach 1000 h ist auch eine Ausrichtung der Ausscheidungen innerhalb der Körner vorhanden. Bei 1000 °C ((g) bis (i)) findet ein Wandel von sphärischen (nach 10 h, (g)) über würfelförmige (nach 100 h, (h)) hin zu ausgerichteten plattenartigen Ausscheidungen (nach 1000 h, (i)) statt. Die Ausscheidungen sind innerhalb eines Kornes nach der Wärmebehandlung bei 900 °C/1000 h, 1000 °C/100 h sowie 1000 h ausgerichtet. Eine ähnliche Änderung der Form der Ausscheidungen konnte ebenfalls in RCCA nachgewiesen werden, z. B. bei 11Al-22Nb-13Ta-28Ti-5V-21Zr [137]. In der genannten Legierung tritt wahrscheinlich eine spinodale Entmischung mit kongruenter Ordnungsreaktion auf. Somit kommt es nach der initialen Entmischung zu einem co-kontinuierlichen Gefüge, das weiter vergrößert und nach 600 °C/120 h ein (optisch) ähnliches Gefüge wie 82(TaMoTi)-8Cr-10Al nach 900 °C/1000 h oder 1000 °C/100 h aufweist.

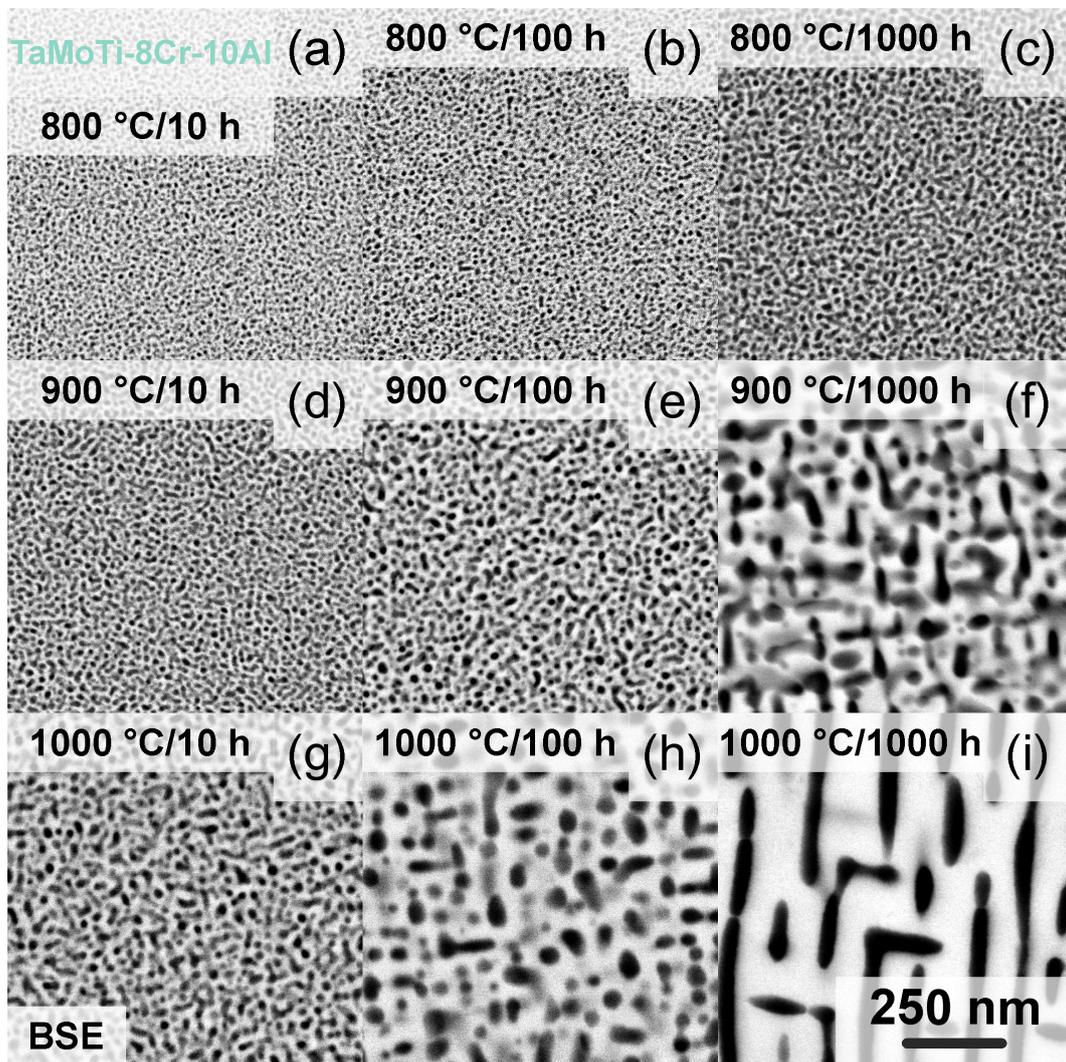


Abbildung 43: REM-BSE-Aufnahmen von 82(TaMoTi)-8Cr-10Al nach verschiedenen Wärmebehandlungen: (a) 800 °C/10 h; (b) 800 °C/100 h; (c) 800 °C/1000 h; (d) 900 °C/10 h; (e) 900 °C/100 h; (f) 900 °C/1000 h; (g) 1000 °C/10 h; (h) 1000 °C/100 h; (i) 1000 °C/1000 h. Aufnahmen aus Ref. [105].

Zur Quantifizierung der Vergrößerung wurden jeweils zwei bis drei REM-BSE-Aufnahmen jeden Zustands mithilfe eines Matlab-Skripts binarisiert und ausgewertet. Die Details zum Ablauf der Auswertung sind im Anhang im Kapitel 10 und die aufbereiteten Daten in Abbildung 44 dargestellt. Da die Aufnahmen in den frühen Stadien bei 800 und 900 °C einen zu geringen Z-Kontrast aufwiesen, wurden diese nicht weiter mit ausgewertet.

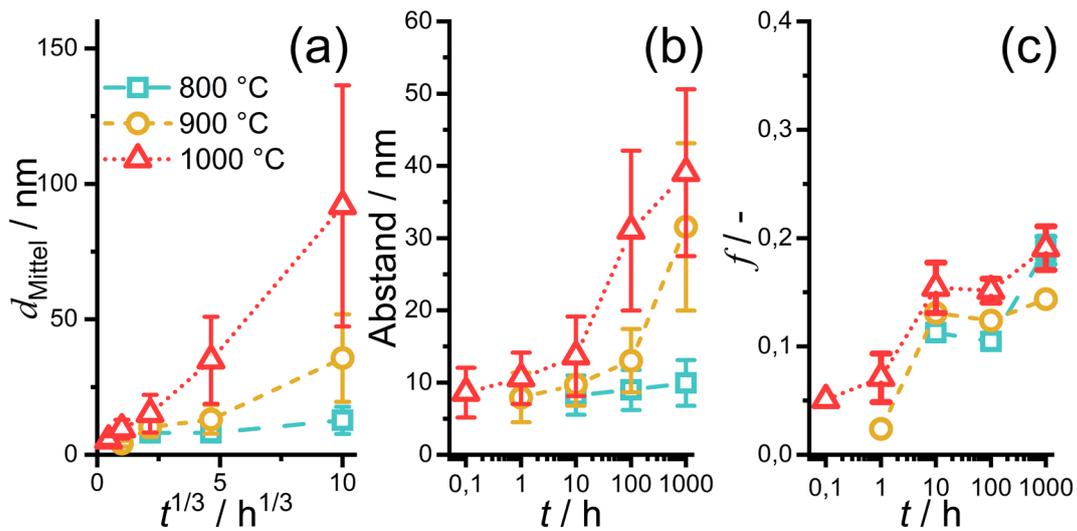


Abbildung 44: Charakterisierung der Ausscheidungsparameter über der Zeit: (a) durchschnittliche Größe der Ausscheidungen (Umrechnung der Fläche in einen äquivalenten Kreisdurchmesser, d_{Mittel}); (b) durchschnittlicher Abstand der Ausscheidungen; (c) Flächenanteil f der Ausscheidungen. Daten aus Ref. [105].

Zur Bewertung der Vergrößerung kann die allgemeine Gleichung für Vergrößerung herangezogen werden [146]:

$$d_{\text{Mittel}}^n(t) - d_{\text{Mittel}}^n(0) = K \cdot t. \quad (5.1)$$

In Gleichung (5.1) ist hierbei $d_{\text{Mittel}}(t)$ die durchschnittliche Größe der Ausscheidungen beim Zeitpunkt $t > 0$ und $t = 0$ und K der Wachstumsparameter. Der Exponent n nimmt bei Grenzflächendiffusion einen Wert von zwei an, wohingegen bei Volumendiffusion ein Wert von drei angenommen wird [146]. Eine lineare Anpassung an $d_{\text{Mittel}}(t)$ weist für die Temperaturen 900 und 1000 °C eine gute Übereinstimmung für ein Exponent von $n = 3$ auf. Die lineare Annäherung an die drei Datenpunkte bei 800 °C zeigt für die Exponenten $n = 2$ und $n = 3$ ein niedriges Bestimmtheitsmaß von $\sim 0,6$ auf. Entsprechend kann im Weiteren von einer primären Volumendiffusion ausgegangen werden, ähnlich zu Beobachtungen an Superlegierungen [146, 147]. Eine lineare Abhängigkeit in der $t^{1/3}$ -Auftragung ist ein Indiz für eine Vergrößerung nach der Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW)-Theorie [65, 66, 146, 148], jedoch müssen hierfür weitere Voraussetzungen erfüllt sein (z. B. konstanter Volumenanteil der Ausscheidungen, atomar scharfe Grenzflächen, keine Bewegung der Ausscheidungen). Die LSW-Theorie sowie ihre Erweiterungen liefern für zahlreiche Legierungssysteme eine Möglichkeit, um die Vergrößerung mathematisch zu beschreiben und vorherzusagen [146]. Da die Ausscheidungsgrößen bei 800 °C ein geringes Bestimmtheitsmaß mit der linearen

Anpassung aufzeigen, kann davon ausgegangen werden, dass in den untersuchten Zeiträumen keine Vergrößerung nach der LSW-Theorie vorliegt [146].

Die Extrapolationen der linearen Anpassungen auf $t = 0$ führt zu einem $d_{\text{Mittel}}(0) \approx 0$ nm für 900 und 1000 °C. Entsprechend kann in der Gleichung (5.1) der Wert $d_{\text{Mittel}}(0)$ zu null gesetzt werden und eine Auftragung von $d_{\text{Mittel}}(t) - t^n$ mit $n = 1/3$ wie in Abbildung 44 (a) dargestellt ausgewertet werden [65, 66]. Bei 800 °C ist nur eine geringe Änderung der Ausscheidungsgröße vorhanden, mit einem Anstieg von $d_{\text{Mittel}} \approx 8$ nm (10 h) auf 13 nm (1000 h). Im Verhältnis hierzu zeigen die Ausscheidungen bei 900 °C mit ~ 35 nm und 1000 °C mit ~ 92 nm nach 1000 h eine signifikante Vergrößerung. Im Vergleich zu berichteten Größen von Ausscheidungen in CCA, z. B. durch Wang et al. [149], sind die hier vorliegenden Ausscheidungen mit $d_{\text{Mittel}} < 100$ nm nach 1000 h bei 1000 °C sehr fein und zeigen somit eine vergleichsweise geringe Vergrößerung auf.

Der Abstand zwischen den Ausscheidungen, dargestellt in Abbildung 44 (b), weist ein ähnliches Bild wie die durchschnittliche Größe auf. Bei 800 °C verändert sich der Abstand nur minimal von ~ 8 nm bei 10 h zu ~ 10 nm bei 1000 h. Bei 900 °C steigt er deutlich im Zeitfenster von 100 h (~ 13 nm) bis 1000 h (~ 31 nm) an. Einen ähnlichen Verlauf zeigt die Auslagerung bei 1000 °C im Bereich von 10 h (~ 14 nm) bis 1000 h (~ 39 nm). Somit ergibt sich zwischen den Werten der Abstände bei 900 und 1000 °C stets eine Größenordnung, d. h. 100 h bei 900 °C entspricht 10 h bei 1000 °C.

Der ermittelte Flächenanteil f der Ausscheidungen ist in Abbildung 44 (c) dargestellt. Er kann hierbei als äquivalent zum Volumenanteil gesehen werden, wenn das Gefüge als isotrop und isometrisch angesehen wird. Ausgenommen von dieser Betrachtung sind die Probenzustände 900 °C/1000 h, 1000 °C/100 h und 1000 h, da hier das Gefüge anisotrop ist. Zwischen dem Flächenanteil und der Auslagerungstemperatur kann keine signifikante Abhängigkeit innerhalb der experimentellen Streuung ausgemacht werden. In der f über t -Auftragung zeigen alle drei untersuchten Temperaturen einen ähnlichen Verlauf: einen Anstieg von f bis 10 h mit anschließendem Plateau bis 100 h mit $f \approx 0,1$ bis 0,15. Dem Plateau folgt ein Anstieg von f bis bei 1000 h ein Wert von $f \approx 0,15$ bis 0,2 erreicht wird.

Da es sich um einen Keimbildungs- und -wachstumsprozess in dieser Legierung handelt (siehe hierzu Kapitel 5.3.3), können die drei charakteristischen Kenngrößen entsprechend der Literatur [60, 146] interpretiert werden. Da die Ausscheidungen im Zustand A bereits geordnet vorliegen, kann die Keimbildungsphase bei den hier betrachteten Zeiten ($t \geq 0,1$ h) als abgeschlossen angesehen werden. Entsprechend dominiert in den ersten Zeitschritten das Wachstum der Ausscheidungen. Dieser Vorgang kann nach ~ 10 h als teilweise abgeschlossen angesehen werden. Ein Indiz für nur eine teilweise Abgeschlossenheit ist, dass der Volumenanteil ein Plateau bis 100 h bildet, aber d_{Mittel} sowie der Abstand weiter steigen. Entsprechend fängt der Vergrößerungsprozess (Wachstum größerer Ausscheidungen durch Auflösen kleinerer Ausscheidungen) an zu dominieren. Dies wird auch über den Exponenten

nahe einem Drittel bei 900 sowie 1000 °C bestätigt, jedoch nicht bei 800 °C, obwohl ein annähernd konstanter Volumenanteil beobachtet wird. Im Speziellen ist bei 800 °C nochmals eine signifikante Zunahme von f im Intervall von 100 bis 1000 h vorhanden, nämlich ein Anstieg von $f \approx 0,1$ bei 100 h auf 0,19 bei 1000 h. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass das Wachstum der Ausscheidungen bei 800 °C auch nach 1000 h noch nicht abgeschlossen ist.

Da keine äußere Spannung während der Wärmebehandlung anliegt, kann davon ausgegangen werden, dass die Entwicklung der Morphologie nach 1000 h bei 900 und 1000 °C nur durch die Grenzflächenenergie (und ihrer kristallografische Abhängigkeit) zustande kommt [149, 150]. Ein Unterschied der Gitterkonstanten und somit das Vorhandensein eines elastischen Spannungsfelds kann durch die unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen (siehe Abbildung 42 (c)) der Matrix sowie Ausscheidungen angenommen werden.

Die Form der Ausscheidungen ist von der Superposition der Grenzflächenenergie E_{Grenz} sowie des elastischen Spannungsfelds (über den Beitrag von E_{Spannung}) abhängig. Ersteres skaliert mit der Oberfläche [150, 151]:

$$E_{\text{Grenz}} = 4 \cdot \pi r^2 \gamma \quad (5.2)$$

Während Zweiteres mit dem Volumen wächst:

$$E_{\text{Spannung}} = 4/3 \cdot \pi r^3 \varepsilon_{\text{el}} \quad (5.3)$$

Hierbei ist ε_{el} die spezifische elastische Verzerrungsenergie und γ die spezifische Oberflächenenergie. Entsprechend nehmen kleine Ausscheidungen (großes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis) eher eine sphärische Form an, um die Oberflächenenergie zu minimieren. Die Form großer Ausscheidungen ist tendenziell länglich oder nadelförmig, da so der Beitrag des elastischen Spannungsfelds minimiert wird (für eine detaillierte Fallunterscheidung sowie mathematische Aufbereitung, siehe Ref. [152, 153]). Für die Verzerrungsenergie gelten hierbei die Abhängigkeiten $\varepsilon_{\text{el}} \propto E, \nu, \Delta a$. Ein geringer Unterschied in den Gitterkonstanten ist zu erwarten und somit kann Δa wie auch ε_{el} als klein angesehen werden. Dieser Zusammenhang erklärt die in den frühen Phasen vorliegenden sphärischen Ausscheidungen. Erst wenn der Radius einen kritischen Wert überschreitet, im Bereich ~ 30 nm (siehe Abbildung 44 (a)), fängt der Zusammenhang $E_{\text{Spannung}} \propto r^3$ an zu dominieren und somit eine Änderung der Form hin zu länglich, nadel- oder plattenförmig zu begünstigen.

Die Fremdphasen an den Korngrenzen sind beispielhaft für den Zustand 1000 °C/1000 h in Abbildung 45 dargestellt. Bei Wärmebehandlungen über 1000 °C mit rascher Abkühlung (z. B. Zustand A) wurden keine Ausscheidungen an den Korngrenzen im Rahmen der Untersuchungen gefunden. Da eine heterogene Keimbildung an Korngrenzen (und Tripelpunkten) energetisch günstig ist, sind dort oftmals Ausscheidungen zu finden. Zudem erlaubt der atomare Aufbau von Korngrenzen eine deutlich höhere Diffusion als durch den Festkörper, entsprechend wird die Ausscheidungsbildung weiter begünstigt bzw. beschleunigt [84]. Die

Aufnahme in Abbildung 45 (a) zeigt eine TEM-HAADF-Aufnahme, in der an der Korngrenze dunkle Fremdphasen vorhanden sind (d. h. niedriger Z-Kontrast). Die dazugehörigen Elementkarten in Abbildung 45 (b) zeigen eine signifikante Konzentrationserhöhung von Ti sowie N in diesen Bereichen. Entsprechend kann von TiN (Strukturbericht A1, Strukturtyp Cu) ausgegangen werden. Die global gemessene N-Konzentration innerhalb der Proben ist mit ungefähr 45 Wt.-ppm als gering anzusehen (im Speziellen im Vergleich zu O, siehe hierzu Tabelle 4). Damit kann davon ausgegangen werden, dass der vorhandene Stickstoff durch Ti als TiN abgebunden wird [43, 106, 154]. Somit sollte auch eine Beeinflussung der mechanischen Kennwerte durch Härteprüfung (siehe Kapitel 5.3.5) nicht vorhanden sein [85–87]. Als zweite Fremdphase an den Korngrenzen konnte die Laves-Phase (Cr_2Ta , siehe Kapitel 2.2.2) bestimmt werden. In Abbildung 45 (b) sind die Stellen mit erhöhter Cr-Konzentration markiert. Diese Bereiche ließen sich mittels REM nur für die Probenzustände nach mindestens 100 h und Temperaturen über 900 °C nachweisen. Der Volumenanteil ist jedoch in allen Zuständen sehr gering (< 0,03 Vol.%), analog zu Untersuchungen von Schellert et al. [43]. Dieses Ergebnis bestätigt somit die Berechnungen von Müller et al. [28] (siehe hierzu Kapitel 2.2.2), dass die Ausbildung der Laves-Phase durch die Reduktion von Cr nahezu verhindert werden kann. Ähnlich wie TiN scheint sich die Laves-Phase auch nur in einem mittleren Temperaturbereich von 900 bis 1200 °C auszubilden. Neben den Fremdphasen ist bei langen Auslagerungsdauern (≥ 100 h und ≥ 900 °C) ein Bereich an den Korngrenzen vorhanden, der keine B2-Ausscheidungen zeigt. Wie in Abbildung 45 (b) zu sehen ist, zeichnet sich dieser durch die Matrixzusammensetzung aus. Ein möglicher Grund hierfür könnten die Fremdphasen (TiN und Cr_2Ta) sein, die das lokale, thermodynamische Gleichgewicht verschieben, sodass die Ausbildung der B2-Ausscheidungen nicht länger begünstigt wird. Ein weiterer Grund könnte die verringerte Leerstellendichte sein. Die hohe Leerstellendichte nach der Abschreckung wird während der Wärmebehandlung von der Korngrenze absorbiert und verringert somit die Diffusion im Bereich um die Korngrenze.

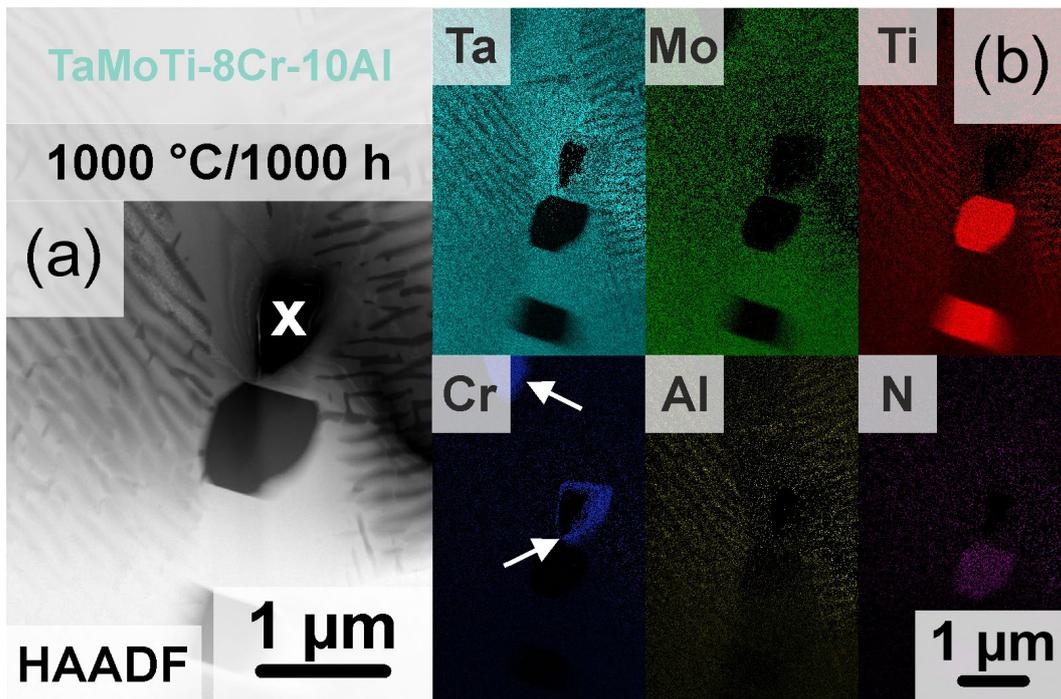


Abbildung 45: TEM-Untersuchungen an 82(TaMoTi)-8Cr-10Al nach der Wärmebehandlung bei 1000 °C für 1000 h. (a) TEM-HAADF einer Korngrenze. Die mit ‚x‘ markierte Stelle ist ein Loch in der TEM-Probe. (b) Elementkarten der gleichen Stelle wie in (a). Die Pfeile markieren Stellen mit erhöhter Cr-Konzentration. Aufnahmen aus Ref. [105].

5.3.5 Mechanische Eigenschaften

Um den Einfluss der Ausscheidungen auf die mechanischen Eigenschaften abzuschätzen, wurden die wärmebehandelten Proben mittels Härteprüfung charakterisiert. Da die Diagonalen der Eindrücke durch die Mikrohärtprüfung im Bereich weniger Mikrometer sind, können Korngrenzen vermieden, aber gleichzeitig eine große Anzahl an Ausscheidungen belastet werden. Die in HV_{0,1} ermittelten Werte wurden anschließend in GPa umgerechnet (siehe Kapitel 3.3.1 bzw. Gleichung (3.4)) und sind in Abbildung 46 aufbereitet. Die Zustände G und H sind als Referenz dargestellt, da in einer Vielzahl von Publikationen Festigkeiten für ähnliche Zustände angegeben werden. In beiden Zuständen sind jedoch die Abkühlraten nicht genau bekannt. Entsprechend ist Zustand A der Ausgangspunkt für die folgende Diskussion. Eine Härte von 5,7 GPa wurde ermittelt, was deutlich unterhalb den in Zustand G und H ermittelten Werten liegt. Das Anlassen der Proben führt zu einem signifikanten Anstieg der Härte, so genügen 0,1 h bei 800 °C aus, um die Härte von 6,3 GPa zu erreichen. Die Härte bei 800 °C steigt bis 10 h kontinuierlich an und erreicht dort ihr Maximum mit μH von $\sim 7,5$ GPa. Dem Maximum folgt ein leichter Rückgang auf $\sim 7,3$ GPa und

anschließend ein Plateau bis 1000 h. Die Härte­werte von 900 °C bewegen sich unterhalb derer von 800 °C – hier steigt die Härte bis 1 h an ($\mu H = 7,2$ GPa). Bei 10 und 100 h wird eine niedrigere Härte von $\mu H = \sim 6,8$ GPa gemessen. Nach 1000 h bei 900 °C sinkt μH auf $\sim 6,5$ GPa. Der Härteverlauf bei 1000 °C zeigt kein klares Maximum auf, direkt nach 0,1 h wird ein Plateau von $\mu H = \sim 6,6$ GPa bis 100 h erreicht. Nach der Wärmebehandlung für 1000 h hat die Legierung mit 6,1 GPa die geringste Härte. Der Härteverlauf aller drei untersuchten Temperaturen kann grob in drei Stadien eingeteilt werden: (i) ein kontinuierlicher Anstieg von μH bis zum Erreichen des Maximums; (ii) Ausbildung eines Härteplateaus, mit μH -Werten unterhalb des Maximums; (iii) Rückgang der μH -Werte bei langer Auslagerung (1000 h, außer bei 800 °C).

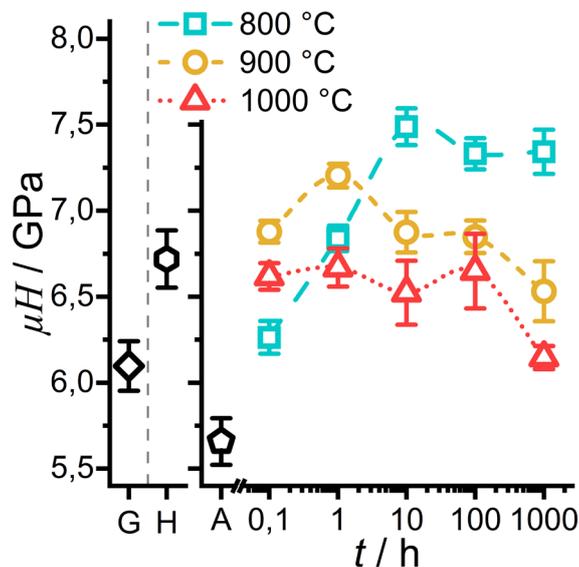


Abbildung 46: Mikrohärte (in GPa, umgerechnet von HV0,1) von 82(TaMoTi)-8Cr-10Al. Daten aus Ref. [105].

5.3.6 Beziehung von Kristallstruktur und Gefüge mit den mechanischen Eigenschaften

Die Bildung der Ausscheidungen durchläuft in den vorliegenden Zuständen die Stadien (i) der Keimbildung (abgeschlossen im Zustand A), (ii) des Wachstums und (iii) der Vergrößerung (siehe hierzu Abbildung 44). Im vorliegenden Fall kommt es zu einer deutlichen Überlagerung von Wachstum und Vergrößerung, und entsprechend ist eine scharfe Trennung nicht möglich. Die für die Ausscheidungsverfestigung relevanten Parameter ändern sich über die Zeit. Für eine korrekte und aussagekräftige Quantifizierung der Härtungsbeiträge durch die Ausscheidungen müssten einige weitere Parameter über der Zeit (d. h. in mehreren Zuständen) analysiert werden. So sind die Gitterfehlpassung, die elastischen Konstanten, der Grad der Ordnung etc., zu nennen. Da zahlreiche Parameter experimentell nur schwierig zugänglich sind, soll im Folgenden eine qualitative Diskussion durchgeführt werden. Durch die Komplexität auf atomarer Ebene von RCCA und im Speziellen der B2-Kristallstruktur mit

unterschiedlichen Ausprägungen der Ordnung [7] wird auf eine Abschätzung der genannten Parameter über Literaturwerte von anderen Systemen verzichtet.

Neben den Verfestigungsmechanismen durch die Ausscheidungen (zusammengefasst in σ_A) müssen weitere Verfestigungsmechanismen in den untersuchten Zuständen berücksichtigt werden [100]: (i) die Mischkristallverfestigung σ_{MK} ; (ii) die Festigkeitserhöhung durch die Versetzungsdichte bzw. Versetzung-Versetzung-Wechselwirkungen (Versetzungshärtung) σ_{VS} ; (iii) der Einfluss der Korngröße auf die Festigkeit (Hall-Petch-Verfestigung) σ_{HP} .

Im Folgenden sollen mögliche Veränderungen der Festigkeit qualitativ diskutiert werden. Die Änderungen der Verfestigungsbeiträge können im einfachsten Fall nach dem linearen Superpositionsprinzip zu einer Gesamtänderung $\Delta\sigma$ zusammengefasst werden:

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_{MK} + \Delta\sigma_{VS} + \Delta\sigma_{HP} + \Delta\sigma_A \quad (5.4)$$

Die Mischkristallverfestigung wird in einfachen Legierungen über den parelastischen sowie den dielastischen Effekt beschrieben ($\sigma_{MK} = \sigma_{par} + \sigma_{die}$), die durch Einbringen von ‚Fremdatomen‘ in eine Matrix verursacht werden [100]. Im Falle von CCA ist diese Beschreibung nicht anwendbar, da die Definition von Matrix- und Fremdatom hier nicht möglich ist [155, 156]. Innerhalb der vergangenen Jahre wurden einige Modelle zur entsprechenden Beschreibung der Verfestigung durch die Variation der Elementkonzentrationen publiziert, siehe hierzu u. a. Ref. [96, 156–160]. Da im vorliegenden Zustand die Zusammensetzung der metallischen Elemente beider Phasen nicht signifikant variiert (siehe hierzu Abbildung 42 (c)), kann dieser Beitrag als konstant angesehen werden. Die O- sowie N-Konzentration ist primär durch die Reinheit der Ausgangselemente, der schmelzmetallurgischen Synthese sowie der Wärmebehandlung bei 1600 °C im fließenden Ar bestimmt. Da eine Vereinzelnung der Proben erst anschließend stattfand, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Verunreinigung in allen Zuständen/Proben auf einem gleichen Niveau bewegt [86, 103, 161]. Zudem wird N in Form von TiN an den Korngrenzen abgebunden (siehe Abbildung 45) und sollte somit einen konstanten Beitrag zur Festigkeit haben (bei Wärmebehandlungen unter 1200 °C). Somit kann die Änderung der Mischkristallverfestigung zwischen den Zuständen als konstant angesehen werden ($\Delta\sigma_{MK} \approx 0$ MPa).

Die Verfestigung durch die Versetzungsdichte $\Delta\sigma_{VS}$ beschreibt die durch die Wechselwirkung von Versetzungen auftretende Veränderung der Festigkeit (z. B. durch Passier- und Schneidvorgänge) [162]. Somit steigt die Festigkeit an, wenn die Versetzungsdichte zunimmt. Die Versetzungsdichte sinkt durch Wärmebehandlungen, weil durch die erhöhte Temperatur Annihilationsvorgänge vermehrt auftreten können. Bestimmte Phasenumwandlungen (u. a. Scherumwandlungen wie die martensitische Umwandlung) können die Versetzungsdichte in Werkstoffen jedoch auch deutlich erhöhen. Da in 82(TaMoTi)-8Cr-10Al nur eine diffusionsgesteuerte Phasenumwandlung auftritt, ist nicht mit einer relevanten Änderung der Versetzungsdichte zu rechnen. Entsprechend kann von einer gleichen Versetzungsdichte in allen Zuständen ausgegangen werden ($\Delta\sigma_{VS} \approx 0$ MPa).

Da eine Transmission von einem Korn in das Nachbarkorn durch die unterschiedliche Orientierung der Körner für Versetzungen in der Regel nicht möglich ist, führt dies zu einem Aufstau der Versetzungen an den Korngrenzen. Durch diesen kann es im angrenzenden Korn zu einer Spannungsüberhöhung kommen, die infolge zur Aktivierung von Versetzungsquellen führt: $\Delta\sigma_{HP} \propto 1/d^{1/2}$ [163, 164]. Bei kleinerer Korngröße können sich weniger Versetzungen aufstauen und die anliegende Spannung muss höher sein, um Versetzungsquellen im Nachbarkorn zu aktivieren. Ein signifikantes Kornwachstum fand während der Wärmebehandlungen auch bei 1000 °C/1000 h nicht statt. Zudem sind die Körner bereits im Zustand G und H im Bereich von 200 bis 1000 μm , weshalb der absolute Beitrag ebenfalls als gering anzusehen ist [165]. Entsprechend kann der Beitrag durch die Korngröße absolut als klein sowie zwischen den Zuständen als konstant angesehen werden ($\Delta\sigma_{HP} \approx 0$ MPa).

Entsprechend bleibt nur der Beitrag der Ausscheidungsverfestigung $\Delta\sigma_A$ zur Erklärung der Änderung der Härte bzw. Festigkeit übrig. Experimentell manifestiert sich dieser Unterschied über die ermittelten Kennwerte bezüglich des Abstands der Ausscheidungen und dem Verhältnis von Matrix zu Ausscheidungen (über f). Im Folgenden wird die Größe der Ausscheidungen (über d_{Mittel}) zur mathematischen Beschreibung der Verfestigung genommen, da die Modelle von ‚kleinen‘ und vereinzelt Ausscheidungen ausgehen. Diese Annahme trifft jedoch bei den länger ausgelagerten Proben nicht mehr zu. Bei dem dann vorliegenden Gefüge ist der Abstand zwischen den Ausscheidungen für die Versetzungsbewegung von Relevanz. Allgemein kann eine Ausscheidungsverfestigung mittels zwei Mechanismen stattfinden: (i) Schneiden und (ii) Umgehen (Orowan-Mechanismus) [166]. Das Schneiden tritt typischerweise dann auf, wenn die Ausscheidungen kohärent sowie klein sind, wobei für einen versetzungsbasierten Schneidprozess die Kohärenz zwingend vorliegen muss. Der Orowan-Mechanismus [167] liegt meistens vor, wenn die Ausscheidungen größer als der kritische Radius (r_{krit}) oder inkohärent sind. In allen Zuständen kann von kohärenten Ausscheidungen ausgegangen werden, da die B2- und A2-Kristallstruktur bis auf die Ordnung gleich sind und der Unterschied im Gitterparameter insignifikant war (z. B. ermittelt über Separation der Reflexe im TEM-SAD in Abbildung 33 (a)). Jedoch kann aufgrund der Änderung der Morphologie sowie der deutlichen Unterschiede in der Zusammensetzung ein (geringer) Anpassungsfehler der Gitterparameter nicht ausgeschlossen werden. Die Ausscheidungen befinden sich in einer Größenordnung (< 100 nm), die im Verhältnis zur Literatur als klein anzusehen ist, weshalb entsprechend in erster Näherung von einem versetzungsbasierten Schneidprozess ausgegangen werden kann (siehe z. B. Ref. [149]). Folgende Verfestigungsmechanismen treten im vorliegenden Fall gleichzeitig auf [100]: (i) dielastische Wechselwirkung, (ii) Kohärenzspannungen sowie (iii) Ordnungsverfestigung.

Die Verfestigung durch die dielastische Wechselwirkung σ_D im Falle von Ausscheidungen zeigt folgenden Zusammenhang [100]:

$$\sigma_D \propto \{(G_{M-A})^{3/2}, G, (f, d_{\text{Mittel}}, 1/b)^{1/2}\} \quad (5.5)$$

wobei $G_{M-A} = (G_A - G_M)/G_M$, mit G_M für das Schubmodul der Matrix und mit G_A für das Schubmodul der Ausscheidung. Zudem ist eine Abhängigkeit vom Burgersvektor b der Matrix gegeben. Der Beitrag der Kohärenz ist über den Unterschied der Gitterkonstanten der Matrix a_M sowie der Ausscheidungen a_A über die Abhängigkeiten gegeben:

$$\sigma_K \propto \Delta|a_{M-A}|^{2/3}, G, (f, d_{\text{Mittel}}, 1/b)^{1/2} \quad (5.6)$$

Hierbei ist $a_{M-A} = (a_A - a_M)/a_M$. Der Beitrag der Ordnung, im Speziellen durch die Antiphasengrenzflächenenergie (APGE), hat folgenden Zusammenhang:

$$\sigma_O \propto \left(\frac{APGE}{Gb}\right)^{3/2}, G, (f, d_{\text{Mittel}}, 1/b)^{1/2}. \quad (5.7)$$

Da sich die chemische Zusammensetzung über die Zeit nicht signifikant ändert, kann die dielastische Wechselwirkung als konstant angenommen werden ($\Delta\sigma_D \approx 0$). Da damit auch eine geringe Änderung der Gitterkonstanten sowie APGE über der Zeit zu erwarten ist, können die Änderungen der Beiträge jeweils für sich genommen als konstant erachtet werden ($\Delta\sigma_K \approx \Delta\sigma_O \approx 0$ MPa). Entsprechend liegt mit zunehmender Zeit primär eine Änderung des Abstands/der Größe sowie der Flächenanteile vor, die den Beitrag der Festigkeit ändern. Da in den Formeln (5.5) bis (5.7) die Größe und Flächenanteile nur als Wurzelfunktion eingehen, der Orowan-Mechanismus aber mit $\sigma_{\text{Orow}} \propto 1/d_{\text{Mittel}}$ skaliert [100], gibt es einen kritischen Radius (r_{krit}), ab dem es energetisch günstiger ist, die Ausscheidungen zu umgehen. Somit kann es sein, dass gerade bei längeren Auslagerungszeiten ($t \geq 10$ h) ein Wechsel von Schneiden zu Umgehen stattfindet. Das Abfallen der Festigkeit bei 1000 h und 900 sowie 1000 °C ist ein Indiz für die Überalterung. In anderen CCA konnte durch Wang et al. [149] gezeigt werden, dass sich der kritische Radius im Bereich von 50 bis 90 nm bewegt (für Al-Ni-Co-Fe-Cr-Legierungen).

Die optimale Kombination für hohe Festigkeit sowie thermische Stabilität bildet sich bei 800 °C aus. Die Ausscheidungsgröße wächst vergleichsweise langsam an und die Härte zeigt ein ausgedehntes Plateau von 10 bis 1000 h, ohne Anzeichen einer Überalterung. Zudem bildet sich bei 800 °C/10 h die maximale Härte (in dem untersuchten Temperatur- und Zeitintervall) aus. Dies wird durch das Härtemaximum bei 900 °C/1 h bestätigt, in dem der Abstand ähnlich zum Zustand bei 800 °C/10 h ist, jedoch der Volumenanteil deutlich geringer. Die Festigkeit von 82(TaMoTi)-8Cr-10Al kann somit primär über den Abstand bzw. Volumenanteil an Ausscheidungen gesteuert werden, wobei eine Wärmebehandlungstemperatur < 900 °C zu bevorzugen ist, um die maximale Härte zu erreichen.

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, im Ta-Mo-Ti-Cr-Al-System optimierte Legierungen für Hochtemperaturanwendungen durch Manipulation der Zusammensetzung und somit der Festkörperphasenumwandlungen zu entwickeln. Ausgangspunkt der Ausarbeitung war hierbei die äquimolare TaMoTiCrAl-Legierung, die in Voruntersuchungen ein sprödes Materialverhalten bei RT zeigte, jedoch bei höheren Temperaturen vielversprechende Oxidationseigenschaften aufwies. Die unzureichenden mechanischen Eigenschaften konnten auf die Kombination von B2 geordneter Matrixphase sowie Ausscheidungen der Cr₂Ta-Laves-Phase an den Korngrenzen zurückgeführt werden.

Ein Schwerpunkt lag auf der Entwicklung geeigneter einphasiger Legierungen, die auch bei Raumtemperatur plastisch verformbar sind. Die Auswertung einer thermodynamischen Datenbank legte nahe, dass sich durch gezielte Variation der Al-Konzentration der Phasenübergang von der ungeordneten Hochtemperaturphase (A2) zur geordneten Tieftemperaturphase (B2) manipulieren lässt. Experimentelle Untersuchungen am einphasigen System (100-x)(MoTiCr)-xAl mit variiertem Al-Konzentration bestätigten die Vorhersagen aus der thermodynamischen Datenbank. So kann in dem System die Kristallstruktur bei RT eingeteilt werden in: einphasig A2 bei $x_{Al} < 10$ At.% sowie einphasig B2 bei $x_{Al} \geq 10$ At.%. Die Ordnung der Kristallstruktur führt zu einer höheren 0,2%-Dehngrenze in quasistatischen Druckversuchen im Vergleich zu den ungeordneten A2-Legierungen. Die B2-Legierungen haben bis 800 °C nahezu keine plastische Verformbarkeit. Zudem tritt nach Erreichen der Streckgrenze eine diskontinuierliche Entfestigung auf. Die diskontinuierliche Verformung kann auf die Wechselwirkung zwischen Versetzungen und den Antiphasengrenzen innerhalb des einphasigen B2-Mischkristalls zurückgeführt werden. Der Übergang zu einem athermischen Festigkeitsplateau ist unabhängig von der Kristallstruktur und konnte im betrachteten Legierungssystem ab 400 °C festgestellt werden.

Mit Hilfe der CALPHAD-Methode wurden im Ta-Mo-Ti-Cr-Al-System Legierungen ermittelt, die ein mehrphasiges Gefüge mit A2- und B2-Kristallstruktur aufweisen. Innerhalb der Auswertung der ermittelten isoplethen Schnitte zeigte sich, dass zur gezielten Manipulation der Ausscheidungsreaktion die Elemente Ti und Al infrage kommen.

Die Vorhersagen zeigten eine Tendenz zu höheren Solvustemperaturen bei einer Erhöhung der Ti-Konzentration. Dies ist im Hinblick auf mögliche Anwendungsszenarien von Vorteil. Die experimentellen Untersuchungen mittels thermischer Analysen sowie Abschreckversuchen zeigten, dass es sich bei der Phasenseparation um eine thermisch aktivierte, diffusionskontrollierte („langsame“) Phasenumwandlung erster Ordnung handelt. Die Solvustemperatur zeigte jedoch einen Trend zu niedrigeren Temperaturen bei höheren Ti-Konzentrationen. Entsprechend wurden die hoch-Ti-haltigen Legierungen nicht weitergehend untersucht.

Zusammenfassung

Aus den experimentellen Ergebnissen der Ti-Variation ließen sich zwei Fragestellungen formulieren, die bei CCA nicht oder nur ansatzweise untersucht wurden: (i) die Abfolge der Phasenumwandlungen (und somit der Aufbau des isoplethalen Schnittes bzw. Phasendiagrammes) und (ii) zu welchem Mechanismus die Phasenseparation zugeordnet werden kann. Diese Fragestellungen wurden an der Al-Variation untersucht, da innerhalb des Gehaltschnittes ein zusätzliches einphasiges B2-Phasenfeld vorhergesagt wurde und somit unterschiedliche Abkühlsequenzen experimentell zugänglich sind.

Auf Basis der thermodynamischen Datenbank waren folgende Abkühlsequenzen im Ta-Mo-Ti-Cr-Al-System möglich: (i) $L \rightarrow L + \alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha + \beta'$, (ii) $L \rightarrow L + \alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha' + \beta$, (iii) $L \rightarrow L + \alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$, (iv) $L \rightarrow L + \alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha' + \beta$ und (v) $L \rightarrow L + \alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha + \beta'$ (wobei der Apostroph die geordnete Phase anzeigt).

Die vorhergesagten Gehaltsschnitte zeigten, dass sich bei niedrigen Al-Gehalten ($x_{Al} < 12.5$ At.%) eine der Sequenzen (i), (ii) oder (iii) ausbilden sollte, während bei höheren Al-Gehalten ($x_{Al} > 12.5$ At.%) entweder Abkühlsequenz (iv) oder (v) auftreten sollte. Anhand von zwei synthetisierten Legierungen – 82(TaMoTi)-8Cr-10Al und 77(TaMoTi)-8Cr-15Al – wurde die Abkühlsequenz mittels thermischer Analysen sowie Abschreckversuchen untersucht. Hierbei konnte durch die Kombination der DSC- sowie TEM-Analysen des Gefüges gezeigt werden, dass für 10 At.% Al die Sequenzen (i) oder (iii) auftreten, sich entsprechend B2-Ausscheidungen aus einer A2-Matrix bilden. Bei 15 At.% Al konnte die Abkühlsequenz (iv) nachgewiesen werden, was A2-Ausscheidungen in einer kontinuierlichen B2-Matrix bei RT zur Folge hat. Neben den Ausscheidungen sind Schleifen im Gefüge vorhanden, wahrscheinlich ehemalige Antiphasengrenzen, die beim Abkühlen mit Ta und Mo angereichert wurden und entsprechend lokal eine A2-Kristallstruktur ausbildeten. Die schwierig zugängliche Hochtemperaturfestkörperphasenumwandlung von $\alpha \rightarrow \alpha'$ (im Fall (iv)/(v)) konnte durch eine systematische Variation der Heizraten in den DSC-Untersuchungen als athermische Phasenumwandlung zweiter Ordnung identifiziert werden. Die zweite Fragestellung nach dem Mechanismus der Phasenseparation zur Unterscheidung von Fall (i) und (iii) wurde durch skalenübergreifende Analysen an der 82(TaMoTi)-8Cr-10Al-Legierung untersucht. Auf der μm -Skala zeigte sich hierbei nach einer Wärmebehandlung von 1200 °C und 0,5 h ein homogener Mischkristall. Auf der nm-Skala konnten B2 geordnete Bereiche mit einer Größe von ~ 2 nm durch TEM-SAD und -DF nachgewiesen werden. Es war des Weiteren möglich, diese Bereiche durch APT-Untersuchungen auch einer chemischen Clusterbildung zuzuordnen. Somit kann die Ausbildung der B2-Ordnung mit einer lokalen Änderung der chemischen Zusammensetzung verknüpft werden. Länger ausgelagerte Proben zeigten ein Wachstum der Ausscheidungen. Ein signifikanter Unterschied in der Schärfe der Grenzflächen sowie der chemischen Zusammensetzung der Ausscheidungen konnte innerhalb des untersuchten Zeit- und Temperaturintervalls nicht festgestellt werden. Die thermische Analyse mittels DSC zeigte ein einzelnes Maximum im dH/dT -Signal, das heizratenabhängig

ist und somit eine diffusionsgesteuerte Umwandlung anzeigt. Durch die TEM-, APT- sowie DSC-Untersuchungen konnte bewiesen werden, dass die Ordnungs- und Ausscheidungsreaktion kongruent stattfinden. Entsprechend kann beim Abkühlen von einer Phasensequenz $\alpha \rightarrow \alpha + \beta'$ (im festen Zustand) ausgegangen werden. Somit ist es möglich, diese Umwandlung der Keimbildung und -wachstum mit scharfen, bewegenden Grenzflächen zuzuordnen.

Das Wachstum der B2-Ausscheidungen bei 900 und 1000 °C folgt der klassischen LSW-Theorie, obwohl es zu einer Änderung des Volumengehalts kommt. Es findet somit bei beiden Temperaturen eine Überlagerung von Wachstum und Vergrößerung statt. Ab 1000 h ist ein Abfall der Härte zu beobachten, was ein Indiz für eine Überalterung ist. Bei 800 °C findet ein langsames Wachstum der Ausscheidungen als bei höheren Temperaturen statt. Somit ist davon auszugehen, dass der Gleichgewichtsvolumenanteil auch nach 1000 h noch nicht erreicht ist. Die Größe sowie der Abstand der Ausscheidungen üben einen signifikanten Einfluss auf die Härte der Legierung aus. Da die chemische Zusammensetzung, die Korngröße und die Versetzungsdichte als konstant angesehen werden können, kann der Härteanstieg ausschließlich auf die Ausscheidungsgröße bzw. den Abstand und den Volumengehalt zurückgeführt werden. Im untersuchten Zeit- und Temperaturfenster bewegt sich die Ausscheidungsgröße im Bereich von 10 bis 100 nm, was insbesondere bei ≤ 800 °C auf gute mechanische Hochtemperatureigenschaften schließen lässt.

Zusammenfassung

7 Literaturverzeichnis

- [1] O. H. DUPARC: *Alfred Wilm and the beginnings of Duralumin*, International Journal of Materials Research 96 (2005), S. 398 – 404.
- [2] T. M. POLLOK UND S. TIN: *Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines: Chemistry, Microstructure, and Properties*, Journal of Propulsion and Power 22 (2006), S. 361 – 374.
- [3] M. HEILMAIER, M. KRÜGER, H. SAAGE, J. RÖSLER, D. MUKHERJI, U. GLATZEL, R. VÖLKL, R. HÜTTNER, G. EGGELER, C. SOMSEN, T. DEPKA, H.-J. CHRIST, B. GORR UND S. BURK: *Metallic materials for structural applications beyond nickel-based superalloys*, JOM 61 (2009), S. 61 – 67.
- [4] S. NAKA UND T. KHAN: *Designing novel multiconstituent intermetallies: Contribution of modern alloy theory in developing engineered materials*, Journal of Phase Equilibria 18 (1997), S. 635 – 649.
- [5] H. CHEN, A. KAUFFMANN, B. GORR, D. SCHLIEPHAKE, C. SEEMÜLLER, J. N. WAGNER, H.-J. CHRIST UND M. HEILMAIER: *Microstructure and mechanical properties at elevated temperatures of a new Al-containing refractory high-entropy alloy Nb-Mo-Cr-Ti-Al*, Journal of Alloys and Compounds 661 (2016), S. 206 – 215.
- [6] H. CHEN, A. KAUFFMANN, S. LAUBE, I.-C. CHOI, R. SCHWAIGER, Y. HUANG, K. LICHTENBERG, F. MÜLLER, B. GORR, H.-J. CHRIST UND M. HEILMAIER: *Contribution of Lattice Distortion to Solid Solution Strengthening in a Series of Refractory High Entropy Alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A 49 (2018), S. 772 – 781.
- [7] H. CHEN, A. KAUFFMANN, S. SEILS, T. BOLL, C. H. LIEBSCHER, I. HARDING, K. S. KUMAR, D. V. SZABÓ, S. SCHLABACH, S. KAUFFMANN-WEISS, F. MÜLLER, B. GORR, H.-J. CHRIST UND M. HEILMAIER: *Crystallographic ordering in a series of Al-containing refractory high entropy alloys Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al*, Acta Materialia 176 (2019), S. 123 – 133.
- [8] J.-W. YEH, S.-K. CHEN, S.-J. LIN, J.-Y. GAN, T.-S. CHIN, T.-T. SHUN, C.-H. TSAU UND S.-Y. CHANG: *Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes*, Advanced Engineering Materials 6 (2004), S. 299 – 303.
- [9] J.-W. YEH, S.-J. LIN, T.-S. CHIN, J.-Y. GAN, S.-K. CHEN, T.-T. SHUN, C.-H. TSAU UND S.-Y. CHOU: *Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements*, Metallurgical and Materials Transactions A 35 (2004), S. 2533 – 2536.
- [10] B. CANTOR, I. T. CHANG, P. KNIGHT UND A. J. VINCENT: *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*, Materials Science and Engineering: A (2004), S. 213 – 218.

Literaturverzeichnis

- [11] D. A. Porter und K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Boca Raton, CRC Press, (2009).
- [12] F. OTTO, Y. YANG, H. BEI UND E. P. GEORGE: *Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys*, *Acta Materialia* 61 (2013), S. 2628 – 2638.
- [13] F. OTTO, A. DLOUHÝ, K. G. PRADEEP, M. KUBĚNOVÁ, D. RAABE, G. EGGELER UND E. P. GEORGE: *Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures*, *Acta Materialia* 112 (2016), S. 40 – 52.
- [14] W. STEURER: *Single-phase high-entropy alloys – A critical update*, *Materials Characterization* 162 (2020), Nr. 110179.
- [15] O. N. SENKOV, J. M. SCOTT, S. V. SENKOVA, D. B. MIRACLE UND C. F. WOODWARD: *Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy*, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011), S. 6043 – 6048.
- [16] O. N. SENKOV, C. WOODWARD UND D. B. MIRACLE: *Microstructure and Properties of Aluminum-Containing Refractory High-Entropy Alloys*, *JOM* 66 (2014), S. 2030 – 2042.
- [17] J. H. PEREPEZKO: *The Hotter the Engine, the Better*, *Science* 326 (2009), S. 1068 – 1069.
- [18] B. GORR, F. MÜLLER, H.-J. CHRIST, H. CHEN, A. KAUFFMANN, R. SCHWEIGER, D. V. SZABÓ UND M. HEILMAIER: *Development of Oxidation Resistant Refractory High Entropy Alloys for High Temperature Applications: Recent Results and Development Strategy in TMS 2018 147th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings*, Cham: Springer, (2018), S. 647 – 659.
- [19] B. GORR, F. MÜLLER, S. SCHELLERT, H.-J. CHRIST, H. CHEN, A. KAUFFMANN UND M. HEILMAIER: *A new strategy to intrinsically protect refractory metal based alloys at ultra high temperatures*, *Corrosion Science* 166 (2020), Nr. 108475.
- [20] B. GORR, S. SCHELLERT, F. MÜLLER, H.-J. CHRIST, A. KAUFFMANN UND M. HEILMAIER: *Current Status of Research on the Oxidation Behavior of Refractory High Entropy Alloys*, *Advanced Engineering Materials* 23 (2021), Nr. 2001047.
- [21] O. N. SENKOV, D. ISHEIM, D. N. SEIDMAN UND A. L. PILCHAK: *Development of a Refractory High Entropy Superalloy*, *entropy* 18 (2016), Nr. 102.
- [22] R. C. REED UND C. RAE: *Physical Metallurgy of the Nickel-Based Superalloys in Physical Metallurgy: Volume II*, 5. Aufl. Amsterdam: Elsevier, (2014), S. 2215 – 2290.
- [23] V. SONI, B. GWALANI, O. N. SENKOV, B. VISWANATHAN, T. ALAM, D. B. MIRACLE UND R. BANERJEE: *Phase stability as a function of temperature in a refractory high-entropy alloy*, *Journal of Materials Research* 33 (2018), S. 3235 – 3246.

- [24] O. N. SENKOV, S. V. SENKOVA, D. M. DIMIDUK, C. WOODWARD UND D. B. MIRACLE: *Oxidation behavior of a refractory NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr alloy*, Journal of Materials Science 47 (2012), S. 6522 – 6534.
- [25] P. S. OCAÑO, S. G. FRIES, I. LOPEZ-GALILEA, R. D. KAMACHALI, J. ROIK UND L. A. JÁCOME: *The AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr refractory high entropy superalloy: Experimental findings and comparison with calculations using the CALPHAD method*, Materials & Design 217 (2022), Nr. 110593.
- [26] Z. T. KLOENNE, K. KADIRVEL, J.-P. COUZINIE, G. B. VISWANATHAN, Y. WANG UND H. L. FRASER: *High temperature phase stability of the compositionally complex alloy AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr*, Applied Physics Letters 119 (2021), Nr. 151903.
- [27] T. E. WHITFIELD, H. J. STONE, C. N. JONES UND N. G. JONES: *Microstructural Degradation of the AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr Refractory Metal High-Entropy Superalloy at Elevated Temperatures*, entropy 23 (2021).
- [28] F. MÜLLER, B. GORR, H.-J. CHRIST, H. CHEN, A. KAUFFMANN, S. LAUBE UND M. HEILMAIER: *Formation of complex intermetallic phases in novel refractory high-entropy alloys NbMoCrTiAl and TaMoCrTiAl: Thermodynamic assessment and experimental validation*, Journal of Alloys and Compounds 842 (2020), Nr. 155726.
- [29] C. ZHANG, F. ZHANG, H. DIAO, M. C. GAO, Z. TANG, J. D. POPLAWSKY UND P. K. LIAW: *Understanding phase stability of Al-Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloys*, Materials & Design 109 (2016), S. 425 – 433.
- [30] C. K. BORG, C. FREY, J. MOH, T. M. POLLOCK, S. GORSSE, D. B. MIRACLE, O. N. SENKOV, B. MEREDIG UND J. E. SAAL: *Expanded dataset of mechanical properties and observed phases of multi-principal element alloys*, Scientific Data 7 (2020), Nr. 430.
- [31] O. N. SENKOV, D. B. MIRACLE UND S. I. RAO: *Correlations to improve room temperature ductility of refractory complex concentrated alloys*, Materials Science & Engineering: A 820 (2021), Nr. 141512.
- [32] O. N. SENKOV, D. B. MIRACLE, K. J. CHAPUT UND J.-P. COUZINIE: *Development and exploration of refractory high entropy alloys — A review*, Journal of Materials Research 33 (2018), S. 3092 – 3128.
- [33] S. LAUBE, H. CHEN, A. KAUFFMANN, S. SCHELLERT, F. MÜLLER, B. GORR, J. MÜLLER, B. BUTZ, H.-J. CHRIST UND M. HEILMAIER: *Controlling crystallographic ordering in Mo–Cr–Ti–Al high entropy alloys to enhance ductility*, Journal of Alloys and Compounds 823 (2020), Nr. 153805.
- [34] S. LAUBE, S. SCHELLERT, A. SRINIVASAN TIRUNILAI, D. SCHLIEPHAKE, B. GORR, H.-J. CHRIST, A. KAUFFMANN UND M. HEILMAIER: *Microstructure tailoring of Al-containing compositionally complex alloys by controlling the sequence of precipitation and ordering*, Acta Materialia 218 (2021), Nr. 117217.

Literaturverzeichnis

- [35] H. Warlimont und W. Martienssen, *Springer Handbook of Materials Data*, 2. Aufl., Cham, Springer, (2018).
- [36] I. BAKER: *A review of the mechanical properties of B2 compounds*, *Materials Science and Engineering: A* 192-193 (1995), S. 1 – 13.
- [37] D. Hull und D. J. Bacon, *Introduction to dislocations*, 5. Aufl., Burlington, Butterworth-Heinemann, (2011).
- [38] C. L. FU: *Origin of ordering in B2-type transition-metal aluminides: Comparative study of the defect properties of PdAl, NiAl, and FeAl*, *Physical review. B* 52 (1995), S. 3151 – 3158.
- [39] C. L. FU UND M. H. YOO: *Deformation behavior of B2 type aluminides: FeAl and NiAl*, *Acta Metallurgica et Materialia* 40 (1992), S. 703 – 711.
- [40] F. STEIN UND A. LEINWEBER: *Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties*, *Journal of Materials Science* 56 (2021), S. 5321 – 5427.
- [41] M. VENKATRAMAN UND J. P. NEUMANN: *The Cr-Ta (Chromium-Tantalum) system*, *Journal of Phase Equilibria* 8 (1987), S. 112 – 116.
- [42] J. L. MURRY: *The Cr-Ti (Chromium-Titanium) System*, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 2 (1981), S. 174 – 181.
- [43] S. SCHELLERT, B. GORR, S. LAUBE, A. KAUFFMANN, M. HEILMAIER UND H. J. CHRIST: *Oxidation mechanism of refractory high entropy alloys Ta-Mo-Cr-Ti-Al with varying Ta content*, *Corrosion Science* 192 (2021), Nr. 109861.
- [44] K. S. KUMAR: *Laves Phase-Based Materials: Microstructure, Deformation Modes and Properties*, *MRS Online Proceedings Library* 460 (1996), S. 677 – 688.
- [45] J. D. LIVINGSTON UND E. L. HALL: *Room-temperature deformation in a Laves phase*, *Journal of Materials Research* 5 (1990), S. 5 – 8.
- [46] A. V. KAZANTZIS, M. AINDOW, I. P. JONES, G. K. TRIANTAFYLIDIS UND J. de HOSSON: *The mechanical properties and the deformation microstructures of the C15 Laves phase Cr₂Nb at high temperatures*, *Acta Materialia* 55 (2007), S. 1873 – 1884.
- [47] P. PAUFLER UND G. E. SCHULZE: *Über einige physikalische Eigenschaften von Laves-Phasen, insbesondere MgZn₂*, *Zeitschrift für Kristallographie* 133 (1971), S. 7 – 17.
- [48] N. Y. YURCHENKO, N. D. STEPANOV, S. V. ZHEREBTSOV, M. A. TIKHONOVSKY UND G. A. SALISHCHEV: *Structure and mechanical properties of B2 ordered refractory AlNbTiVZr_x (x = 0 – 1.5) high-entropy alloys*, *Materials Science and Engineering: A* 704 (2017), S. 82 – 90.
- [49] C. B. Carter und M. G. Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering*, 2. Aufl., New York, Springer, (2013).

- [50] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2. Aufl., New York, John Wiley & Sons, Inc, (1985).
- [51] A.-T. PETIT UND P.-L. DULONG: *Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur*, Annales de Chimie et de Physique 10 (1819), S. 395 – 413.
- [52] G. K. WHITE UND S. J. COLLOCOTT: *Heat Capacity of Reference Materials: Cu and W*, Journal of Physical and Chemical Reference Data 13 (1984), S. 1251 – 1257.
- [53] P. EHRENFEST: *Phasenumwandlungen im ueblichen und erweiterten Sinn, classifiziert nach den entsprechenden Singularitaeten des thermodynamischen Potentials*, Proceedings Koninklijke Akademie van Wetenschappen 36 (1933), S. 153 – 157.
- [54] T. Fließbach, *Statistische Physik: Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV*, 6. Aufl., Berlin, Heidelberg, Springer Spektrum, (2018).
- [55] L. LANDAU: *The Theory of Phase Transitions*, Nature 138 (1936), S. 840 – 841.
- [56] P. Papon, J. Leblond und P. H. Meijer, *The Physics of Phase Transitions*, 1. Aufl., Berlin, Heidelberg, Springer, (2002).
- [57] L. J. SANTODONATO, P. K. LIAW, R. R. UNOCIC, H. BEI UND J. R. MORRIS: *Predictive multiphase evolution in Al-containing high-entropy alloys*, Nature Communications, Nr. 4520.
- [58] F. KÖRMANN, T. KOSTIUCHENKO, A. SHAPEEV UND J. NEUGEBAUER: *B2 ordering in body-centered-cubic AlNbTiV refractory high-entropy alloys*, Physical Review Materials 5 (2021), Nr. 53803.
- [59] R. ROY: *A Syncretist Classification of Phase Transitions in Phase Transitions - 1973: Proceedings of the Conference on Phase Transitions and Their Applications in Materials Science*, University Park Pennsylvania: Pergamon, (1973), S. 13 – 27.
- [60] S. Banerjee und P. Mukhopadhyay, *Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium Alloys*, 1. Aufl., Amsterdam, Elsevier, (2007).
- [61] V. RAGHAVAN UND M. COHEN: *Solid-State Phase Transformations in Changes of State*, Boston: Springer, (1975), S. 67 – 127.
- [62] J. W. CAHN: *On Spinodal Decomposition*, Acta Metallurgica 9 (1961), S. 795 – 801.
- [63] J. W. CAHN: *Spinodal Decomposition: The 1967 Institute of Metals Lecture*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME 242 (1968), S. 166 – 180.
- [64] F. FINDIK: *Improvements in spinodal alloys from past to present*, Materials & Design 42 (2012), S. 131 – 146.
- [65] I. M. LIFSHITZ UND V. V. SLYOZOV: *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 19 (1961), S. 35 – 50.
- [66] C. WAGNER: *Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung)*, Zeitschrift für Elektrochemie 65 (1961), S. 581 – 591.

Literaturverzeichnis

- [67] Y.-J. LIANG, L. WANG, Y. WEN, B. CHENG, Q. WU, T. CAO, Q. XIAO, Y. XUE, G. SHA, Y. WANG, Y. REN, X. LI, L. WANG, F. WANG UND H. CAI: *High-content ductile coherent nanoprecipitates achieve ultrastrong high-entropy alloys*, Nature Communications, Nr. 4063.
- [68] L. J. SANTODONATO, Y. ZHANG, M. FEYGENSON, C. M. PARISH, M. C. GAO, R. J. WEBER, J. C. NEUEFEIND, Z. TANG UND P. K. LIAW: *Deviation from high-entropy configurations in the atomic distributions of a multi-principal-element alloy*, Nature Communications, Nr. 5964.
- [69] L. LI, Z. LI, A. DA KWIATKOWSKI SILVA, Z. PENG, H. ZHAO, B. GAULT UND D. RAABE: *Segregation-driven grain boundary spinodal decomposition as a pathway for phase nucleation in a high-entropy alloy*, Acta Materialia 178 (2019), S. 1 – 9.
- [70] T.-Y. LIU, J. C. HUANG, W.-S. CHUANG, H.-S. CHOU, J.-Y. WEI, C.-Y. CHAO, Y.-C. LIAO UND J. S. JANG: *Spinodal Decomposition and Mechanical Response of a TiZrNbTa High-Entropy Alloy*, Materials, Nr. 3508.
- [71] Z. RAO, B. DUTTA, F. KÖRMANN, W. LU, X. ZHOU, C. LIU, A. K. SILVA, U. WIEDWALD, M. SPASOVA, M. FARLE, D. PONGE, B. GAULT, J. NEUGEBAUER, D. RAABE UND Z. LI: *Beyond Solid Solution High-Entropy Alloys: Tailoring Magnetic Properties via Spinodal Decomposition*, Advanced Functional Materials 31 (2021), Nr. 2007668.
- [72] H. CHEN: *Gefüge und Eigenschaften von äquiatomaren Legierungen aus dem System Ta-Nb-Mo-Cr-Ti-Al* Dissertation, Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffkunde (IAM-WK), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), (2020).
- [73] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, 2. Aufl., Wiesbaden, Vieweg + Teubner, (2009).
- [74] 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), S. 160 – 177.
- [75] W. J. Boettinger, U. R. Kattner, K.-W. Moon und J. H. Perepezko, *NIST Recommended Practice Guide: DTA and Heat-Flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing*, Kidlington, Elsevier, (2006).
- [76] C. RÖHR: *Skript Festkörperchemie*, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Uni Freiburg, (2022).
- [77] J. MAYER, L. A. GIANNUZZI, T. KAMINO UND J. MICHAEL: *TEM Sample Preparation and FIB-Induced Damage*, MRS Bulletin 32 (2007), S. 400 – 407.
- [78] O. C. HELLMAN, J. A. VANDENBROUCKE, J. RÜSING, D. ISHEIM UND D. N. SEIDMAN: *Analysis of Three-dimensional Atom-probe Data by the Proximity Histogram*, Microscopy and Microanalysis 6 (2000), S. 437 – 444.

- [79] E. A. MARQUIS UND J. M. HYDE: *Applications of atom-probe tomography to the characterisation of solute behaviours*, Materials Science and Engineering: R: Reports 69 (2010), S. 37 – 62.
- [80] B. GAULT, A. CHIARAMONTI, O. COJOCARU-MIRÉDIN, P. STENDER, R. DUBOSQ, C. FREYSOLDT, S. K. MAKINENI, T. LI, M. MOODY UND J. M. CAIRNEY: *Atom probe tomography*, Nature Reviews Methods Primers 1 (2021), S. 1 – 30.
- [81] U. R. KATTNER: *The CALPHAD Method and its Role in Material and Process Development*, Tecnologia em metalurgia, materiais e mineracao 13 (2016), S. 3 – 15.
- [82] F. MÜLLER: *Entwicklung und Charakterisierung neuartiger refraktärer Hochentropielegierungen für Hochtemperaturanwendungen: Siegener werkstoffkundliche Berichte* Dissertation, Institut für Werkstofftechnik, Universität Siegen, (2021).
- [83] F. STEIN, M. PALM UND G. SAUTHOFF: *Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability*, Intermetallics 12 (2004), S. 713 – 720.
- [84] P. G. Shewmon, *Diffusion in Solids*, 2. Aufl., Cham, Springer, (2016).
- [85] H. R. OGDEN UND R. I. JAFFEE: *The Effects of Carbon, Oxygen, and Nitrogen on the Mechanical Properties of Titanium and Titanium Alloys*, Battelle Memorial Institute, United States (1955).
- [86] R. L. SMIALEK UND T. E. MITCHELL: *Interstitial solution hardening in tantalum single crystals*, Philosophical Magazine 22 (1970), S. 1105 – 1127.
- [87] D. F. STEIN: *The Effect of Orientation and Impurities on the Mechanical Properties of Molybdenum Single Crystals*, Canadian Journal of Physics 45 (1967), S. 1063 – 1074.
- [88] R. W. BALLUFFI UND L. L. SEIGLE: *Growth of voids in metals during diffusion and creep*, Acta Metallurgica 5 (1957), S. 449 – 454.
- [89] G. W. Höhne, W. F. Hemminger und H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, 2. Aufl., Berlin, Heidelberg, Springer, (2003).
- [90] R. SANTAMARTA, E. CESARI, J. FONT, J. MUNTASELL, J. PONS UND J. DUTKIEWICZ: *Effect of atomic order on the martensitic transformation of Ni-Fe-Ga alloys*, Scripta Materialia 54 (2006), S. 1985 – 1989.
- [91] H. CHEN, persönliche Kommunikation (2022).
- [92] J. ANTONAGLIA, X. XIE, Z. TANG, C.-W. TSAI, J. W. QIAO, Y. ZHANG, M. O. LAKTIONOVA, E. D. TABACHNIKOVA, J. W. YEH, O. N. SENKOV, M. C. GAO, J. T. UHL, P. K. LIAW UND K. A. DAHMEN: *Temperature Effects on Deformation and Serration Behavior of High-Entropy Alloys (HEAs)*, JOM 66 (2014), S. 2002 – 2008.

Literaturverzeichnis

- [93] T. S. RONG: *Serrated yielding in the B2-ordered Nb–15Al–20V alloy*, Intermetallics 11 (2003), S. 151 – 155.
- [94] P. RODRIGUEZ: *Serrated plastic flow*, Bulletin of Materials Science 6 (1984), S. 653 – 663.
- [95] A. PORTEVIN UND F. LE CHATELIER: *Sur un phénomène observé lors de l'essai de traction d'alliages en cours de transformation*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences 176 (1923), S. 507 – 510.
- [96] C. VARVENNE, G. LEYSON, M. GHAZISAEIDI UND W. A. CURTIN: *Solute strengthening in random alloys*, Acta Materialia 124 (2017), S. 660 – 683.
- [97] H. CONRAD: *Thermally activated deformation of metals*, Journal of Metals 16 (1964), S. 582 – 588.
- [98] D. RODNEY UND J. BONNEVILLE: *Dislocations in Physical Metallurgy: Volume II*, 5. Aufl. Amsterdam: Elsevier, (2014), S. 1591 – 1680.
- [99] H. SUZUKI: *Solid Solution Hardening in Body-Centred Cubic Alloys in Dislocations in solids*, 5. Aufl. Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland Publishing Company, (1979), S. 191 – 217.
- [100] A. S. Argon, *Strengthening Mechanisms in Crystal Plasticity*, New York, Oxford University Press Inc, (2007).
- [101] B. SESTÁK UND A. SEEGER: *Gleitung und Verfestigung in kubisch-raumzentrierten Metallen und Legierungen (I)*, Zeitschrift für Metallkunde 69 (1978), S. 195 – 202.
- [102] B. SESTÁK UND A. SEEGER: *Gleitung und Verfestigung in kubisch-raumzentrierten Metallen und Legierungen (II)*, Zeitschrift für Metallkunde 69 (1978), S. 355 – 363.
- [103] B. SESTÁK UND A. SEEGER: *Gleitung und Verfestigung in kubisch-raumzentrierten Metallen und Legierungen (III)*, Zeitschrift für Metallkunde 69 (1978), S. 425 – 432.
- [104] O. N. SENKOV, S. GORSSE UND D. B. MIRACLE: *High temperature strength of refractory complex concentrated alloys*, Acta Materialia 175 (2019), S. 394 – 405.
- [105] S. LAUBE, A. KAUFFMANN, S. SCHELLERT, S. SEILS, A. S. TIRUNILAI, C. GREINER, Y. M. EGGELER, B. GORR, H.-J. CHRIST UND M. HEILMAIER: *Formation and thermal stability of two-phase microstructures in Al-containing refractory compositionally complex alloys*, Science and Technology of Advanced Materials 23 (2022), 692-706.
- [106] S. SCHELLERT, B. GORR, H.-J. CHRIST, C. PRITZEL, S. LAUBE, A. KAUFFMANN UND M. HEILMAIER: *The Effect of Al on the Formation of a CrTaO₄ Layer in Refractory High Entropy Alloys Ta-Mo-Cr-Ti-xAl*, Oxidation of Metals 96 (2021), S. 333 – 345.
- [107] B. GORR, F. MÜLLER, M. AZIM, H.-J. CHRIST, T. MÜLLER, H. CHEN, A. KAUFFMANN UND M. HEILMAIER: *High-Temperature Oxidation Behavior of Refractory High-Entropy Alloys: Effect of Alloy Composition*, Oxidation of Metals 88 (2017), S. 339 – 349.

- [108] F. MÜLLER, B. GORR, H.-J. CHRIST, H. CHEN, A. KAUFFMANN UND M. HEILMAIER: *Effect of microalloying with silicon on high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloy Ta-Mo-Cr-Ti-Al*, Materials at High Temperatures 35 (2018), S. 168 – 176.
- [109] F. MÜLLER, B. GORR, H.-J. CHRIST, J. MÜLLER, B. BUTZ, H. CHEN, A. KAUFFMANN UND M. HEILMAIER: *On the oxidation mechanism of refractory high entropy alloys*, Corrosion Science 159 (2019), Nr. 108161.
- [110] M. PALUMBO, D. BALDISSIN, L. BATTEZZATI, O. TASSA, R. WUNDERLICH, H. J. FECHT, R. BROOKS UND K. MILLS: *Thermodynamic Properties of CMSX-4 Superalloy: Results from the ThermoLab Project*, Materials Science Forum 508 (2006), S. 591 – 596.
- [111] D. B. MIRACLE, J. MILLER, O. N. SENKOV, C. WOODWARD, M. UCHIC UND J. TILEY: *Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications*, entropy 16 (2014), S. 494 – 525.
- [112] D. B. MIRACLE UND O. N. SENKOV: *A critical review of high entropy alloys and related concepts*, Acta Materialia 122 (2017), S. 448 – 511.
- [113] D. B. MIRACLE, M.-H. TSAI, O. N. SENKOV, V. SONI UND R. BANERJEE: *Refractory high entropy superalloys (RSAs)*, Scripta Materialia 187 (2020), S. 445 – 452.
- [114] O. N. SENKOV, S. V. SENKOVA UND C. WOODWARD: *Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys*, Acta Materialia 68 (2014), S. 214 – 228.
- [115] D. SCHLIEPHAKE, A. E. MEDVEDEV, M. K. IMRAN, S. OBERT, D. FABIJANIC, M. HEILMAIER, A. MOLOTNIKOV UND X. WU: *Precipitation behaviour and mechanical properties of a novel Al_{0.5}MoTaTi complex concentrated alloy*, Scripta Materialia 173 (2019), S. 16 – 20.
- [116] N. M. LOHAN, B. PRICOP, L. BURLACU UND L.-G. BUJOREANU: *Using DSC for the detection of diffusion-controlled phenomena in Cu-based shape memory alloys*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 131 (2018), S. 215 – 224.
- [117] W. A. SOFFA UND D. E. LAUGHLIN: *Decomposition and ordering processes involving thermodynamically first-order order → disorder transformations*, Acta Metallurgica 37 (1989), S. 3019 – 3028.
- [118] J. C. SPENCE UND J. TAFTØ: *ALCHEMI: a new technique for locating atoms in small crystals*, Journal of Microscopy 130 (1983), S. 147 – 154.
- [119] N. JIANG: *How accurate is ALCHEMI for ordering measurements?*, Microscopy and Microanalysis 7 (2001), S. 338 – 339.
- [120] A. FANTIN, G. O. LEPORE, A. M. MANZONI, S. KASATIKOV, T. SCHERB, T. HUTHWELKER, F. D'ACAPITO UND G. SCHUMACHER: *Short-range chemical order and local lattice distortion in a compositionally complex alloy*, Acta Materialia 193 (2020), S. 329 – 337.

Literaturverzeichnis

- [121] V. SONI, B. GWALANI, T. ALAM, S. DASARI, Y. ZHENG, O. N. SENKOV, D. MIRACLE UND R. BANERJEE: *Phase inversion in a two-phase, BCC+B2, refractory high entropy alloy*, Acta Materialia 185 (2020), S. 89 – 97.
- [122] D. B. MIRACLE: *The physical and mechanical properties of NiAl*, Acta Metallurgica et Materialia 41 (1993), S. 649 – 684.
- [123] K. DAS UND S. DAS: *Order-disorder transformation of the body centered cubic phase in the Ti-Al-X (X = Ta, Nb, or Mo) system*, Journal of Materials Science 38 (2003), S. 3995 – 4002.
- [124] Y. G. LI, P. A. BLENKINSOP, M. H. LORETTO UND N. A. WALKER: *Effect of aluminium ordering of highly stabilised β -Ti-V-Cr alloys*, Materials Science and Technology 14 (1998), S. 732 – 737.
- [125] M. HILLERT: *A solid-solution model for inhomogeneous systems*, Acta Metallurgica 9 (1961), S. 525 – 535.
- [126] J. E. HILLIARD, *Phase Transformations*, Metals Park, American Society of Metals, (1970).
- [127] A. SHARIQ, S. MUTAS, K. WEDDERHOFF, C. KLEIN, H. HORTENBACH, S. TEICHERT, P. KÜCHER UND S. S. GERSTL: *Investigations of field-evaporated end forms in voltage- and laser-pulsed atom probe tomography*, Ultramicroscopy, S. 472 – 479.
- [128] J. TAKAHASHI, K. KAWAKAMI UND D. RAABE: *Comparison of the quantitative analysis performance between pulsed voltage atom probe and pulsed laser atom probe*, Ultramicroscopy, S. 105 – 110.
- [129] K. PEARSON: *On the theory of contingency and its relation to association and normal correlation in Drapers Company Research Memoirs*, London: Dulau and Co, (1904), S. 1 – 35.
- [130] M. P. MOODY, L. T. STEPHENSON, A. V. CEGUERRA UND S. P. RINGER: *Quantitative binomial distribution analyses of nanoscale like-solute atom clustering and segregation in atom probe tomography data*, Microscopy Research & Technique 71 (2008), S. 542 – 550.
- [131] M. J. YAO, K. G. PRADEEP, C. C. TASAN UND D. RAABE: *A novel, single phase, non-equiatomic FeMnNiCoCr high-entropy alloy with exceptional phase stability and tensile ductility*, Scripta Materialia 72-73 (2014), S. 5 – 8.
- [132] Y. DENG, C. C. TASAN, K. G. PRADEEP, H. SPRINGER, A. KOSTKA UND D. RAABE: *Design of a twinning-induced plasticity high entropy alloy*, Acta Materialia 94 (2015), S. 124 – 133.
- [133] C. LEE, G. SONG, M. C. GAO, R. FENG, P. CHEN, J. BRECHTL, Y. CHEN, K. AN, W. GUO, J. D. POPLAWSKY, S. LI, A. T. SAMAEI, W. CHEN, A. HU, H. CHOO UND P. K. LIAW: *Lattice distortion in a strong and ductile refractory high-entropy alloy*, Acta Materialia 160 (2018), S. 158 – 172.

- [134] K. G. PRADEEP, C. C. TASAN, M. J. YAO, Y. DENG, H. SPRINGER UND D. RAABE: *Non-equiatomically high entropy alloys: Approach towards rapid alloy screening and property-oriented design*, Materials Science and Engineering: A 648 (2015), S. 183 – 192.
- [135] F. THIEL, D. GEISSLER, K. NIELSCH, A. KAUFFMANN, S. SEILS, M. HEILMAIER, D. UTT, K. ALBE, M. MOTYLENKO, D. RAFAJA UND J. FREUDENBERGER: *Origins of strength and plasticity in the precious metal based high-entropy alloy AuCuNiPdPt*, Acta Materialia 185 (2020), S. 400 – 411.
- [136] V. SONI, O. N. SENKOV, J.-P. COUZINIE, Y. ZHENG, B. GWALANI UND R. BANERJEE: *Phase stability and microstructure evolution in a ductile refractory high entropy alloy Al₁₀Nb₁₅Ta₅Ti₃₀Zr₄₀*, Materialia 9 (2020), Nr. 100569.
- [137] S. DASARI, V. SONI, A. SHARMA, O. N. SENKOV, D. B. MIRACLE, H. L. FRASER, Y. WANG UND R. BANERJEE: *Concomitant Clustering and Ordering Leading to B2 + BCC Microstructures in Refractory High Entropy Alloys*, Transactions of the Indian Institute of Metals 75 (2022), S. 907 – 916.
- [138] N. YURCHENKO, E. PANINA, A. TOJIBAEV, S. ZHEREBTSOV UND N. STEPANOV: *Overcoming the strength-ductility trade-off in refractory medium-entropy alloys via controlled B2 ordering*, Materials Research Letters 10 (2022), S. 813 – 823.
- [139] D. QIAO, H. LIANG, S. WU, J. HE, Z. CAO, Y. LU UND T. LI: *The mechanical and oxidation properties of novel B2-ordered Ti₂ZrHf_{0.5}VNb_{0.5}Al_x refractory high-entropy alloys*, Materials Characterization 178 (2021), Nr. 111287.
- [140] B. GAULT, M. P. MOODY, F. de GEUSER, A. LA FONTAINE, L. T. STEPHENSON, D. HALEY UND S. P. RINGER: *Spatial resolution in atom probe tomography*, Microscopy and Microanalysis 16 (2010), S. 99 – 110.
- [141] F. DE GEUSER UND B. GAULT: *Metrology of small particles and solute clusters by atom probe tomography*, Acta Materialia 188 (2020), S. 406 – 415.
- [142] X. P. TAN, D. MANGELINCK, C. PERRIN-PELLEGRINO, L. ROUGIER, C.-A. GANDIN, A. JACOT, D. PONSEN UND V. JAQUET: *Spinodal Decomposition Mechanism of γ' Precipitation in a Single Crystal Ni-Based Superalloy*, Metallurgical and Materials Transactions A 45 (2014), S. 4725 – 4730.
- [143] Y. TANG, W. GOTO, S. HIROSAWA, Z. HORITA, S. LEE, K. MATSUDA UND D. TERADA: *Concurrent strengthening of ultrafine-grained age-hardenable Al-Mg alloy by means of high-pressure torsion and spinodal decomposition*, Acta Materialia 131 (2017), S. 57 – 64.
- [144] B. CAO, T. YANG, W. LIU UND C. T. LIU: *Precipitation-hardened high-entropy alloys for high-temperature applications: A critical review*, MRS Bulletin 44 (2019), S. 854 – 859.
- [145] N. YURCHENKO, N. STEPANOV UND G. SALISHCHEV: *Laves-phase formation criterion for high-entropy alloys*, Materials Science and Technology 33 (2017), S. 17 – 22.

- [146] A. BALDAN: *Review Progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys Part I: Ostwald ripening theories*, Journal of Materials Science 37 (2002), S. 2171 – 2202.
- [147] M. HEILMAIER, U. LEETZ UND B. REPPICH: *Order strengthening in the cast nickel-based superalloy IN 100 at room temperature*, Materials Science and Engineering: A 319-321 (2001), S. 375 – 378.
- [148] L. Ratke und P. W. Voorhees, *Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing*, 1. Aufl., Berlin, London, Springer, (2002).
- [149] Q. WANG, Z. LI, S. PANG, X. LI, C. DONG UND P. K. LIAW: *Coherent Precipitation and Strengthening in Compositionally Complex Alloys: A Review*, entropy, Nr. 878.
- [150] W. C. JOHNSON UND P. W. VOORHEES: *Elastically-Induced Precipitate Shape Transitions in Coherent Solids*, Solid State Phenomena 23-24 (1992), S. 87 – 103.
- [151] A. G. KHACHATURYAN, S. V. SEMENOVSKAYA UND J. W. MORRIS: *Theoretical analysis of strain-induced shape changes in cubic precipitates during coarsening*, Acta Metallurgica 36 (1988), S. 1563 – 1572.
- [152] P. W. VOORHEES, G. B. MCFADDEN UND W. C. JOHNSON: *On the morphological development of second-phase particles in elastically-stressed solids*, Acta Metallurgica et Materialia 40 (1992), S. 2979 – 2992.
- [153] M. E. THOMPSON, C. S. SU UND P. W. VOORHEES: *The equilibrium shape of a misfitting precipitate*, Acta Metallurgica et Materialia 42 (1994), S. 2107 – 2122.
- [154] H. A. WRIEDT UND J. L. MURRAY: *The N-Ti (Nitrogen-Titanium) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 8 (1987), S. 378 – 388.
- [155] W. A. CURTIN, S. I. RAO UND C. WOODWARD: *Progress and challenges in the theory and modeling of complex concentrated alloys*, MRS Bulletin 47 (2022), S. 151 – 157.
- [156] F. MARESCA UND W. A. CURTIN: *Theory of screw dislocation strengthening in random BCC alloys from dilute to “High-Entropy” alloys*, Acta Materialia 182 (2020), S. 144 – 162.
- [157] C. LEE, F. MARESCA, R. FENG, Y. CHOU, T. UNGAR, M. WIDOM, K. AN, J. D. POPLAWSKY, Y.-C. CHOU, P. K. LIAW UND W. A. CURTIN: *Strength can be controlled by edge dislocations in refractory high-entropy alloys*, Nature Communications 12 (2021), Nr. 5474.
- [158] C. VARVENNE, A. LUQUE UND W. A. CURTIN: *Theory of strengthening in fcc high entropy alloys*, Acta Materialia 118 (2016), S. 164 – 176.
- [159] N. L. OKAMOTO, K. YUGE, K. TANAKA, H. INUI UND E. P. GEORGE: *Atomic displacement in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy – A scaling factor to predict solid solution strengthening*, AIP Advances 6 (2016), Nr. 125008.
- [160] I. TODA-CARABALLO UND P. E. RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO: *Modelling solid solution hardening in high entropy alloys*, Acta Materialia 85 (2015), S. 14 – 23.

- [161] S. I. RAO, C. WOODWARD, B. AKDIM UND O. N. SENKOV: *A model for interstitial solid solution strengthening of body centered cubic metals*, Materialia 9 (2020), Nr. 100611.
- [162] J. RÖSLER, H. HARDERS UND M. BÄKER: *Mechanisches Verhalten der Metalle* in *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*, Wiesbaden: Springer Vieweg, (2016), S. 167 – 229.
- [163] E. O. HALL: *The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results*, Proceedings of the Physical Society. Section B 64 (1951), S. 747 – 753.
- [164] N. J. PETCH: *The Cleavage Strength of Polycrystals*, Journal of the Iron and Steel Institute 174 (1953), S. 25 – 28.
- [165] Z. C. CORDERO, B. E. KNIGHT UND C. A. SCHUH: *Six decades of the Hall–Petch effect – a survey of grain-size strengthening studies on pure metals*, International Materials Reviews 61 (2016), S. 495 – 512.
- [166] G. Gottstein, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, (2014).
- [167] E. OROWAN: *Zur Kristallplastizität. III: Über den Mechanismus des Gleitvorganges*, Zeitschrift für Physik 89 (1934), S. 634 – 659.

Literaturverzeichnis

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematisches ternäres Phasendiagramm des Systems $X\text{-Al-}Y$, mit $X = \{\text{Ti, Zr und Hf}\}$ sowie $Y = \{\text{V, Nb, Ta, Cr, Mo und W}\}$, nach Ref. [4].	7
Abbildung 2:	Eine Superlegierung mit einem $\gamma - \gamma'$ -Gefüge ist in (a) abgebildet. Abbildung aus Ref. [22], mit freundlicher Genehmigung von Elsevier. Eine Legierung aus dem Nb-Ta-Mo-Ti-Zr-Al-System mit geordneter Matrix (B2, dunkel) und ungeordneten Ausscheidungen (A2, hell) ist in (b) dargestellt. Abbildung aus Ref. [23], mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature.	10
Abbildung 3:	(a) Literaturlauswertung über die Häufigkeit der Anzahl der Phasen in CCA und HEA. (b) Anzahl der in Publikationen am häufigsten vorkommenden Phasen. Daten entnommen aus Ref. [30].	12
Abbildung 4:	Schematische Elementarzellen: (a) A2-Kristallstruktur. Alle Wyckoff-Positionen sind hier äquivalent. (b) B2-Kristallstruktur. Die unterschiedlichen Wyckoff-Positionen, 1a und 1b, sind in Grau- und Blautönen dargestellt.	13
Abbildung 5:	Bruchdehnung A von CCA und HEA nach der Kristallstruktur aufgeschlüsselt, ermittelt unter quasistatischer Belastung, über die Testtemperatur aufgetragen. Daten entnommen aus Ref. [30].	14
Abbildung 6:	0,2%-Dehngrenze $\sigma_{0,2}$ über die Temperatur aufgetragen, ermittelt durch quasistatische Versuche. Legierungen mit A2 als primäre Kristallstruktur in Schwarz, mit B2 als primäre Kristallstruktur in Rot. Daten entnommen aus Ref. [30].	15
Abbildung 7:	Ausprägung der Laves-Phase in der äquimolaren TaMoTiCrAl-Legierung nach (a) der Homogenisierung bei 1400 °C/20 h mit Ofenabkühlung; weiteren Wärmebehandlungen von (b) 700 °C/800 h; (c) 800 °C/300 h und (d) 1000 °C/100 h. Rasterelektronische Aufnahme mit überlagertem Element- und Orientierungskontrast, entnommen aus Ref. [28].	16
Abbildung 8:	Anteil der Laves-Phase in: (a) TaMoTi- x Cr-Al, Vorhersage des stoffmengenbezogenen Phasenanteils auf Basis einer thermodynamischen Datenbank bei Temperaturen von 550 bis 700 °C (siehe Kapitel 3.4, jeweils der maximale Phasenanteil im Temperaturintervall angegeben), angelehnt an Ref. [28]. (b) x Ta-MoTiCrAl, volumetrischer Phasenanteil experimentell ermittelt an homogenisierten Proben. Daten entnommen aus Ref. [43].	17

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 9: Die 0,2%-Dehngrenze in (a) und die Bruchdehnung A in (b) von CCA/HEA nach der Kristallstruktur und dem Vorhandensein einer Laves-Phase aufgeschlüsselt dargestellt. Daten wurden aus Ref. [30] entnommen und mit Daten aus Ref. [48] erweitert.	18
Abbildung 10: C_p und C_v von Cu über die Temperatur aufgetragen. Gestrichelte Linie markiert den Wert $C \approx 3R$. Werte aus Ref. [52].	21
Abbildung 11: Schematische Darstellung der relevanten thermodynamischen Größen von Phasenumwandlungen nach der Ehrenfest-Klassifikation, angelehnt an Ref. [54]; zudem ist der Ordnungsparameter Q über den Quotienten T/T_k dargestellt. Phasenumwandlungen sind klassifiziert nach (a) erster Ordnung und (b) zweiter Ordnung.	22
Abbildung 12: Die Abhängigkeit der Freien Enthalpie $G(T, Q)$ von dem Ordnungsparameter Q für verschiedene Temperaturen schematisch dargestellt. In (a) und (b) für einen Phasenübergang erster Ordnung und in (c) für einen Phasenübergang zweiter Ordnung. Abbildungen nach Ref. [50, 56].	24
Abbildung 13: Synkretische Klassifizierung von Phasenumwandlungen, nach Ref. [59, 60].	26
Abbildung 14: (a) Schematisches binäres Phasendiagramm mit den Komponenten A und B. Bei tieferen Temperaturen tritt eine Mischungslücke auf. (b) G_{xB} -Kurve über der Zusammensetzung x_B bei der Temperatur T_1 aus (a). Abbildungen nach Ref. [60].	27
Abbildung 15: Zeitverlauf der Konzentrationsentwicklung der Phasenumwandlung bei konstanter Temperatur. In (a) ist der Verlauf für Keimbildung und Keimwachstum dargestellt; in (b) für die spinodale Entmischung. Der Zeitverlauf ist $t_1 < t_2 \ll t_3$. Für die Wellenlänge λ der Entmischung gilt $\lambda_1 < \lambda_2$. Abbildungen nach Ref. [60, 63].	29
Abbildung 16: Schematische Darstellung des Messsignals ΔT von thermischen Analysen verschiedener binärer Phasendiagramme. Oben sind drei verschiedene Phasendiagramme dargestellt, wobei α der Mischkristall der Komponenten A und B ist, und L die Schmelze. Mit ϑ_0 ist die Temperatur markiert, ab der das Messsignal von der Basislinie abweicht. Relevante Stellen für die Auswertung sind mit Kreisen markiert und T ist die Heizrate. Abbildungen nach Ref. [76].	36

- Abbildung 17: (a) Temperaturabhängige stoffmengenbezogene Phasenverteilung in MoTiCrAl (im thermodynamischen Gleichgewicht). Daten entnommen aus Ref. [7]. ϑ_{B2} markiert den vorhergesagten Übergang von A2 zu B2. (b) Isoplethaler Schnitt von MoTiCr-xAl (mit $x_{Al} = 0$ bis 25 At.%). Vertikale Linien heben die experimentell untersuchten Legierungen vor. Für die Legierungen unter 10 At.% Al ist die B2-Phase im Temperaturbereich der Berechnungen nicht vorhanden. Daten aus Ref. [7, 33]. 42
- Abbildung 18: REM-BSE-Aufnahmen der Legierungen: (a) 85(MoTiCr)-15Al; (b) 90(MoTiCr)-10Al; (c) 95(MoTiCr)-5Al; (d) 97(MoTiCr)-3Al. Alle Aufnahmen sind mit der gleichen Vergrößerung abgebildet [33]. 44
- Abbildung 19: (a) Diffraktogramme von $(100-x)(\text{MoCrTi})-x\text{Al}$. Die Position von A2-Fundamentalreflexen sowie B2-Überstruktureflexen sind mit geschlossenen sowie offenen Quadraten gekennzeichnet. Offene Dreiecke kennzeichnen die Position von $K\beta$ -Bragg-Reflexen. TEM-SAD-Aufnahmen mit indizierten Reflexen von: (b) 85(MoTiCr)-15Al; (c) 97(MoTiCr)-3Al. Die Aufnahmen in (b) und (c) sind nahe der 001-Zonenachse aufgenommen. (d) STEM-ADF-Aufnahme von 85(MoTiCr)-15Al, mit einer Kameralänge von 205 nm und 7° aus der 001-Zonenachse gekippt. Einige planare Defekte sind mit Pfeilen hervorgehoben. Daten und Aufnahmen aus Ref. [33]. 46
- Abbildung 20: Die temperaturabhängige Ableitung der Enthalpie H nach der Temperatur T (dH/dT) über der Celsius-Temperatur ϑ ist dargestellt. (a) TaMoTiCrAl (oben) und MoTiCrAl (unten), Daten aus Ref. [7]. (b) 85(MoTiCr)-15Al (oben) und 97(MoTiCr)-3Al (unten) [33]. (c) Auswertung der ϑ_0 -, ϑ_1 - und ϑ_2 -Temperaturen in Abhängigkeit der Zusammensetzung MoTiCr-xAl. Eine Referenzlinie für $C_p = 3R$ nach Ref. [51] ist eingezeichnet. 48
- Abbildung 21: Auswertung der Druckversuche an $(100-x)(\text{MoTiCr})-x\text{Al}$. Es ist die technische Spannung (σ_t) über die technische Dehnung (ϵ_t) von (a) 85(MoTiCr)-15Al und (b) 97(MoTiCr)-3Al aufgetragen. Probenversagen ist mit einem ‚x‘ angedeutet. Pfeile zeigen Proben an, die sich weiter verformen ließen. Einschübe weisen auf Unregelmäßigkeiten im Verformungsverhalten hin. (c) Zusammenstellung der Bruchdehnung A sowie 0,2%-Dehngrenze $\sigma_{p0,2}$. Daten aus Ref. [33]. 50
- Abbildung 22: Festigkeiten von einphasigen RCCA und kommerziellen Hochtemperaturlegierungen (HT-Leg.) bei RT. In Rot sind Legierungen mit B2-Kristallstruktur hervorgeben. Die Legierungen waren in unterschiedlichen Zuständen. Daten entnommen aus Ref. [31, 32] mit Korrekturen aus Ref. [6]. 53

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 23: (a) Masseänderung-Zeit-Diagramm für isotherme Oxidationsversuche an Luft bei 1200 °C. Daten entnommen aus Ref. [43]. (b) Fotografische Aufnahmen von TaMoTiCrAl- und CMSX4-Proben nach Oxidationsversuchen bei unterschiedlichen Temperaturen für 12 h. Entnommen von Ref. [19], mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.56
- Abbildung 24: Schematische isoplethe Schnitte. (a) Ohne Zweiphasenbereich bei niedrigeren Temperaturen. (b) Mit Zweiphasenbereich bei niedrigeren Temperaturen. Abbildung angelehnt an Ref. [4].58
- Abbildung 25: Vorhergesagte isoplethe Schnitte. (a) Variation der Ti-Konzentration in $(82-x)(\text{TaMo})-x\text{Ti}-8\text{Cr}-10\text{Al}$. (b) Variation der Al-Konzentration in $(92-x)(\text{TaMoTi})-8\text{Cr}-x\text{Al}$. Vertikale Linien deuten die untersuchten Legierungen an. Daten aus Ref. [34].59
- Abbildung 26: Die mittels FactSage ermittelte temperaturabhängige stoffmengenbezogene Phasenverteilung von Legierungen aus dem $(82-x)(\text{TaMo})-x\text{Ti}-8\text{Cr}-10\text{Al}$ -System. (a) $82(\text{TaMo})-0\text{Ti}-8\text{Cr}-10\text{Al}$; (b) $72(\text{TaMo})-10\text{Ti}-8\text{Cr}-10\text{Al}$; (c) $42(\text{TaMo})-40\text{Ti}-8\text{Cr}-10\text{Al}$61
- Abbildung 27: Untersuchungen an $42(\text{TaMo})-40\text{Ti}-8\text{Cr}-10\text{Al}$ im homogenisierten Zustand. (a) Diffraktogramm mit zugeordneten Bragg-Reflexen ($A2/B2$, $B2$ und $K\beta$); (b) Übersichtaufnahme mittels REM-BSE; (c) REM-BSE-Aufnahme bei höherer Vergrößerung an einer Korngrenze.63
- Abbildung 28: (a) Ermittelte temperaturabhängige Ableitung der Enthalpie H nach der Temperatur T (dH/dT) über der Celsius-Temperatur ϑ dargestellt für drei Heizraten. Das Sternsymbol (*) markiert ein Messartefakt. (b) Charakteristische Temperaturen über die Heizrate T . Gestrichelte Linien zeigen die Extrapolation nach $T = 0$ K/min an.64
- Abbildung 29: REM-BSE-Aufnahmen von $42(\text{TaMo})-40\text{Ti}-8\text{Cr}-10\text{Al}$ -Proben. (a) Homogenisierter Zustand mit Ofenabkühlung von 100 K/h; Weitere Wärmebehandlungen nach der Homogenisierung mit: (b) 1200 °C/0,5 h ($\vartheta > \vartheta_1$); (c) 800 °C/0,5 h ($\vartheta < \vartheta_1$); (d) 800 °C/100 h ($\vartheta < \vartheta_1$) und anschließender Wasserabschreckung.66
- Abbildung 30: Mittels FactSage ermittelte temperaturabhängige stoffmengenbezogene Phasenanteile von: (a) $82(\text{TaMoTi})-8\text{Cr}-10\text{Al}$ und (b) $77(\text{TaMoTi})-8\text{Cr}-15\text{Al}$. Daten aus Ref. [34].67

- Abbildung 31: REM-BSE-Aufnahmen und die entsprechenden REM-EDX-Elementkarten von 82(TaMoTi)-8Cr-10Al ((a) und (c)) sowie 77(TaMoTi)-8Cr-15Al ((b) und (d)). Im Zustand G in (a) und (b) und im Zustand H in (c) und (d). Elementkarten des gleichen Bildausschnittes wie die BSE-Aufnahme sind in (c) und (d) dargestellt. (a) und (b) sowie (c) und (d) weisen jeweils die gleiche Vergrößerung auf. Aufnahmen aus Ref. [34, 105]...... 71
- Abbildung 32: REM-BSE-Aufnahme im Probenzustand H von: (a) 82(TaMoTi)-8Cr-10Al; (b) 77(TaMoTi)-8Cr-15Al. Die rechte untere Hälfte der Bilder ist mittels eines Segmentierungsalgorithmus eingefärbt, um visuell die Matrix- und Ausscheidungsphase hervorzuheben. Hierbei sind der dunklen Phase ‚warme‘ Töne und der hellen Phase ‚kalte‘ Töne zugeordnet. Benachbarten Pixeln der gleichen Phase wird die gleiche Farbe zugewiesen. Aufnahmen aus Ref. [34]. 72
- Abbildung 33: TEM-SAD-Aufnahmen im Probenzustand H mit indizierten Reflexen von: (a) 82(TaMoTi)-8Cr-10Al; (b) 77(TaMoTi)-8Cr-15Al. Die Aufnahmen sind nahe der [011]-Zonenachse (ZA) aufgenommen. Aufnahmen aus Ref. [34, 105]. 73
- Abbildung 34: STEM-HAADF und -EDX sowie TEM-DF-Aufnahmen im Probenzustand H; HAADF-Aufnahme und Elementkarten von (a) 82(TaMoTi)-8Cr-10Al [34] und (b) 77(TaMoTi)-8Cr-15Al; (c) TEM-DF von 82(TaMoTi)-8Cr-10Al; (d) TEM-DF von 77(TaMoTi)-8Cr-15Al..... 74
- Abbildung 35: Die temperaturabhängige Ableitung der Enthalpie H nach der Temperatur T (dH/dT) über der Celsius-Temperatur ϑ ist in (a) für 82(TaMoTi)-8Cr-10Al und in (b) für 77(TaMoTi)-8Cr-15Al dargestellt. In Abbildung (c) sind für 82(TaMoTi)-8Cr-10Al und in (d) für 77(TaMoTi)-8Cr-15Al die charakteristischen Temperaturen über der Heizrate T zu sehen. Gestrichelte Linien zeigen die lineare Extrapolation nach $T = 0$ K/min an. Daten aus Ref. [34]...... 76
- Abbildung 36: REM-BSE-Aufnahmen nach einer Wärmebehandlung mit anschließender Abschreckung in Wasser; (a) 82(TaMoTi)-8Cr-10Al nach 1000 °C/0,5 h; (b) 77(TaMoTi)-8Cr-15Al nach 1000 °C/0,5 h; (c) 82(TaMoTi)-8Cr-10Al nach 1200 °C/0,5 h; (d) 77(TaMoTi)-8Cr-15Al nach 1200 °C/0,5 h. 1000 °C < ϑ 1 während 1200 °C > ϑ 1 und ϑ 2. Aufnahmen aus Ref. [34]. 77
- Abbildung 37: Schematisches Gefüge von der 82(TaMoTi)-8Cr-10Al-Legierung bei verschiedenen Temperaturen..... 78
- Abbildung 38: Schematisches Gefüge von der 77(TaMoTi)-8Cr-15Al-Legierung bei verschiedenen Temperaturen..... 79

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 39: Untersuchungen an 82(TaMoTi)-8Cr-10Al nach einer Wärmebehandlung von 1200 °C/0,5 h (Zustand ‚A‘). In (a) TEM-DF Aufnahme mit der Objektivblende auf einem 100-Überstrukturreflex und in (b) APT-Spitzen, die durch Spannungspuls-Modus (links) und Laserpuls-Modus (rechts) gemessen wurden. Aufnahmen und Daten aus Ref. [105].80
- Abbildung 40: Auswertung der APT-Messungen von 82(TaMoTi)-8Cr-10Al im Probenzustand A. (a) Häufigkeitsverteilungsanalyse für jedes Element innerhalb einer APT-Spitze. Die Binomialverteilung ist mit einer Linie dargestellt. (b) Gemittelte Elementkonzentrationsprofile über die Grenzfläche Cluster-Matrix. Daten aus Ref. [105].83
- Abbildung 41: REM-BSE-Aufnahmen der Auslagerungsversuche von 82(TaMoTi)-8Cr-10Al mit den folgenden Parametern: (a) 800 °C/0,1 h; (b) 800 °C/1 h; (c) 900 °C/0,1 h; (d) 900 °C/1 h; (e) 1000 °C/0,1 h; (f) 1000 °C/1 h. Aufnahmen aus Ref. [105]. 84
- Abbildung 42: APT-Untersuchungen an 82(TaMoTi)-8Cr-10Al über verschiedene Zeitskalen. In (a) Elementkonzentrationsprofil über die Clustergrenze im Probenzustand A und 1000 °C/0,1 h; (b) Elementkonzentrationsprofil über die Ausscheidungsgrenze nach 1000 °C/10 h und 1000 °C/1000 h; (c) Elementkonzentrationen über der Auslagerungszeit bei 1000 °C. Daten aus Ref. [105]. 86
- Abbildung 43: REM-BSE-Aufnahmen von 82(TaMoTi)-8Cr-10Al nach verschiedenen Wärmebehandlungen: (a) 800 °C/10 h; (b) 800 °C/100 h; (c) 800 °C/1000 h; (d) 900 °C/10 h; (e) 900 °C/100 h; (f) 900 °C/1000 h; (g) 1000 °C/10 h; (h) 1000 °C/100 h; (i) 1000 °C/1000 h. Aufnahmen aus Ref. [105]. 89
- Abbildung 44: Charakterisierung der Ausscheidungsparameter über der Zeit: (a) durchschnittliche Größe der Ausscheidungen (Umrechnung der Fläche in einen äquivalenten Kreisdurchmesser, d_{Mittel}); (b) durchschnittlicher Abstand der Ausscheidungen; (c) Flächenanteil f der Ausscheidungen. Daten aus Ref. [105]. 90
- Abbildung 45: TEM-Untersuchungen an 82(TaMoTi)-8Cr-10Al nach der Wärmebehandlung bei 1000 °C für 1000 h. (a) TEM-HAADF einer Korngrenze. Die mit ‚x‘ markierte Stelle ist ein Loch in der TEM-Probe. (b) Elementkarten der gleichen Stelle wie in (a). Die Pfeile markieren Stellen mit erhöhter Cr-Konzentration. Aufnahmen aus Ref. [105]. 94
- Abbildung 46: Mikrohärtigkeit (in GPa, umgerechnet von HV0,1) von 82(TaMoTi)-8Cr-10Al. Daten aus Ref. [105]. 95

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Phasenübergänge, ihre Ordnungsparameter und Beispiele anhand von experimentell nachgewiesenen Systemen [50].	24
Tabelle 2:	Experimentell bestimmte chemische Zusammensetzung x_i der untersuchten Legierungen mittels standardbezogenen EDX. O- und N-Konzentrationen wurden durch Heißgasextraktion bestimmt und sind in Wt.-ppm angegeben.	43
Tabelle 3:	Experimentell bestimmte chemische Zusammensetzung x_i der untersuchten Legierung mittels standardbezogenem EDX.	61
Tabelle 4:	Standardbezogene EDX- (markiert mit *) und ICP-OES-Messungen (markiert mit †) zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzungen x_i . Die zweite Charge (mit †) von 82(TaMoTi)-8Cr-10Al wurde für die Untersuchung der Phasenumwandlung und die Bestimmung der Härtewerte verwendet. O- und N-Konzentrationen wurden durch Heißgasextraktion bestimmt.	69
Tabelle 5:	Verwendete Abkürzungen für die Wärmebehandlungsschritte der Legierungen aus dem (92-x)(TaMoTi)-8Cr-xAl-System.	69
Tabelle 6:	Korrelationskoeffizient μ_i sowie chemische Zusammensetzung x_i nahe dem Zentrum der Cluster sowie der Mittelwert in der Matrix. Drei APT-Spitzen wurden im Probenzustand A analysiert und rekonstruiert. Als Referenz ist die mittels ICP-OES global gemessene Zusammensetzung der Probe angegeben (vgl. Tabelle 4) [105].	82
Tabelle 7:	Farbcodierung der relevanten Legierungen innerhalb von Kapitel 4.	124
Tabelle 8:	Farbcodierung der relevanten Legierungen innerhalb von Kapitel 5.	124

10 Anhang

Tabelle 7: Farbcodierung der relevanten Legierungen innerhalb von Kapitel 4.

Legierungsbezeichnung (At.%)	R; G; B	HTML-Code
MoTiCrAl	255;0;0	#FF0000
85(MoTiCr)-15Al	217;95;2	#D95F02
90(MoTiCr)-10Al	117;112;179	#7570B3
95(MoTiCr)-5Al	231;41;138	#E7298A
97(MoTiCr)-3Al	102;166;30	#66A61E

Tabelle 8: Farbcodierung der relevanten Legierungen innerhalb von Kapitel 5.

Legierungsbezeichnung (At.%)	R; G; B	HTML-Code
82(TaMoTi)-8Cr-10Al	141;211;199	#8DD3C7
77(TaMoTi)-8Cr-15Al	253;180;98	#FDB462
82(TaMo)-0Ti-8Cr-10Al	190;186;218	#BEBADA
72(TaMo)-10Ti-8Cr-10Al	251;128;114	#FB8072
42(TaMo)-40Ti-8Cr-10Al	128;177;211	#80B1D3

Auswertung der REM-Aufnahmen:

Das Matlab-Skript führt zuerst einen Histogrammausgleich aus, um die unterschiedlichen Aufnahmebedingungen (z. B. Helligkeit und Kontrast) zwischen den Proben möglichst auszugleichen. Anschließend wird durch einen 2D-Gauß-Filter eine Glättung des Bildes durchgeführt, um z. B. Linienversätze durch die Abrasterung mittels des Elektronenstrahls im REM auszugleichen. Das Bild wird auf Basis eines definierten Grenzwertes binarisiert. Über den morphologischen Operationen einer Dilatation mit anschließender Erosion werden kleinere Elemente sowie Lücken entfernt bzw. geschlossen. Objekte kleiner als der eingestellte Schwellwert wurden nicht betrachtet, um z. B. zufällige Anhäufungen von sehr hellen oder dunklen Pixeln („Rauschen“) auszuschließen. Die verbleibenden binären Segmente werden anschließend ausgewertet. Hierbei werden die Flächen (und somit die äquivalenten Radien/Durchmesser) sowie der kürzeste Abstand zum nächsten Objekt erfasst (von Schwerpunkt zu Schwerpunkt unter Abzug der äquivalenten Radien der beiden Objekte).

Publikationen

H. CHEN, A. KAUFFMANN, S. LAUBE, I.-C. CHOI, R. SCHWAIGER, Y. HUANG, K. LICHTENBERG, F. MÜLLER, B. GORR, H.-J. CHRIST und M. HEILMAIER: *Contribution of lattice distortion to solid solution strengthening in a series of refractory high entropy alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A 49 (2018), S. 772 - 781.

S. LAUBE, A. KAUFFMANN, F. RUEBELING, J. FREUDENBERGER, M. HEILMAIER und C. GREINER: *Solid solution strengthening and deformation behavior of single-phase Cu-base alloys under tribological load*, Acta Materialia 185 (2020), S. 300 - 308.

S. LAUBE, H. CHEN, A. KAUFFMANN, S. SCHELLERT, F. MÜLLER, B. GORR, J. MÜLLER, B. BUTZ, H.-J. CHRIST und M. HEILMAIER: *Controlling crystallographic ordering in Mo-Cr-Ti-Al high entropy alloys to enhance ductility*, Journal of Alloys and Compounds 823 (2020), Nr. 153805.

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), Nr. 93901.

F. MÜLLER, B. GORR, H.-J. CHRIST, H. CHEN, A. KAUFFMANN, S. LAUBE und M. HEILMAIER: *Formation of complex intermetallic phases in novel refractory high-entropy alloys NbMoCrTiAl and TaMoCrTiAl: thermodynamic assessment and experimental validation*, Journal of Alloys and Compounds 842 (2020), Nr. 155726.

Z. LIU, P. MESSER-HANNEMANN, S. LAUBE und C. GREINER: *Tribological performance and microstructural evolution of α -brass alloys as a function of zinc concentration*, Friction 8(6) (2020), S. 1117 - 1136.

S. SCHELLERT, B. GORR, H.-J. CHRIST, C. PRITZEL, S. LAUBE, A. KAUFFMANN und M. HEILMAIER: *The effect of Al on the formation of a CrTaO₄ layer in refractory high entropy alloys Ta-Mo-Cr-Ti-xAl*, Oxidation of Metals 96 (2021), S. 333 - 345.

S. LAUBE, S. SCHELLERT, A. S. TIRUNILAI, D. SCHLIEPHAKE, B. GORR, H.-J. CHRIST, A. KAUFFMANN und M. HEILMAIER: *Microstructure tailoring of Al-containing compositionally complex alloys by controlling the sequence of precipitation and ordering*, Acta Materialia 218 (2021), Nr. 117217.

Publikationen

S. SCHELLERT, B. GORR, S. LAUBE, A. KAUFFMANN, M. HEILMAIER und H.-J. CHRIST: *Oxidation mechanism of refractory high entropy alloys Ta-Mo-Cr-Ti-Al with varying Ta content*, Corrosion Science 192 (2021), Nr. 109861.

C. SCHULZ, A. KAUFFMANN, S. LAUBE, M. KELLNER, B. NESTLER und M. HEILMAIER: *Role of orientation relationship for the formation of morphology and preferred orientation in NiAl-(Cr, Mo) during directional solidification*, Acta Materialia 231 (2022), Nr. 117857.

S. LAUBE, A. KAUFFMANN, S. SCHELLERT, S. SEILS, A. S. TIRUNILAI, C. GREINER, Y. M. EGGELER, B. GORR, H.-J. CHRIST und M. HEILMAIER: *Formation and thermal stability of two-phase microstructures in Al-containing refractory compositionally complex alloys*, Science and Technology of Advanced Materials 23 (2022), S. 692 - 706.

Danksagung

Durch die Unterstützung und kollegiale Zusammenarbeit zahlreicher Personen am KIT sowie in meinem persönlichen Umfeld konnte die vorliegende Dissertation entstehen, weshalb ich diesen Personen an dieser Stelle danken möchte.

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, *Prof. Dr. Martin Heilmaier*, der es mir ermöglicht hat, die Promotion am IAM-WK durchzuführen. Seine wissenschaftlichen Ratschläge und Anregungen haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Explizit möchte ich mich auch für die raschen und detaillierten Rückmeldungen und Korrekturvorschläge für Manuskripte, Präsentationen und Abstracts für internationale Konferenzen bedanken.

Außerdem danke ich *Prof. Dr. Hans-Jürgen Christ* herzlichst für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens zu dieser Arbeit.

Dr. Alexander Kauffmann war für das Gelingen dieser Ausarbeitung sowie der Veröffentlichungen von existenzieller Bedeutung. Für seine ausdauernde und lehrreiche Betreuung möchte ich mich herzlichst bei ihm bedanken. Seine direkte Kommunikation sowie die zeitnahen Antworten auf Fragen erleichterten und beschleunigten eine Vielzahl von Projekten.

Meinen Projektpartnern *Prof. Dr. Bronislava Gorr*, *Prof. Dr. Hans-Jürgen Christ* sowie *Steven Schellert* und *Dr. Franz Müller* gilt mein Dank für die zielstrebige und erfolgreiche Zusammenarbeit. Des Weiteren bedanke ich mich bei *Steven Schellert* für die lehrreiche Einführung und die essenziellen Untersuchungen am TEM.

Bei meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen aus der Abteilung ‚*Physikalische Metallkunde*‘ möchte ich mich ebenfalls bedanken, insbesondere bei *Dr. Hans Chen*, der vor mir auf dem gleichen Themenschwerpunkt promoviert hat und mich stets durch seine Leidenschaft bei der Arbeit und sein Fachwissen inspiriert hat. *Dr. Aditya Srinivasan Tirunilai*, meinem langjährigen Bürokollegen, möchte ich für die wissenschaftliche Unterstützung sowie für die vielen unterhaltsamen Gespräche danken, insbesondere für seine stets kritischen Hinweise zu Manuskripten und Abstracts sowie seine Unterstützung bei Experimenten. Bei *Dr. Camelia Schulz* möchte ich mich für die motivierenden und ehrlichen Gespräche sowie die gemeinsame lehrreiche Zeit am DESY bedanken. Herzlichen Dank auch nochmals für das Korrekturlesen meiner Dissertation. Für die Durchführung und detaillierte Auswertung der Experimente an der Atomsonde gilt mein Dank *Dr. Sascha Seils*. Außerdem möchte ich mich bei *Frauke Hinrichs* und *Georg Winkens* für die gemeinsame unterhaltsame Zeit innerhalb sowie außerhalb der

Danksagung

Abteilung sowie für den regen wissenschaftlichen Austausch über allerlei Themen bedanken, und meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen der Abteilung ‚*Physikalische Metallkunde*‘: *Dr. Daniel Schliephake, Marcel Münch, Liu Yang, Dr. Ulla Hauf, Dr. Susanne Obert, Dr. Theresa Hanemann, Ioannis Sprenger, Dr. Florian Gang* und *Dr. Anke Schmitt* sage ich Danke für die experimentelle Unterstützung sowie die hilfreichen wissenschaftliche Gespräche.

Zahlreiche weitere Personen und Institutionen am KIT und insbesondere am IAM-WK haben zum Gelingen der Arbeit beigetragen. So gilt mein Dank den *Technikern*, den *Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt* und den *Mitarbeiterinnen der Metallographie*. Für die herzliche und stets tatkräftige experimentelle Unterstützung möchte ich mich beim gesamten Teilinstitut *IAM-ZM* (ehemals *CMS*) bedanken, insbesondere bei *Prof. Dr. Christian Greiner* für die inspirierenden Gespräche und die unbürokratische experimentelle Unterstützung. Ebenfalls gilt *Ines Blatter* und *Antje Dollmann* ein Dank für die experimentelle Unterstützung am FIB und die vielen interessanten Gespräche am FIB und auf Konferenzen.

Moritz Rosar, Christian Sax, Luis Wengenmayer, Nikita Tschumak, Leon Winheim, Saskia Pasch, Bich-Diep Nguyen, Sebastian Oschmann, Delis Wassilios sowie *Bonita Beichert* danke ich für die gute Zusammenarbeit. Durch ihre gewissenhafte Arbeit in der Synthese sowie Präparation der Proben konnte die Arbeit stets Fortschritte machen.

Bei *Dr. Sandra Kauffmann-Weiß* möchte ich mich für die Durchführung von Beugungsexperimenten bedanken. Des Weiteren gilt ein herzlicher Dank *Dr. Alexandra Jung* vom ITEP für das Einglasen von Proben sowie der Ausbildung in der Kunst des Glasblasens sowie dem *IAM-KWT* und seinen Mitarbeitern für die Bereitstellung der Heißgasextraktionsanlage.

Nicht zuletzt will ich mich bei meiner Familie und Freunden bedanken, die in der Zeit der Promotion stets an mich geglaubt und mich unterstützt haben.