

---

# Oxidationsverhalten und Kriechwiderstand von gerichtet erstarrten eutektischen Legierungen im System NiAl-Cr-Mo

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

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

angenommene

DISSERTATION

von

*Dipl.-Ing. Ioannis Sprenger*

*geb. am 19.10.1984 in Wiesbaden-Dotzheim*

Tag der mündlichen Prüfung: 04.07.2023

Erstgutachter: Prof. Dr. Martin Heilmaier

Zweitgutachter: Prof. Dr. Anton Möslang

---



---

## **Eigenständigkeitserklärung**

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

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

(Ioannis Sprenger)

---



---

## Kurzfassung

Trotz ähnlich hoher Kriechwiderstände im Vergleich zu Nickelbasis-Superlegierungen weisen die hier untersuchten eutektischen Legierungen NiAl-34Cr, NiAl-33,5Cr-0,5Mo, NiAl-31Cr-3Mo und NiAl-9Mo eine um ca. 25 % niedrigere mittlere Dichte von  $6,25 \text{ g/cm}^3$  auf. Diese durch Zonenschmelzen tiegellos gerichtet erstarrten in situ Komposite bestehen aus einer NiAl-Matrix in der die Verstärkungsphase aus Cr, Mo oder (Cr,Mo) in Form von Fasern oder Lamellen eingebettet ist. Durch die Erstarrungsparameter und die Zusammensetzung können die Morphologie, die Durchmesser und die Abstände kontrolliert werden. Die Erstarrungsgeschwindigkeiten lagen für die faserförmigen Morphologien zwischen 20 und 80 mm/h und lieferten mittlere Durchmesser von 670 bis 360 nm mit Abständen von 1150 bis 580 nm und einem Faservolumenanteil von 30 - 40 %. Bei der Legierung NiAl-31Cr-3Mo mit lamellarer Morphologie wurden die beiden Erstarrungsgeschwindigkeiten 40 und 102 mm/h untersucht. Hierbei zeigten sich mittlere Lamellendicken von 600 bis 350 nm und mittlere Abstände von 1650 bis 700 nm bei einem Lamellenvolumengehalt zwischen 40 und 45 %.

Die Untersuchung des mechanischen Hochtemperaturverhaltens zeigte, dass NiAl-33,5Cr-0,5Mo den höchsten Kriechwiderstand aufweist. Der Widerstand der Legierung NiAl-9Mo war etwas geringer. Den niedrigsten lieferte die lamellare Morphologie NiAl-31Cr-3Mo. Hierbei wurde auch der deutliche Einfluss des Winkels zwischen der Wachstumsrichtung und der Belastungsrichtung für  $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $45^\circ$  und  $90^\circ$  untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die minimalen Dehnraten um drei Dekaden niedriger sind (im Vergleich zu  $0^\circ$ ) sofern der Winkel zwischen den beiden Richtungen  $45^\circ$  beträgt. Das Werkstoffverhalten konnte durch eine Betrachtung der Schmidfaktoren erklärt werden.

Die Oxidationsversuche zeigten, dass die chromreichen Legierungen tendenziell höhere Widerstände aufweisen, da dort die Bildung einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - bzw.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Oxidschicht nachgewiesen wurde. Bei 1000 und 1100 °C wies NiAl-33,5Cr-0,5Mo den höchsten Widerstand auf. Bei 900 °C hat NiAl-31Cr-3Mo bessere Werte. Den niedrigsten Oxidationswiderstand zeigte NiAl-9Mo über alle Versuche, was durch die Bildung von volatilen  $\text{MoO}_3$  und großvolumigen Oxidverbindungen zu begründen ist.

---

---

## Abstract

Despite similar creep resistance compared to Nickelbase superalloys, the here investigated eutectic alloys NiAl-34Cr, NiAl-33,5Cr-0,5Mo, NiAl-31Cr-3Mo and NiAl-9Mo possess an approximately 25 % lower average density of 6,25 g/cm<sup>3</sup>. Those by float-zone method directional solidified in-situ composites consist of a NiAl matrix in which the reinforcing phase Cr, Mo or (Cr,Mo) in form of fibers or lamellae is embedded. Through the solidification parameters and the composition the morphology, the diameter and the spacing is controllable. The solidification velocities for the fibrous morphologies were between 20 and 80 mm/h and yielded in average diameters of 670 to 360 nm with a spacing of 1150 to 580 nm and a fiber volume fraction of 30 - 40 %. For the lamellar morphology NiAl-31Cr-3Mo two velocities 40 and 102 mm/h were investigated. Here the average lamellae thickness ranged from 600 to 350 nm and the average spacing was between 1650 and 700 nm with a lamellae volume fraction from 40 to 45 %.

The analysis of the mechanical high temperature behavior showed that NiAl-33,5Cr-0,5Mo possesses the highest creep resistance. The resistance of the alloys NiAl-9Mo was lower. The lowest creep resistance was found for the lamellar morphology NiAl-31Cr-3Mo. Here, the significant influence of the angle between the growth direction and the loading direction was analyzed for 0°, 15°, 45° and 90°. It could be shown that the minimal creep rates are three decades lower (in comparison to 0°) if the angle is 45°. The behavior could be explained by consideration of the Schmid factors.

The oxidation tests showed that chromium-rich alloys possess higher resistance as there the formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide layer was proven. At 1000 and 1100 °C NiAl-33,5Cr-0,5Mo had the highest resistance. At 900 °C NiAl-31Cr-3Mo showed better values. The lowest oxidation resistance was found in NiAl-9Mo in all tests, which could be explained through formation of volatile MoO<sub>3</sub> and large volume oxides.

---

---

# Inhalt

Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen .....	I
1 Einleitung .....	1
2 Kenntnisstand .....	5
2.1 Historische Entwicklung .....	5
2.2 Grundlagen der gerichteten Erstarrung .....	7
2.3 Das System Nickel-Aluminium .....	13
2.4 Das System Ni-Al-Cr .....	17
2.5 Das System Ni-Al-Mo .....	19
2.6 Das System Ni-Al-Cr-Mo .....	21
3 Experimentelles Vorgehen .....	23
3.1 Probenmaterial .....	23
3.2 Legierungsherstellung .....	23
3.3 Synthese von gerichtet erstarrtem Material .....	25
3.4 Methoden der mikrostrukturellen Charakterisierung .....	26
3.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	27
3.6 Röntgendiffraktometrie (XRD) .....	27
3.7 Naßchemische Analyse (ICP-OES) .....	27
3.8 Oxidationsversuche .....	27
3.8.1 Isotherme Versuche .....	28
3.8.2 Zyklische Versuche .....	28
3.9 Mechanisches Werkstoffverhalten .....	28
3.9.1 Druckkriechen .....	28
4 Ergebnisse und Diskussion .....	31
4.1 Mikrostrukturelle Entwicklung bei der gerichteten Erstarrung .....	31
4.1.1 NiAl-34Cr .....	34
4.1.2 NiAl-33,5Cr-0,5Mo .....	38
4.1.3 NiAl-31Cr-3Mo .....	41

---

---

4.1.4	NiAl-9Mo.....	46
4.1.5	Zusammenfassung der mikrostrukturellen Entwicklung.....	48
4.2	Oxidationsverhalten .....	50
4.2.1	Isothermes Oxidationsverhalten .....	55
4.2.2	Zyklisches Oxidationsverhalten.....	59
4.2.3	Versuche bei 900 °C.....	59
4.2.4	Versuche bei 1000 °C.....	66
4.2.5	Versuche bei 1100 °C.....	72
4.2.6	Zusammenfassung des Oxidationsverhaltens .....	80
4.3	Mechanisches Werkstoffverhalten.....	81
4.3.1	Kriechverhalten von NiAl-33,5Cr-0,5Mo.....	84
4.3.2	Kriechverhalten von NiAl-31Cr-3Mo.....	88
4.3.3	Winkelabhängiges Kriechverhalten von NiAl-31Cr-3Mo.....	91
4.3.4	Kriechverhalten von NiAl-9Mo.....	102
4.3.5	Vergleich der Kriecheigenschaften .....	104
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	107
6	Abbildungsverzeichnis .....	111
7	Tabellenverzeichnis .....	117
8	Literaturverzeichnis.....	119
9	Anhang.....	127
9.1	Oxidationskonstanten.....	127
9.2	Vorgehen zur Bestimmung der Schmidfaktoren.....	128
9.3	Schmidfaktoren für die Gleitsysteme.....	130
9.4	Kriechwiderstände aus der Literatur .....	135
	Veröffentlichungen .....	137
	Danksagung .....	138

---



---

## Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

Symbol	Erklärung	Einheit
$A$	Oberfläche	$mm^2$
$A_0$	Ausgangsoberfläche	$mm^2$
$A_f$	Flächenanteil	%
$A_f^{\square\bullet}$	Flächenanteil für quadratische Anordnung mit runden Fasern	%
$A_f^{\square\blacksquare}$	Flächenanteil für quadratische Anordnung mit rechteckigen Fasern	%
$A_f^{\circ\bullet}$	Flächenanteil für hexagonale Anordnung mit runden Fasern	%
$A_f^{\circ\blacksquare}$	Flächenanteil für hexagonale Anordnung mit rechteckigen Fasern	%
$A_f^{\parallel}$	Flächenanteil für die lamellare Morphologie	%
$A^*$	materialabhängige Konstante	1
$a_F$	Faserdurchmesser	$nm$
$a_L$	Lamellendicke	$nm$
$C$	Konzentration	at. %
$C_0$	Ausgangskonzentration	at. %
$C_E$	Eutektische Zusammensetzung	at. %
$D$	Diffusionskoeffizient	$m^2 \cdot s^{-1}$
$D_V$	Diffusionskoeffizient für Volumendiffusion	$m^2 \cdot s^{-1}$
$D_0$	Diffusionskoeffizient in der Schmelze	$m^2 \cdot s^{-1}$
$E$	Elastizitätsmodul	GPa
$\varepsilon$	Dehnung	1
$\varepsilon_{el}$	elastische Dehnung	1
$\varepsilon_{pl}$	plastische Dehnung	1
$\varepsilon_t$	totale Dehnung	1
$\dot{\varepsilon}$	Dehn- bzw. Kriechrate	$s^{-1}$

---

Symbol	Erklärung	Einheit
$\dot{\epsilon}_{\min}$	minimale Dehnrate	$s^{-1}$
$\dot{\epsilon}_{ss}$	stationäre Dehnrate	$s^{-1}$
$G$	Temperaturgradient	$K \cdot mm^{-1}$
$\Delta G$	freie Enthalpie	$J$
$\Delta_{fus}H$	Bildungsenthalpie	$kJ \cdot mol^{-1}$
$\eta$	Effizienz bzw. Wirkungsgrad	%
$k_B$	Boltzmann-Konstante	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
$k_L$	lineare Oxidationskonstante	$mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$
$k_p$	parabolische Oxidationskonstante	$mg^2 \cdot cm^{-4} \cdot h^{-1}$
$\lambda$	Wellenlänge	$nm$
$\lambda_F$	Faserabstand	$nm$
$\lambda_L$	Lamellenabstand	$nm$
$\lambda^*$	Wärmeleitfähigkeit	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
$\Delta m$	Massenänderung	$mg$
$M_{Ox}$	Molare Masse des Oxids	$kg \cdot mol^{-1}$
$M_M$	Molare Masse des Werkstoffs	$kg \cdot mol^{-1}$
$m$	Schmidfaktor	1
$\bar{m}$	Mittlerer Schmidfaktor	1
$n$	Spannungsexponent	1
$Q$	Aktivierungsenergie	$kJ \cdot mol^{-1}$
$R_u$	Universelle Gaskonstante	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$\rho$	Dichte	$g \cdot cm^{-3}$
$\sigma$	mechanische Spannung	$MPa$
$\sigma_{ys}$	Streckgrenze	$MPa$
$t$	Zeit	$s$
$T$	Temperatur	$K$
$\Delta T$	Höhe des Erstarrungsintervalls	$K$
$\Delta T_u$	Unterkühlung der Schmelze	$K$
$T_h$	homologe Temperatur	1

---

Symbol	Erklärung	Einheit
$T_m$	Schmelztemperatur	$K$
$T_s$	Solidustemperatur	$K$
$T_{liq}$	Liquidustemperatur	$K$
$\tau$	Schubspannung	MPa
$v$	Erstarrungsgeschwindigkeit	$mm \cdot h^{-1}$
$[u \ v \ w]$	kristallographische Richtung	1
$\langle u \ v \ w \rangle$	kristallographische äquivalente Richtungen	1
$(h \ k \ l)$	kristallographische Ebene	1
$\{h \ k \ l\}$	kristallographische äquivalente Ebenen	1
$\chi$	Winkel zwischen Wachstums- und Belastungsrichtung	$^\circ$
$\psi$	Rotationswinkel	$^\circ$

---

---

<b>Abkürzung</b>	<b>Erklärung</b>
AC	Gusszustand (engl.: „as-cast“)
ASTM	American Society of the International Association for Testing and Materials
BSE	Rückstreuelektronen (engl.: „backscattered electrons“)
CALPHAD	Methode zur Berechnung von Phasendiagrammen
CC	konventionelles Gießen (engl.: „conventional casting“)
DIN	Deutsche Industrienorm
DS	gerichtet erstarrt (engl.: „directional solidified“)
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: „differential scanning calorimetry“)
EBSD	Elektronenrückstreubeugung (engl.: „electron backscatter diffraction“)
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EDM	Funkenerosion (engl.: „electrical discharge machining“)
FIB	fokussierter Ionenstrahl (engl.: „focused ion beam“)
FIJI	Bildauswertesoftware (engl.: „Fiji Is Just ImageJ“)
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (engl.: „inductively coupled plasma optical emission spectrometry“)
krz	kubisch raumzentriert
kfz	kubisch flächenzentriert
Mk	Mischkristall
ORNL	Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA
PBV	Pilling-Bedworth-Verhältnis
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SC oder SX	Einkristallinen Legierung (engl. „single crystal“)
SL	Superlegierung
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: „X-ray diffraction“)

---

### 1 Einleitung

Der weltweite Bedarf an elektrischer Energie ist über die letzten Jahrzehnte deutlich angestiegen. Insbesondere durch den Trend der Elektromobilität wird dieser Bedarf noch weiter steigen.

Die Erzeugung des aktuellen Energiemixes wird im Wesentlichen aus Kraftwerken realisiert, welche durch Wärme Turbinen mit angeschlossenen Generatoren antreiben. Trotz intensiver Bemühungen, diese durch erneuerbare Energien zu ersetzen, werden Kraftwerke mit stationären Gasturbinen auch über weitere Jahre einen wichtigen Beitrag zur Energieerzeugung leisten. Auch in Zukunft wird Strom in Deutschland laut Angaben der Deutschen Energie-Agentur zu einem signifikanten Anteil in Wärmekraftwerken erzeugt werden [1, 2]. Dies begründet sich durch ihre Verfügbarkeit, Verlässlichkeit und die Fähigkeit schnell auf Energiebedarfsschwankungen zu reagieren.

Ein weiteres sehr wichtiges Einsatzgebiet der Turbinentechnik ist die Luftfahrt, in der sie als Antrieb verwendet wird. Im Zuge der Globalisierung und des weltweiten Wettbewerbs steigt der Bedarf an Transporten. Zur Sicherung der Wettbewerbsfähigkeit müssen die Kosten für den Transport auf vielfältige Weise minimiert werden. Darüber hinaus sprechen auch ökologische Aspekte und eine generelle Schonung der fossilen Ressourcen für die Entwicklung und den Einsatz von leistungsstarken, aber zugleich sparsamen Triebwerken.

In den beiden oben genannten Einsatzgebieten werden die innerhalb der Turbine verwendeten Materialien sowohl hohen Temperaturen als auch hohen mechanischen Lasten, beispielsweise Fliehkräften, ausgesetzt. Eines der höchstbeanspruchten Bauteile in einem Flugzeugtriebwerk ist die Turbinenschaufel, für welche ein großer Teil der Kosten für die Herstellung aufgewendet werden muss. Diese besteht aus einem Konstruktionswerkstoff, welcher die Last trägt und in den meisten Fällen zusätzlich durch eine Wärmedämmschicht aus technischer Keramik geschützt wird [3].

Die Ansprüche an die Materialien sind a) ein höherer thermischer Wirkungsgrad und b) eine höhere spezifische Leistung [4]. Durch die Erhöhung der Betriebstemperaturen lässt sich der Wirkungsgrad verbessern. In erster Linie hat eine höhere Einsatztemperatur die Forderung nach einem ausreichend hohen Kriechwiderstand zur Folge, welcher mit der Forderung nach einem hohen Schmelzpunkt einhergeht. Eine Reduzierung der Dichte verringert das Gewicht der bewegten Massen und das Gesamtgewicht, wodurch die spezifische Leistung optimiert wird. Die Werkstoffeigenschaften sollten darüber hinaus durch gute Oxidations- und Korrosionswiderstände ergänzt werden [4].

Abschließend führen hohe Wärmeleitfähigkeiten des Werkstoffs zu geringeren Temperaturgradienten im Werkstück, so dass die thermisch induzierten Spannungen minimiert werden.

Im Bereich der Hochtemperaturwerkstoffe werden bevorzugt Nickelbasis-Superlegierungen eingesetzt und werden kontinuierlich weiter entwickelt. Neben den Legierungszusammensetzungen wurden und werden auch die Herstellungsverfahren und Produktionsrouten optimiert.

Nickelbasis-Superlegierungen stoßen jedoch mittlerweile bei Einsatztemperaturen von fast 90% ihrer homologen Temperatur ( $T_h = T/T_m$ ) an ihre Grenzen. Dies liegt insbesondere an der Auflösung der verstärkenden  $\gamma'$ -Phase ab 1150 °C und dem damit einhergehenden Verlust des Kriechwiderstandes [4].

Neuartige Legierungen und optimierte Syntheseprozesse führen zu verbesserten Werkstoffen. Die stöchiometrischen intermetallischen Nickel-, Kobalt-, Eisen- und Titanaluminide erfüllen viele der oben genannten und erforderlichen Eigenschaften [5-7]. Hierbei ist die stöchiometrische B2-Phase NiAl ein potentiell Material für den Hochtemperaturbereich. Diese besitzt eine geringere Dichte und einen höheren Schmelzpunkt als aktuelle Nickelbasis-Superlegierungen. Weiterhin zeichnet sie sich durch einen hohen Oxidationswiderstand und eine hohe Wärmeleitfähigkeit aus [5]. Aufgrund dessen findet NiAl aktuell Anwendung als Haftvermittler in Wärmedämmschichten für Turbinenschaufeln [8]. Der Einsatz als Konstruktionswerkstoff wird jedoch durch die niedrige Bruchzähigkeit von ca.  $6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  [9] und den unzureichenden Kriechwiderstand verhindert [10].

Durch die Einbringung einer verstärkenden zweiten Phase in Form von Lamellen oder Fasern wird der Kriechwiderstand signifikant erhöht und die Bruchzähigkeit verbessert [11-16]. Durch Zugabe von Refraktärmetallen wie Chrom, Molybdän und/oder Rhenium zu NiAl bilden sich quasi-binäre eutektische Systeme [17]. Die gerichtete Erstarrung von diesen Legierungen führt beim Prozess zur Ausrichtung und Verteilung der Verstärkungsphase in einer NiAl-Matrix. Im englischsprachigen Raum werden auf diese Weise hergestellte Werkstoffe als „in-situ composites“ bezeichnet aufgrund der Analogie zu klassischen Verbundwerkstoffen. Viele dieser Materialien zeichnen sich durch ihre hohe mikrostrukturelle Stabilität bis nah an den Schmelzpunkt aus [18]. Dadurch spielen Veränderungen in der Mikrostruktur, beispielweise beim Kriechen, eine untergeordnete Rolle.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Herstellung und Charakterisierung von tiegellos gerichtet erstarrtem Material mittels Zonenschmelzen, welches ein etabliertes industrielles Verfahren ist. Der Vorteil hierbei ist, dass Reaktionen mit Tiegelmaterial ausgeschlossen, Verunreinigungen nur im geringen Maß eingebracht werden und zusätzlich

der Werkstoff gereinigt wird. Hierdurch werden die Werkstoffeigenschaften positiv beeinflusst.

Als Legierungssystem wurde NiAl-Cr-Mo ausgewählt, da die Morphologie - faserförmig oder lamellar - über den Anteil an Molybdän kontrollierbar ist. Es wurde eine schmelzmetallurgische Prozessroute verwendet, welche sich aus Konsolidierung durch Lichtbogenschmelzen und anschließender gerichteter Erstarrung mittels Zonenschmelzen zusammensetzt. Besonderes Augenmerk wurde auf den Einfluss der Parameter der gerichteten Erstarrung auf die entstehenden Mikrostrukturen gelegt. Dies wird im Abschnitt 4.1 behandelt.

Im Rahmen der Arbeit wurden die Legierungen NiAl-33,5Cr-0,5Mo (faserförmig) und NiAl-31Cr-3Mo (lamellar) untersucht, da diese vielversprechende Eigenschaften aufweisen. Zusätzlich wurden diese mit den ternären Legierungen NiAl-34Cr und NiAl-9Mo verglichen. Das Oxidationsverhalten wurde sowohl isotherm als auch zyklisch für den Temperaturbereich von 900 bis 1100 °C untersucht und wird im Abschnitt 4.2 diskutiert. Die mechanischen Hochtemperatureigenschaften bzw. die Kriechwiderstände wurden durch Druckkriechversuche bewertet, welche im Abschnitt 4.3 vorgestellt werden.





## 2 Kenntnisstand

Im Folgenden werden die historische Entwicklung sowie der in dieser Arbeit verwendete Prozess der gerichteten Erstarrung beschrieben. Es wird mit der Beschreibung des binären Legierungssystems Ni-Al fortgefahren, welches die matrixbildende Phase NiAl beinhaltet. Anschließend werden die beiden ternären Systeme NiAl-Cr und NiAl-Mo vorgestellt und dann auf das quaternäre System NiAl-Cr-Mo übergeleitet.

### 2.1 Historische Entwicklung

In Abbildung 1 sind verschieden hergestellte Schaufeln ohne Schutzschicht aus einer Nickelbasis-Superlegierung dargestellt. Die Lebensdauer, insbesondere durch Kriechverformung, steigt von der über konventionelles Gießen hergestellten polykristallinen (a) über die gerichtet erstarrte (b) hin zur einkristallinen Schaufel (c) [19], S. 243. Dies wird auch bei der Betrachtung von Abbildung 2 deutlich. Der Grund für den Anstieg der Kriechbeständigkeit liegt in der Mikrostruktur begründet. Die gerichtet erstarrte Schaufel (b) weist neben den länglichen Körnern zusätzlich eine deutlich reduzierte Anzahl an transversalen Korngrenzen auf, welche bei einer Zugkriechbelastung für das Versagen ursächlich sind. Im Idealfall (c), also dem des einkristallinen Bauteils, sind keine Korngrenzen mehr vorhanden und der Kriechwiderstand ist maximal. Somit ist es möglich durch geeignete Wahl des Syntheseprozesses das gleiche Material deutlich zu optimieren.

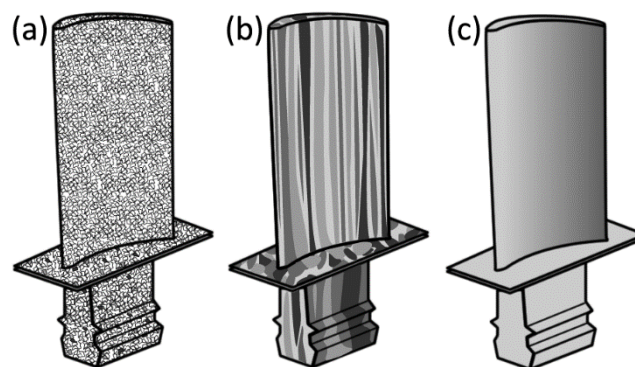


Abbildung 1: Schematische Turbinenschaufeln: polykristallin mittels konventionellem Gießen (a), gerichtet erstarrt (b) und einkristallin (c) hergestellt nach [19], S. 243

Abbildung 2 zeigt die zeitliche Abfolge der Syntheseprozesse und die dadurch erreichte höhere Zeitstandfestigkeit. Zu Beginn, zwischen 1940 und 1960, wurden vor allem

Schmiedeverfahren (engl. wrought) angewandt. Hierbei fand auch ein Wechsel von Eisenbasis- zu Nickelbasislegierungen statt, da mit der Zugabe von Aluminium, Titan, Tantal und Niob zu Nickel die Teilchenhärtung durch  $\gamma'$ -Auscheidungen die Kriechwiderstände deutlich gesteigert werden konnte [20]. Durch Erhöhung des  $\gamma'$ -Anteils und zusätzlich der Steigerung der Mischkristallhärtung von  $\gamma$  durch hinzulegieren von Chrom, Molybdän oder Wolfram führte dazu, dass diese Legierungen nicht mehr schmiedbar waren [20]. Die Gießereitechniken, beispielsweise konventionelles Gießen (engl. conventional casting, CC), folgten den Schmiedeverfahren. Durch Feinguss war es möglich endkonturnahe Geometrien zu fertigen und Legierungen einzusetzen, welche nicht über Schmiedeverfahren herstellbar waren [20]. Dies erhöhte bereits das Einsatzfeld von 800 auf über 950 °C, bei einer Kriech-Standzeit von 1000 h für 137 MPa. Die Gerichtete Erstarrung (engl. directional solidification, DS) führte zu einer weiteren deutlichen Verbesserung des Kriechwiderstandes und ermöglichte Einsatztemperaturen von über 1000 °C. Der Grund hierfür liegt an der Reduzierung der transversalen Korngrenzen, welche mikrostrukturell die schwächsten Stellen sind [20]. Nur durch die Herstellung von einkristallinen (engl. single crystal, SC) Materialien konnte eine weitere Verbesserung erzielt werden. Um die Werkstoffe anwendungsorientiert zu optimieren, wurde die Zusammensetzung der Legierung durch die Zugabe von Ruthenium (vierte Generation) und Rhenium (zweite bis fünfte Generation) verändert, um eine höhere Mischkristallverfestigung zu erreichen [21]. Um die Gießbarkeit zu erhöhen wurde unter anderem Hafnium zugesetzt [22].

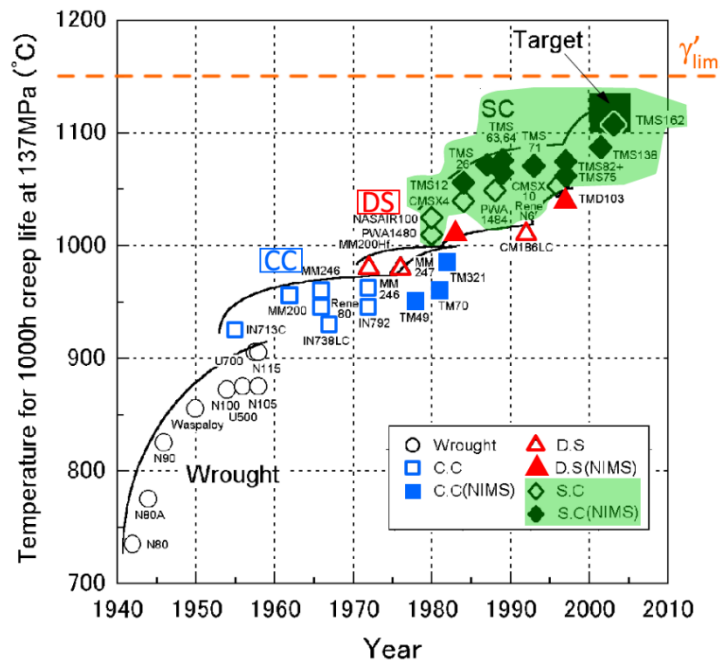


Abbildung 2: Entwicklung von Nickelbasis-Superlegierungen anhand des Parameters 1000 h Zeitstandfestigkeit über die Jahre nach [21]

### 2.2 Grundlagen der gerichteten Erstarrung

Die Anfänge der gerichteten Erstarrung lassen sich in die 1930er Jahre zurückverfolgen. Dort wurde auch erstmals der Begriff „directional solidification“ von G. Batty [23] verwendet. Straumanis und Brakss [24] berichteten im Jahr 1935 über die lamellare Anordnung des Zn-Cd-Eutektikums und der Neigung, eine bevorzugte kristallografische Orientierung aufzuweisen.

Wie im vorangegangenen Abschnitt in Abbildung 2 gezeigt, wurde die gerichtete Erstarrung an Nickelbasis-Superlegierungen ab etwa 1970 eingesetzt, um deren Kriechwiderstand durch gezielte Einstellung des Gefüges zu erhöhen. Der Ansatz basiert darauf, dass viele Werkstoffe beim Kriechen durch Poren- und Rissbildung an den Phasen-/Korngrenzen, welche unter Zug belastet sind, versagen. Somit sind Morphologien mit in Belastungsrichtung gestreckten Kristalliten von Vorteil, da hier der Anteil der transversalen Grenzen reduziert ist, z.B. [20] und [25], S. 402.

Weiterhin sei auf die experimentellen Arbeiten von Liu et al. [26] und Versnyder et al. [27] verwiesen, welche über eine deutliche Zugfestigkeitssteigerung für Cu-7Cr-0,1Ag im Temperaturbereich von 20 bis 600 °C [26] und einen erhöhten Kriechwiderstand am Beispiel der Legierung Mar-M200 bei 982 °C und einer Last von 206 MPa [27] durch gerichtete Erstarrung berichten.

Bei einem konventionellen Gießprozess wird die Schmelze in eine Form gegossen. Die Erstarrung beginnt an den Gefäßwänden und schreitet dann senkrecht dazu zum Zentrum der Form voran, welches somit zuletzt erstarrt. Die Folge ist, wie in Abbildung 3 a dargestellt, die Kornmorphologie über den Querschnitt aufgrund des multidirektionalen Wärmeabflusses von kleinen äquiauxialen über stängelförmige hin zu großen äquiauxialen Körnern variiert. Im Gegenzug dazu und sofern der Wärmefluss durch geeignete Prozessführung kontrollierbar ist, steht die gerichtete Erstarrung in Abbildung 3 b, welche sich dadurch auszeichnet, dass die Wärme nur in einer Richtung, über den Werkstoff selbst, abgeführt wird.

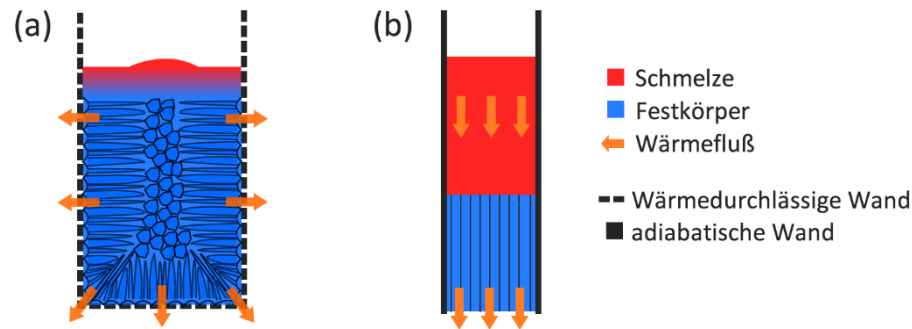


Abbildung 3: Schematische Gegenüberstellung der entstehenden Mikrostrukturen beim Gießen (a) und bei der gerichteten Erstarrung (b)

Die gerichtete Erstarrung von binären bzw. quasibinären eutektischen Legierungen führt mikrostrukturell zu verschiedenen geometrischen Anordnungen der erstarrenden Phasen. Meist werden faserförmige oder lamellare Anordnungen beobachtet, welche sich durch ihre hohe Regelmäßigkeit und ihr paralleles Wachstum entlang der Erstarrungsrichtung auszeichnen.

Faserförmige Morphologien bilden sich bevorzugt für Systeme, in denen tendenziell die Phasenanteilsunterschiede groß sind. Dabei bildet der größere Anteil die Matrix und der kleinere die Fasern aus. Die Faserausbildung ist bei der Betrachtung von Oberflächenenergien günstiger im Vergleich zur lamellaren Morphologie. Lamellares Wachstum wird oft bei Systemen mit ähnlichen Phasenanteilen beobachtet [28], S. 94-95.

Jackson und Hunt [29] stellten für  $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{Sn-Cd}$  den Zusammenhang in Gleichung (1) her:

$$\lambda^2 \cdot v = C_1 \quad (1)$$

Hierbei steht  $\lambda$  für den Lamellen- bzw. Faserabstand,  $v$  ist die Erstarrungsgeschwindigkeit und  $C_1$  ist eine Konstante. Die Konstante ist abhängig von der eutektischen Temperatur der Legierung, den Unterschieden in den Zusammensetzungen der Phasen und ihren Volumenanteilen. Durch logarithmieren und umstellen von Gleichung ergibt sich:

$$\ln(\lambda) = -0,5 \cdot [\ln(v) - \ln(C_1)] \quad (2)$$

Für eine doppeltlogarithmische Auftragung  $\ln(\lambda)$  gegen  $\ln(v)$  weist die Gerade eine Steigung von -0,5 auf und ihre Lage wird durch den Term  $-\ln(C_1)$  festgelegt.

Bei und George [14] zeigten, dass ein ähnlicher Zusammenhang auch für den Faserdurchmesser  $a$ , aufgrund des konstanten Faseranteils in NiAl-9Mo, vorliegt:

$$a^2 \cdot v = C_2 \quad (3)$$

Analog zu Gleichung (1) liefert das Logarithmieren und Umstellen:

$$\ln(a) = -0,5 \cdot [\ln(v) - \ln(C_2)] \quad (4)$$

Die durch die gerichtete Erstarrung entstehende Mikrostruktur wird maßgeblich durch die Form der Fest-Flüssig-Grenze bzw. präziser die Erstarrungsfront (planar oder gekrümmt) bestimmt. Die planare Front ermöglicht eine ausgerichtete Struktur mit parallel zur Wachstumsrichtung verlaufenden Phasengrenzen. Ob sich eine ebene Front ausbildet, hängt von den Parametern Erstarrungsgeschwindigkeit  $v$  und dem Temperaturgradienten  $G$  ab und ist in Abbildung 4 veranschaulicht. Der Gradient ist ein Resultat der Wärmeleitfähigkeit des Materials und wird darüber hinaus durch das anlagenspezifische Kühlvermögen bestimmt. Die Erstarrungsgeschwindigkeit kann direkt durch Veränderung des Vorschubes des Stabes durch die Heizzone beeinflusst werden.

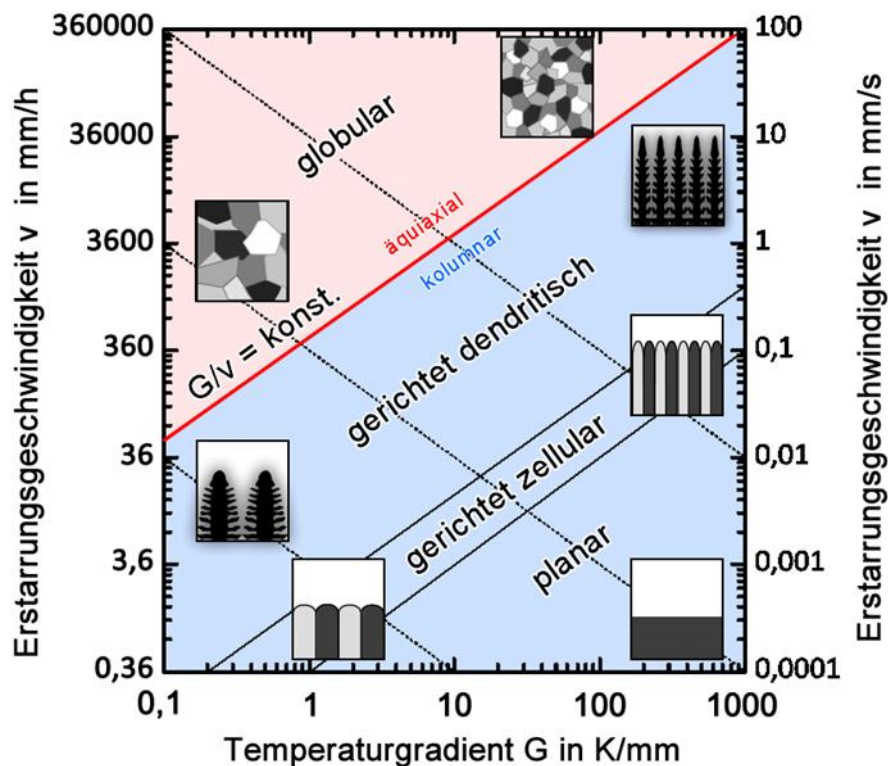


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Erstarrungsgeschwindigkeit  $v$  und dem Temperaturgradienten  $G$  nach [28]

Für niedrige Geschwindigkeiten und hohe Gradienten (rechte, untere Ecke in Abbildung 4) bildet sich eine planare Erstarrungsfront aus, was bei einem zeitgleichen Erstarren von zwei oder mehr Phasen mit kristallografischer Abhängigkeit zu einer Ausrichtung über große Bereiche führt (Möglichkeit des gekoppelten Phasenwachstums). Wird die Erstarrungsgeschwindigkeit erhöht und der Gradient beibehalten, so bilden sich gerichtet zelluläre Strukturen. Als Stabilitätskriterium für eine planare Erstarrungsfront unter Vernachlässigung der Kinetik und der Grenzflächenenergien gilt nach Kurz und Sahn [18]:

$$\frac{G}{v} \geq \frac{m(C_0 - C_E)}{D_0} = \frac{\Delta T}{D_0} \quad (5)$$

Das Verhältnis von Gradient und Erstarrungsgeschwindigkeit muss größer sein als der Quotient der Differenz von Liquidus- und Solidustemperatur ( $\Delta T$ ) und dem Diffusionskoeffizienten  $D_0$  der Schmelze. Für viele Metallschmelzen wird  $D_0 = 10^{-9} \frac{m^2}{s}$  angenommen [30]. Ein alternativer Ausdruck für die Temperaturdifferenz ist die Betrachtung der Konzentrationsabweichung ( $C_0 - C_E$ ) multipliziert mit der Steigung  $m$  der Liquiduslinie im Phasendiagramm.

Neben der dargestellten Bedingung in Gleichung (5) ist die Homogenität der Schmelze in Bezug auf ihre Temperatur und Zusammensetzung von großer Bedeutung. Dies lässt sich durch Konvektion bzw. eine erhöhte Durchmischung, beispielsweise durch gegenläufige Rotation der Stabenden, realisieren. Unter den Stabenden verstehen sich die festen Oberflächen, welche die Schmelzzone begrenzen. Für den Fall, dass die Konzentrationsverhältnisse vor der Erstarrungsfront nicht ausgeglichen werden können, kommt es zur konstitutionellen Unterkühlung, welche wiederum zur Ausbildung von zellulären sowie dendritischen Strukturen führen kann. Die konstitutionelle Unterkühlung beschreibt Entmischungsvorgänge bzw. Konzentrationsabweichungen von der nominellen Konzentration vor der Erstarrungsfront, welche durch primär kristallisierende Bereiche bedingt sind. Wird von einem binären Legierungssystem A-B ausgegangen, bei welchem sich zunächst ein A-reicher Mischkristall bildet, so reichert sich die Schmelze lokal an B-Atomen an. Dadurch sinkt die Liquidustemperatur gemäß der vorliegenden Konzentration an B-Atomen (vgl. Abbildung 5 a). Dies wird über den Verteilungskoeffizienten  $k$  beschrieben. In größerem Abstand zur Erstarrungsfront gleicht sich die Konzentration wieder aus und entspricht der nominellen Konzentration  $c_0$  was in Abbildung 5 b dargestellt ist. Der Temperaturgradient in der Schmelze beeinflusst die Größe des unterkühlten Bereiches  $\Delta x$ , was in Abbildung 5 c bis e veranschaulicht wird. Hohe Temperaturgradienten sorgen für einen steilen Verlauf der realen Temperatur ( $T_{\text{real}}$ ). Dies liegt an der schnellen Ableitung der Wärme und führt zu einer ebenen Erstarrungsfront, da die konstitutionelle Unterkühlung unterdrückt wird. Sofern der vorherrschende Gradient zu einer geringen konstitutionellen Unterkühlung führt, bilden sich die bereits erwähnten zellulären Strukturen. Die

Erstarrungsfront weist dabei einen welligen Charakter auf. Geringere Gradienten haben große konstitutionelle Unterkühlungen zur Folge. Hierdurch entstehen Dendriten und die Erstarrungsfront ist instabil.

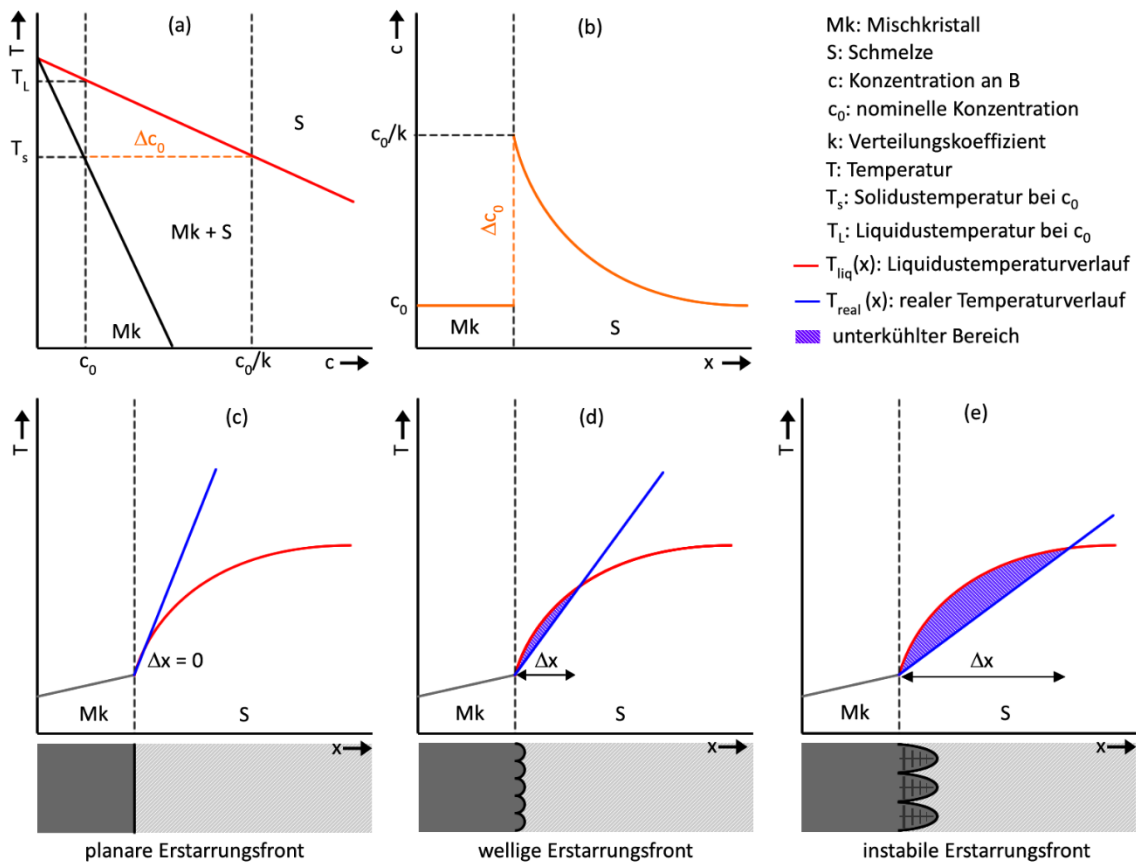


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Vorgänge bei der konstitutionellen Unterkühlung nach [31], S. 21-22 und [28], S. 50-53: Vereinfachtes Phasendiagramm (a), Konzentrationsunterschiede an der Erstarrungsfront (b) und Auswirkung der Unterkühlung auf die Erstarrungsfront (c-e)

Die Methode der gerichteten Erstarrung kann technisch vielfältig umgesetzt bzw. unterteilt werden [18]. Hierbei unterscheiden sich die Verfahren insbesondere dadurch, ob Tiegel verwendet werden oder nicht. Das bekannteste Beispiel für ein tiegelbaserendes Verfahren ist der sogenannte „Bridgmanofen“. Die Wärme wird dabei entweder induktiv oder per konventioneller Widerstandsheizung eingebracht. Ein Vorteil des Bridgmanverfahrens ist, dass die Schmelze aufgrund der Tiegelwände nicht wegfließen kann. Zusätzlich ermöglicht das Verfahren den Einsatz von Flüssigmetall-Kühlverfahren, welche durch ihr hohes Abkühlvermögen hohe Gradienten ermöglichen. Die Nachteile des Verfahrens sind, dass die möglichen Prozesstemperaturen stark durch die verwendeten Tiegelmaterialien limitiert sind und hochreaktive Metallschmelzen damit nicht prozessiert werden

können, weil sie das Tiegelmaterial angreifen. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine tiegelfreie Methode genutzt. Auch bezüglich der Prozesstemperaturen existieren deutlich weniger Einschränkungen. Beispiele hierfür sind Verfahren, bei denen mittels Licht-, Laser- oder Elektronenstrahlen ein lokaler Wärmeeintrag erfolgt oder das induktive Zonenschmelzen, welches in dieser Arbeit Anwendung findet. Dieses wird in Abschnitt 3.3 vorgestellt.



### 2.3 Das System Nickel-Aluminium

Das Phasendiagramm von Al-Ni ist in Abbildung 6 dargestellt. Es besteht unter anderem aus den beiden technisch relevanten, kubisch-flächenzentrierten Phasen  $\gamma$ -Mischkristall (im Folgenden bezeichnet als (Ni)) und  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ). Daneben existieren noch die Phasen  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{NiAl}_3$  und der Aluminium-Mischkristall (im Folgenden bezeichnet als (Al)). Die Eigenschaften der Phasen sind aus Tabelle 1 zu entnehmen. Die stöchiometrische Zusammensetzung  $\text{NiAl}$  weist eine B2-Struktur auf. Reines Nickel schmilzt bei einer Temperatur von  $1455^\circ\text{C}$  [32], wohingegen Aluminium bereits bei etwa  $660^\circ\text{C}$  [32] in den flüssigen Zustand übergeht. Es existieren insgesamt sieben invariante Reaktionen, welche sich in eine kongruente, drei peritektische, eine peritektische und zwei eutektische Reaktionen gliedern [33].

Im Folgenden wird die stöchiometrische  $\text{NiAl}$ -Phase näher betrachtet, da diese die Matrix aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Legierungen bildet. Diese erstarrt kongruent bei einer Temperatur von  $1638^\circ\text{C}$  und ihr Phasenfeld erstreckt sich bei  $400^\circ\text{C}$  von 46 bis 59 at. % Ni.

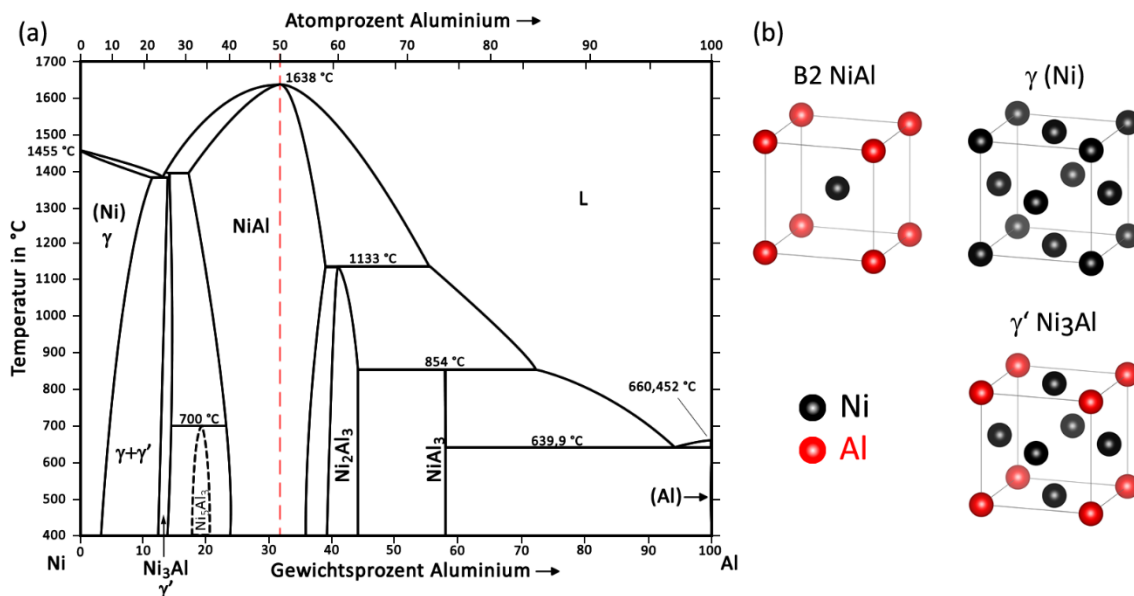


Abbildung 6: (a) Phasendiagramm von Ni-Al mit eingezeichneter stöchiometrischer Zusammensetzung [32] und (b) Elementarzellen der Phasen B2,  $\gamma$  und  $\gamma'$

Tabelle 1: Eigenschaften verschiedener Phasen des Systems Ni-Al

	(Ni)	Ni <sub>3</sub> Al	NiAl	(Al)
Schmelztemperatur in °C [32]	1455*	1382	1638	660*
Strukturbericht	A1	L1 <sub>2</sub>	B2	A1
Raumgruppe	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>Pm</i> 3 <i>m</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>
Prototyp	Cu	Cu <sub>3</sub> Au	CsCl	Cu
Gitterparameter in nm	0,3533 [34]	0,3567 [35]	0,2887 [36]	0,4049 [37]
Dichte in g/cm <sup>3</sup>	8,91* [38]	7,43 [38]	5,85 [36]	2,70* [38]
Wärmeleitfähigkeit $\lambda^*$ in WK <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> (bei 300 K)	90,5*[38]	19...23 [39]	80 [5]	237* [38]
* Wert für Reinelement				

Die Eigenschaften der B2-Phase sind sehr sensitiv hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, Kristallorientierung und Herstellungsart. So weist die Wärmeleitfähigkeit im Bereich von 20 – 827 °C ein Maximum bei der stöchiometrischen Zusammensetzung auf und fällt bei leichten Abweichungen ( $\pm 1$  at.%) davon deutlich ab (bis zu 40 %) [39]. Ein entgegengesetzter Verlauf mit einem ausgeprägten Minimum wird für die Streckgrenze und Härte berichtet [40]. Bei Raumtemperatur (RT) liegt die Bruchzähigkeit von polykristallinem NiAl zwischen 4 und 6 MPa $\sqrt{m}$  und der Einfluss der Zusammensetzung ist gering bzw. nicht direkt nachweisbar [9, 41, 42]. Die Legierung Ni-55Al weist dabei eine Bruchzähigkeit von 5 MPa $\sqrt{m}$  auf [9]. Erst ab einer Temperatur von 400 °C machen sich Unterschiede bemerkbar, bei denen die aluminiumreiche Zusammensetzung höhere Bruchzähigkeitswerte aufweist als NiAl. Eine Möglichkeit, den Widerstand gegen Rissausbreitung oberhalb von 200 °C zu erhöhen, besteht neben dem mechanischem Legieren durch die Herstellung von zonengeschmolzenem NiAl [9].

Hinsichtlich der Kristallorientierung ist anzumerken, dass bei NiAl-Einkristallen eine Unterscheidung zwischen „harten“ und „weichen“ Orientierungen getroffen wird. Alle <100>-Orientierungen bzw. Würfelflächen gelten als „hart“ und alle davon abweichenden Orientierungen sind als „weich“ definiert. Dies begründet sich dadurch, dass im Fall der „harten“ Orientierungen die kubische Gleitung nicht aktiviert werden kann, da der Schmidfaktor null ist. Dadurch müssen die <111>-Gleitrichtungen aktiviert werden, was höhere Spannungen benötigt. Die Bruchzähigkeit von <001> und <110>-NiAl-Einkristallen wurde von Chang et al. [43] untersucht und es wurden für die „weiche“ Orientierung  $K_{Ic}$ -Werte von 4 bis 5 MPa $\sqrt{m}$  und für die „harte“ 8 MPa $\sqrt{m}$  ermittelt.

Die Streckgrenze von NiAl-Einkristallen wurde von Ball und Smallman [44] untersucht. Sie fanden mit Druckversuchen heraus, dass diese bei 600 °C ( $\approx 0,45 \cdot T_m$ ) 35 MPa für die <110>- und 565 MPa für die <100>-Orientierung beträgt. Das Materialverhalten bei höheren homologen Temperaturen zwischen 0,58 und 0,77  $T_m$  wurde mittels Zugkriech- (konstante wahre Spannung) und Warmdruckversuchen (konstante wahre Dehnrates) von Forbes et al. [45] erforscht. Hierbei zeigte sich, dass der Kriechwiderstand anhand der stationären Dehnrates bei 1000 °C und 40 MPa zwischen der „weichen“ [223]- und der „harten“ [001]-Orientierung von  $1 \cdot 10^{-3}$  auf  $7,2 \cdot 10^{-6}$  1/s ansteigt.

Unabhängig davon ist der Verformungswiderstand bei höheren Temperaturen von reinem NiAl gering im Vergleich zu Nickelbasis-Superlegierungen. Die Superlegierungen zeichnen sich durch ihr  $\gamma/\gamma'$ -Gefüge aus, wobei die  $\gamma'$ -Ausscheidungen für den Großteil der Festigkeitssteigerung verantwortlich sind [20]. Weitere Anteile ergeben sich durch Mischkristallverfestigung von  $\gamma$  durch geeignete Elemente wie Chrom, Molybdän oder Wolfram [20]. Diese Ausscheidungen können im Konzentrationsbereich von NiAl nicht gebildet werden. Darolia [46] berichtet für eine definierte Dehnrates von  $10^{-5}$  1/s 25 MPa für NiAl und 400 MPa für die Superlegierung NASAIR 100 bei 1023°C für jeweils <100> orientierte Proben. Zur Erhöhung der Kriechbeständigkeit wurden NiAl geringe Mengen (0,3 bis 1,5 at.%) Hafnium zugesetzt und deren Einfluss untersucht [47, 48]. Das Ergebnis hierbei ist, dass der Kriechwiderstand sukzessive mit dem Hf-Gehalt und aufgrund der Bildung der Heusler-Phase  $\text{Ni}_2\text{AlHf}$  ansteigt und sich dem von NASAIR 100 annähert.

Eine weitere Möglichkeit NiAl zu verstärken, ist das Einbringen von Partikeln bspw. Nitriden oder Oxiden. Arzt und Grahle [49] zeigten, dass die nötige Spannung zum Erreichen einer vergleichbaren Dehnrates durch Einmahlen von 2 vol.% Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) in NiAl mehr als verdoppelt wird im Vergleich zur reinen Phase. Weitere Verbesserungen (um mehrere Größenordnungen) wurden von Whittenberger et al. [50] berichtet. Hierbei wurden jedoch die drei verstärkenden Phasen Yttrium-Aluminiumgranat ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), Aluminiumnitrid (AlN) und Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mit einem Gesamtverstärkungsanteil von 4,8 bis 22,2 vol.% durch geeignete Mahlprozesse und Wärmebehandlungen in verschiedenen Medien erzeugt.

Das Oxidationsverhalten von NiAl wurde unter anderem von Pettit [51] untersucht. Er fand heraus, dass sich im Bereich zwischen 900 und 1300 °C  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  bildet. Dieses Oxid formt zunächst schnell eine geschlossene Schicht, besitzt allerdings intrinsisch eine langsame Wachstumskinetik, wodurch NiAl passiviert wird. Diese Passivierung schützt den Grundwerkstoff und führt zu einem tendenziell hohen Oxidationswiderstand. Typische parabolische Konstanten liegen im Bereich von  $5 \cdot 10^{-14}$   $\text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}$  bis  $2 \cdot 10^{-13}$   $\text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}$  bei 1000 °C und zwischen  $8 \cdot 10^{-12}$   $\text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}$  bis  $2 \cdot 10^{-11}$   $\text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}$  bei 1300 °C [52].

Nach der Betrachtung des binären Systems Ni-Al wird in den folgenden drei Abschnitten 2.4, 2.5 und 2.6 auf die Systeme Ni-Al-Cr, Ni-Al-Mo und NiAl-Cr-Mo eingegangen werden.

## 2.4 Das System Ni-Al-Cr

Eine Liquidusprojektion des ternären Legierungssystems ist in Abbildung 7 a dargestellt. In Ni-Al-Cr existiert ein ternär eutektischer Punkt „E“ bei einer Zusammensetzung von 45Ni-15Al-40Cr (in at.%) bei dem die Schmelze in die drei festen Phasen Cr-Mischkristall  $\alpha$ , Ni-Mischkristall  $\gamma$  und stöchiometrisches NiAl  $\beta$  übergeht.

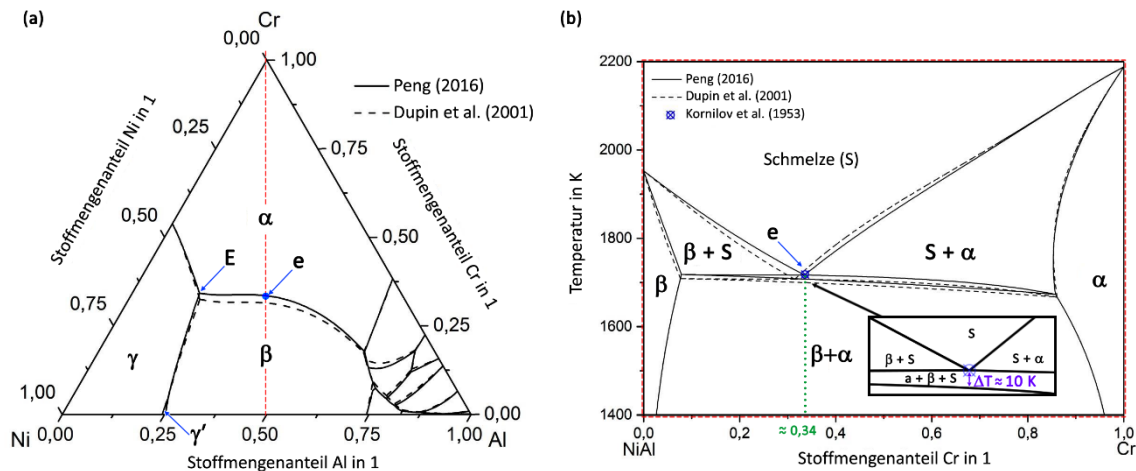


Abbildung 7: Liquidusprojektion (a) für Ni-Al-Cr und (b) quasibinärer Schnitt NiAl-Cr mit Vergrößerung um den eutektischen Punkt. Die schwarzen durchgezogenen Linien stammen aus [53] und sind mit Peng (2016) gekennzeichnet. Die gestrichelten Linien stellen die Arbeit von Dupin et al. (2001) [54] dar. Der quasibinäre eutektische Punkt „e“ wurde von Kornilov et al. (1953) berichtet [55]

Bei der Betrachtung des binären Schnittes Abbildung 7 b von 50Ni-50Al zu Cr wird der pseudo-binäre eutektische Punkt „e“ bei 34 at.% Cr deutlich. Direkt darunter existiert laut Berechnungen ein Dreiphasengebiet, bestehend aus Schmelze,  $\beta$  und  $\alpha$ , mit einer Höhe  $\Delta T \approx 10$  K [53].

Die gerichtete Erstarrung von NiAl-34Cr führt mikrostrukturell zu einer NiAl-Matrix, in der runde Cr-Fasern eingebettet sind. Dies wurde bereits 1970 durch Walter und Cline [56] beobachtet, welche mit einem Bridgemanofen, also einem tiegelbasierenden Verfahren, diese Legierung in verschiedenen Erstarrungsgeschwindigkeiten herstellten und charakterisierten. Dabei konnten sie den von Jackson und Hunt [29] nachgewiesenen Zusammenhang in Gleichung (1) auch für NiAl-34Cr experimentell zeigen.

Walter, Cline und Koch ermittelten eine definierte Wachstumsbeziehung zwischen NiAl und Cr, welche sich zu NiAl  $\langle 100 \rangle$  ||  $\langle 100 \rangle$  Cr parallel zur  $\langle 100 \rangle$ -Wachstumsrichtung ergab [57]. Eine Untersuchung der sich bildenden Versetzungsstrukturen zeigte, dass es sich hierbei hauptsächlich um  $[100]$ -Versetzungen handelt [58]. Diese liegen auf den

{100}-Ebenen, welche die Oberfläche der Fasern schneiden. Daneben wurden deutlich seltener auch Versetzungen vom Typ [001] beobachtet.

Das Kriechverhalten bei 1000 bis 1165 °C und Spannungen von 10 bis 140 MPa von gerichtet erstarrtem NiAl-34Cr wurde von Kolluru [59] untersucht. Die Aktivierungsenergie lag bei 90 MPa bei 360 kJ/mol. Zusätzlich wurde auch der Einfluss der Belastungsrichtung auf die Orientierung der Cr-Fasern betrachtet und ein FEM-Model zur Beschreibung des Verformungsverhaltens erstellt. Die Spannung die nötig war, um eine Dehnrade von  $1,5 \cdot 10^{-7}$  1/s bei 1000 °C zu erreichen, variierte signifikant über den Winkel zwischen 30 und 110 MPa. Hierbei lag der minimale Kriechwiderstand bei einem Winkel von 45° vor. Haenschke et al. [12] berichten über Dehnraten zwischen  $5 \cdot 10^{-8}$  bis  $8 \cdot 10^{-6}$  1/s für Spannungen zwischen 150 und 250 MPa für gerichtet erstarrtes NiAl-34Cr mit einer Erstarrungsgeschwindigkeit von 20 mm/h.

Das Oxidationsverhalten von NiAl-34Cr wurde von Brumm und Grabke [60] isotherm bei Temperaturen von 700 bis 1400 °C bis 200 h in einer Helium-Sauerstoffatmosphäre untersucht. Hierbei fanden die Autoren heraus, dass Chrom in NiAl die  $\theta \rightarrow \alpha$  Umwandlung begünstigt und somit im Vergleich zu reinem NiAl zu höheren parabolischen Oxidationsraten führt. Diese liegen zwischen  $10^{-10}$  und  $10^{-13}$  g<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup>s und sind im Anhang in Abbildung 68 dargestellt. Weiterhin wurde gezeigt, dass zu Beginn der Oxidation gebildetes Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Nukleus für  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fungiert. Das Material wurde zunächst induktiv aufgeschmolzen und im Anschluss über einen heißisostatischen Prozess kompaktiert. Abschließend erfolgte die Extrusion des Werkstoffs.

In der Studie von Peng et al. [61] wurde, neben anderen eutektischen Legierungen, NiAl-34Cr bei 900 °C und bis 1000 h isotherm untersucht. Die Legierungen wurden mittels Induktionsschmelzen hergestellt. Die parabolischen Oxidationsraten lagen für NiAl-34Cr zwischen  $1,4 \cdot 10^{-13}$  und  $1,6 \cdot 10^{-14}$  g<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup>s.

Im folgenden Abschnitt 2.5 wird auf das ternäre System Ni-Al-Mo eingegangen.

## 2.5 Das System Ni-Al-Mo

In Abbildung 8 a ist eine berechnete Liquidusprojektion dargestellt. Der quasibinäre Schnitt von 50Ni50Al-Mo (in at.%) ist in Abbildung 8 b gezeigt. In dieser liegt der eutektische Punkt „e“ bei einer Zusammensetzung von NiAl-9,9Mo (in at.%) und einer Temperatur von 1875 K. Die maximale Randlöslichkeit von Mo in NiAl bei gleicher Temperatur liegt laut Peng [53] bei 0,093 at.% und ist daher kaum sichtbar. Bei der Erstarrung der eutektischen Zusammensetzung bilden sich aus der Schmelze die stöchiometrische NiAl-Phase  $\beta$  und der Mo-Mischkristall  $\alpha$ .

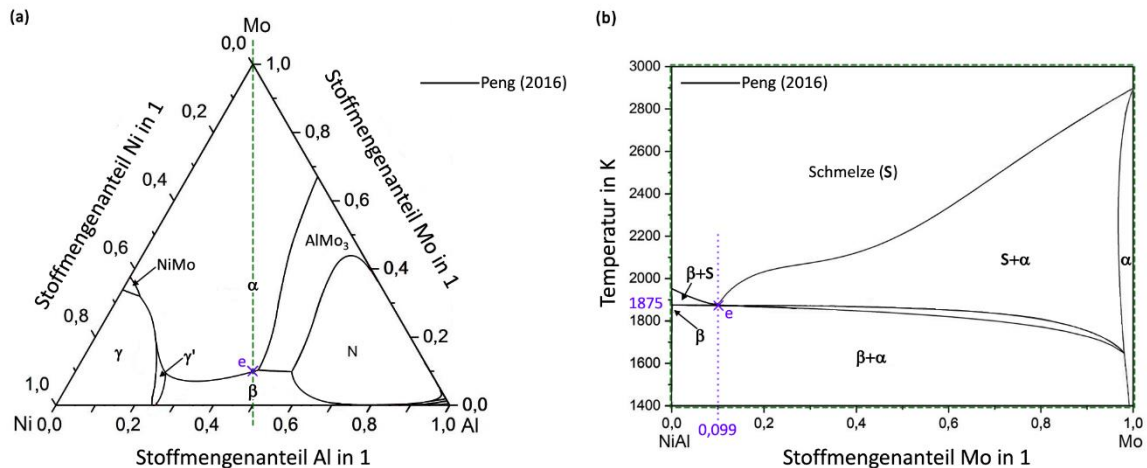


Abbildung 8: Liquidusprojektion (a) für Ni-Al-Mo und (b) quasibinärer Schnitt NiAl-Mo. Die schwarzen durchgezogenen Linien sind aus [53] entnommen und mit Peng (2016) gekennzeichnet. Der quasibinäre eutektische Punkt ist mit „e“ gekennzeichnet.

Verschiedene Autoren haben die eutektische Zusammensetzung, insbesondere nach gerichteter Erstarrung, untersucht. Dabei bildet sich mikrostrukturell eine Matrix aus NiAl in der Mo-Fasern mit einem Volumenanteil von etwa 14 % und einer Zusammensetzung von Mo-10Al-4Ni (in at.%) eingebettet sind [62].

Die Wachstumsbeziehung in NiAl-9Mo wurde von Chen et al. [63] untersucht und zu NiAl  $\langle 100 \rangle$  ||  $\langle 100 \rangle$  Mo bestimmt. Zusätzlich wurden die entstehenden Versetzungen nach Warmumformung analysiert. Hierbei berichten die Autoren über die Gleitrichtungen  $\langle 100 \rangle$  für NiAl und  $\langle 111 \rangle$  für die Mo-Fasern. Hu et al. [15] bestätigten die Ergebnisse und berichten zusätzlich, dass die Phasen Grenzflächen vom Typ  $\{110\}$  zueinander aufweisen.

Aus den Arbeiten von Seemüller et al. [64] und Zhang et al. [65] geht hervor, dass abhängig von der Erstarrungsgeschwindigkeit der Charakter der Mikrostruktur sowie die Faserdurchmesser und -abstände variieren. Für langsame Geschwindigkeiten bilden sich regelmäßige, ausgerichtete und meist hexagonale Faseranordnungen. Bei höheren Erstarrungsgeschwindigkeiten werden zelluläre Strukturen beobachtet. In diesen Zellen liegt mittig ebenfalls eine zur Erstarrungsrichtung parallele Ausrichtung der Fasern vor, diese Parallelität nimmt in Richtung der Zellgrenzen ab.

Die Faserdurchmesser liegen bei etwa  $1,8 \mu\text{m}$  und die Abstände bei  $4,27 \mu\text{m}$  für eine Erstarrungsgeschwindigkeit von  $7,8 \text{ mm/h}$  [65]. Für höhere Geschwindigkeiten, beispielsweise  $1080 \text{ mm/h}$ , verändern sich diese zu  $0,08 \mu\text{m}$  für den Durchmesser und  $0,29 \mu\text{m}$  für den Abstand [65].

Das Kriechverhalten des Werkstoffs zeichnet sich dadurch aus, dass die Dehnraten ein ausgeprägtes Minimum aufweist. In der Veröffentlichung von Albiez et al. [66] wurde dieses Verhalten genauer untersucht und durch ein physikalisch motiviertes Modell, unter Berücksichtigung der Faserdurchmesser, abgebildet. Die berichteten minimalen Dehnraten liegen teilweise fünf Zehnerpotenzen unter den stationären von reinem NiAl [13, 64, 65]. Haenschke et al. [12] berichten für den Spannungsbereich von 100 bis 200 MPa über Dehnraten zwischen  $1 \cdot 10^{-7}$  bis  $4 \cdot 10^{-5} \text{ 1/s}$ .

Joslin et al. [11] zeigten für NiAl-9Mo, dass die Bruchzähigkeit auf  $15,7 \pm 0,8 \text{ MPa}\sqrt{m}$ , im Vergleich zu reinem NiAl ( $6 \text{ MPa}\sqrt{m}$ ), erhöht werden konnten und führten dies auf Rissüberbrückung und Rissstoppmechanismen durch die Fasern zurück.

Das Oxidationsverhalten wurde von Brady et al. [67] bei  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  und bis zu 2000 h hinsichtlich des Einflusses des Mo-Faserdurchmessers untersucht. Dabei zeigte sich in Versuchen an trockener Luft, dass geringere Durchmesser zu höheren Oxidationswiderständen führten. Eine röntgenographische Untersuchung in der Studie [67] zeigte, dass die Oxidschicht sich aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und dem Spinell  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  zusammensetzt. Andere Oxide wurden nicht beobachtet und Oxidationsraten wurden nicht explizit berechnet. Eine weitere Untersuchung an der chemisch ähnlichen Legierung NiAl-10Mo wurde von Peng et al. [61] an induktionsgeschmolzenem Material durchgeführt. Es zeigte sich ein hyperbolisches Oxidationsverhalten für eine Temperatur von  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Oxidschicht bestand aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , NiO und  $\text{NiMoO}_4$ .

Nach der Betrachtung der beiden ternären Systeme Ni-Al-Cr und Ni-Al-Mo erfolgt abschließend der Blick in das quaternäre System Ni-Al-Cr-Mo.



## 2.6 Das System Ni-Al-Cr-Mo

Eine von Peng et al. [68] berechnete Liquidusprojektion für das quaternäre System ist in Abbildung 9 dargestellt. Die eingezeichnete rote durchgezogene Linie zeigt dabei alle eutektischen Zusammensetzungen für die Variation des Cr- und Mo-Gehaltes. Die Endpunkte der roten Linie resultieren dann in den quasibinären eutektischen Punkten der Systeme NiAl-Mo und NiAl-Cr, die in den vorangegangenen Abschnitten 2.4 und 2.5 vorgestellt wurden.

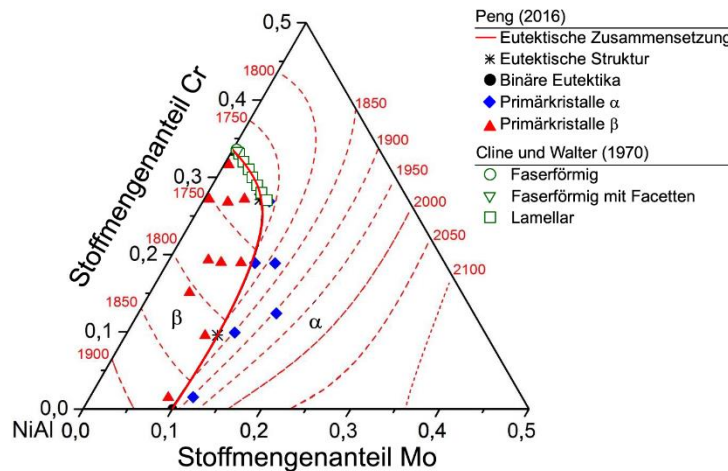


Abbildung 9: Partielle Liquidusprojektion für das System NiAl-Cr-Mo nach [68] und in der Grafik mit „Peng (2016)“ bezeichnet. Die angegebenen Temperaturen für die Isothermen sind in Kelvin angegeben. Die experimentell untersuchten eutektischen Zusammensetzungen von Cline und Walter [30] sind mit grünen Symbolen dargestellt und mit „Cline und Walter (1970)“ gekennzeichnet.

Cline und Walter [30] untersuchten verschiedene Legierungen im System NiAl-Cr-Mo. Sie identifizierten den Übergang zwischen faserförmiger und lamellarer Morphologie anhand des Molybdängehaltes. Sofern dieser Gehalt über 0,6 at.% liegt, weist die entstehende Mikrostruktur Lamellen auf. Unterhalb davon werden facettierte Fasern bzw. runde Fasern beobachtet. Als Wachstumsbeziehung zwischen Matrix und Lamellen wiesen Cline und Walter NiAl  $\langle 111 \rangle$  ||  $\langle 111 \rangle$  Cr(Mo) parallel zur  $\langle 111 \rangle$ -Wachstumsrichtung nach. Die lamellare Struktur weist darüber hinaus  $[11\bar{2}]$ -Grenzflächen zueinander auf.

Die Ergebnisse für die Orientierungen wurden durch Chen et al. [69] bestätigt. Eine Untersuchung der sich bildenden Versetzungsstrukturen zeigte, dass es sich hierbei um Versetzungen mit einem  $\langle 100 \rangle$ -Burgersvektor handelt [16] und diese auf der (211)-Ebene in paralleler Anordnung vorliegen [58].

In der Dissertation von Schulz [70] und in der Veröffentlichung von Schulz et al. [71] wurden neben bereits bekannten weitere eutektischen NiAl-(Cr,Mo)-Legierungen hergestellt und charakterisiert, um die eutektische Rinne vollständig zu beschreiben. Hierbei wurden die Struktur-Gefüge-Eigenschaftsbeziehungen hinsichtlich der Vorzugsorientierungen und Orientierungsbeziehungen zwischen den bei der Erstarrung entstehenden Phasen NiAl und (Cr,Mo) untersucht [70, 71]. Abhängig von der Legierungszusammensetzung wurden vier Bereiche mit unterschiedlichen Orientierungsbeziehungen zwischen den beiden Phasen ermittelt und es zeigte sich, dass für die entstehende Morphologie die Orientierungsbeziehung maßgeblich ist [70, 71].

Das Kriechverhalten von gerichtet erstarrtem NiAl-33Cr-1Mo (in at.%) wurde von Kolluru bei 1000 °C untersucht. Für den Spannungsbereich von 60 bis 140 MPa werden Dehnraten zwischen  $1,7 \cdot 10^{-8}$  bis  $1,5 \cdot 10^{-6}$  1/s berichtet. Dabei wurde auch der Einfluss der Belastungsrichtung auf die Lamellenorientierung untersucht. Dieser ist geringer im Vergleich zu NiAl-34Cr (vgl. Abschnitt 2.4), basierend auf der nötigen Spannung für eine Dehnrate von  $1,5 \cdot 10^{-7}$  1/s. Die minimale Spannung betrug für die 45° Orientierung 78 MPa und die maximale 112 MPa für parallel zur Belastung orientierte Lamellen. [59]

Peng et al. [61] untersuchten das Oxidationsverhalten der Legierung NiAl-28Cr-6Mo (in at.%) bei 1000 °C und ermittelten parabolische Oxidationsraten zwischen  $3,2 \cdot 10^{-14}$  g<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup>s für 100 h und  $7,6 \cdot 10^{-15}$  g<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup>s für den Zeitraum bis 1000 h. Die Oxidschicht bestand aus  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Eine Untersuchung von gerichtet erstarrtem NiAl-30,75-3Mo-0,25Ho in at.% wurde von Zhang et al. [72] für Temperaturen von 1027 bis 1177 °C bis 100 h durchgeführt. Die berichteten parabolischen Oxidationsraten liegen zwischen  $7,2 \cdot 10^{-13}$  bis  $4,1 \cdot 10^{-12}$  g<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup>s. Hierbei fanden die Autoren neben  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auch  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und geringe Mengen von Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Oxidschicht.

### 3 Experimentelles Vorgehen

#### 3.1 Probenmaterial

Die in dieser Arbeit verwendeten Legierungen wurden aus kommerziell erhältlichen Reinelementen Nickel, Aluminium, Chrom und Molybdän hergestellt. In Tabelle 2 ist die Reinheit neben weiteren Eigenschaften aufgelistet.

Tabelle 2: Aufstellung der verwendeten Elemente

Element	Reinheit in %	Atommasse [38] in u	Dichte [38] in g/cm <sup>3</sup>
Ni	99,97	58,71	8,91
Al	99,99	26,98	2,70
Cr	99,0+	52,00	7,19
Mo	99,9+	95,94	10,22

#### 3.2 Legierungsherstellung

Zunächst wurden die Legierungskomponenten mittels Aceton, Isopropanol und Ethanol im Ultraschallbad gereinigt und mittels einer Feinwaage der Firma Mettler Toledo Model ME4002 mit einer Genauigkeit von  $\pm 10$  mg eingewogen.

Die Konsolidierung erfolgte in einem Lichtbogenofen der Firma Edmund Bühler GmbH AM0,5 der in Abbildung 10 gezeigt ist. Dieser besteht aus einer evakuierbaren Kammer und einer wassergekühlten Aufnahme für Kupferkokillen verschiedener Innengeometrien.

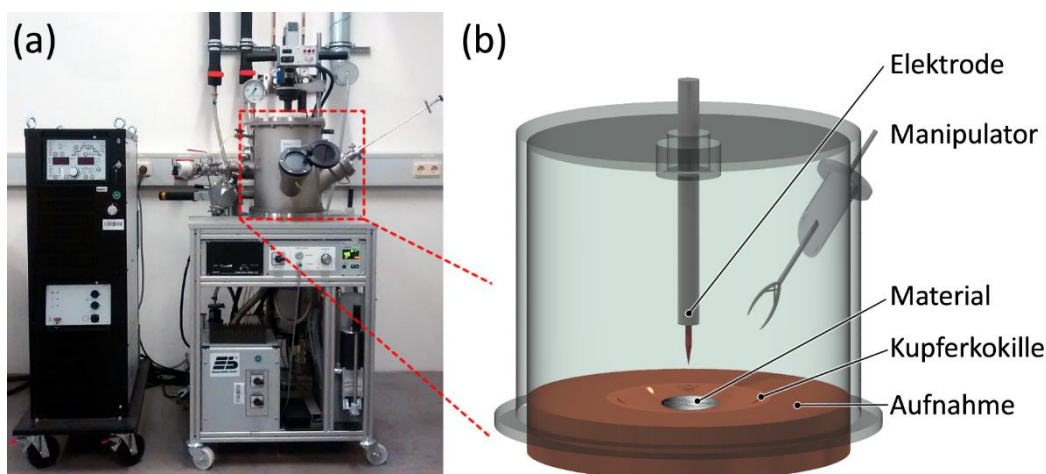


Abbildung 10: Lichtbogenofen Edmund Bühler AM0,5 (a) und schematische Darstellung der Kammer (b)

Vor jedem Schmelzvorgang wurde die Kammer und Kupferform mit Ethanol gereinigt und die Kokille gegebenenfalls mit feinem Schleifpapier abgeschliffen.

Die Reinelemente wurden in die Kokille gegeben, dabei lag das Element mit dem höchsten Schmelzpunkt oben auf. Zusätzlich wurde Zirkon als „Sauerstoff-Getter“ an einer gesonderten Stelle platziert. Die Kammer wurde geschlossen, evakuiert und anschließend bei einem Druck von  $< 5 \cdot 10^{-2}$  mbar mit Argon (Reinheit  $> 99,99\%$ ) gespült. Dieser Schritt wurde dreimal wiederholt und nachfolgend ein Hochvakuum  $< 5 \cdot 10^{-5}$  mbar erzeugt. Durch erneute Flutung des Rezipienten auf 700 mbar wurde der zum Zünden des Lichtbogens nötige Druck erreicht und eine ausreichend reine Umgebung generiert.

Zunächst wurde der „Sauerstoff-Getter“ aufgeschmolzen, um den Restsauerstoff aufzunehmen. Anschließend folgte das Erschmelzen des Probenmaterials. Dabei wurde die Legierung ca. 30 Sekunden im schmelzflüssigen Zustand gehalten. Der so entstandene „Knopf“ wurde dann gedreht und erneut aufgeschmolzen. Insgesamt wurde das Material fünfmal umgeschmolzen, um eine ausreichend gute Durchmischung zu gewährleisten. Für jeden Knopf wurde die Einwaage mit dem Gewicht nach fünfmaligem Umschmelzen verglichen.

In Abbildung 11 ist der Ablauf zur Herstellung von Rundstäben mit einer Länge von 180 mm und Durchmesser von 10 bis 14 mm dargestellt. Der zuvor hergestellte Knopf wurde in eine „Dropcasting-Kokille“ gegeben und darin aufgeschmolzen. Hierbei fließt das Material bei hinreichend niedriger Viskosität beispielweise durch ausreichende Überhitzung der Schmelze herab und erstarrt. Die Kupferform ist entlang ihrer Längsachse teilbar, um den hergestellten Stab entnehmen zu können.

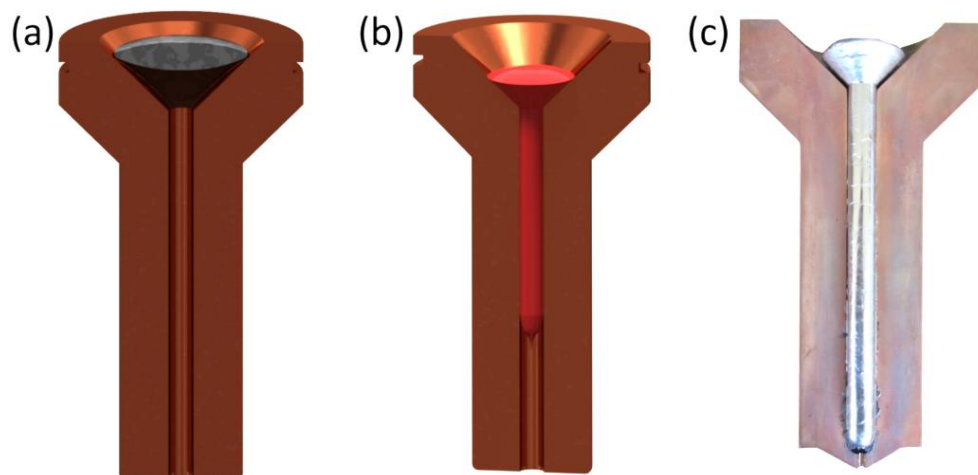


Abbildung 11: Schematische Darstellung des „Drop-Castings“: fester Knopf (a), Herabfließen des aufgeschmolzenen Materials (b) und reale Darstellung eines hergestellten Stabes (c)

#### 3.3 Synthese von gerichtet erstarrtem Material

Im Anschluss der Herstellung der Stäbe mit den gewünschten Zusammensetzungen folgte der Schritt der gerichteten Erstarrung mittels Zonenschmelzen, der schematisch in Abbildung 12 a dargestellt ist. Dabei wird ein Stab eingespannt und seine Enden abgekühlt. Durch lokale Einbringung von Wärme, über eine Induktionsspule, wird das Material in einem Bereich von 4 bis 10 mm aufgeschmolzen. Diese Schmelzzone wird durch zwei Grenzflächen fest/flüssig begrenzt und ist stabil, solange die Oberflächenspannung der Schmelze ausreichend hoch ist und die Schmelzzone eine gewisse Höhe nicht überschreitet. Es bildet sich weiterhin ein Gradient  $G$  aufgrund des Temperaturunterschieds von der Schmelzzone über die Grenzfläche hin zu dem jeweiligen kühlen Ende aus. Weiterhin ist wichtig, dass ein lateraler Wärmefluss (senkrecht zur Stabachse) weitestgehend vermieden wird und somit nur ein Fluss entlang des Stabes stattfindet. Wird nun der Stab mit definierter Geschwindigkeit durch die Wärmequelle bewegt, verschiebt sich auch die Schmelzzone (SZ) und der Prozess kann nun als „einseitig“ betrachtet werden, d.h. prozessrelevant ist nur die Grenzfläche bzw. jetzt „Erstarrungsfront“ hin zum gerichtet erstarrten Teil. Die Erstarrungsgeschwindigkeit  $v$  ist, sofern ein dynamisches Gleichgewicht durch Anpassung der Prozessparameter erreicht wurde, gleich der Geschwindigkeit des Vorschubs. Ebenso ist nur noch der Gradient  $G$  hin zum erstarrenden Teil prozessrelevant.

Die verwendete Anlage, die in Abbildung 12 b dargestellt ist, verfügte über einen Hochfrequenzumrichter mit einer Leistung von 50 kW und eine einwindige Spule. Zur Prozessüberwachung wurden zwei Pyrometer verwendet. Diese waren so ausgerichtet, dass ein Pyrometer die Mitte der Schmelzzone aufnahm und das andere die Temperatur auf dem erstarrenden Teil des Stabs ermittelte. Der Abstand zwischen den Messpunkten lag bei etwa 10 mm. Die Wellen und die Prozesskammer waren wassergekühlt und die Anlage konnte unter Vakuum (bis zu  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar) oder Argon betrieben werden. Der Betrieb unter Schutzgas wurde vorwiegend verwendet. Die Antriebe ermöglichten Vorschübe von 6 bis 600 mm/h und die Rotation konnte auf bis zu 60 U/min eingestellt werden.

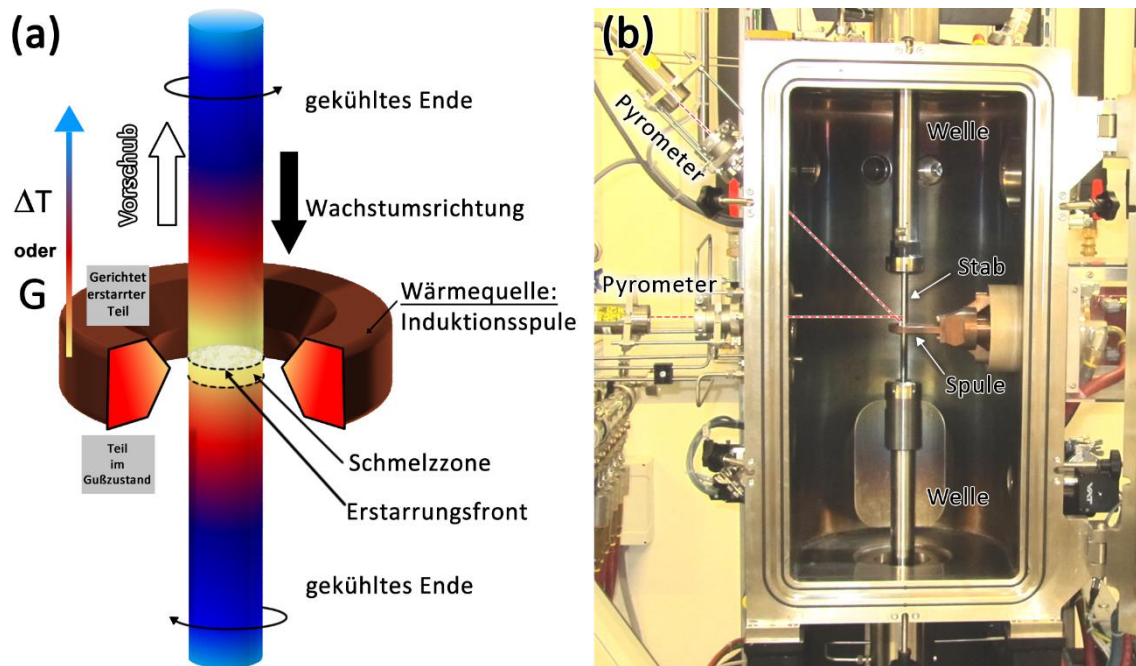


Abbildung 12: Schematische Darstellung der gerichteten Erstarrung beim Zonenschmelzen (a) und Prozesskammer der experimentellen Zonenschmelzanlage in Karlsruhe hergestellt von der Firma Stycvac Vacuum Systems GmbH & Co. KG (b)

#### 3.4 Methoden der mikrostrukturellen Charakterisierung

Im Anschluss an den Prozess der gerichteten Erstarrung erfolgt die Herstellung von metallographischen Schlifften, um den Einfluss der Prozessparameter qualitativ und quantitativ zu erfassen. Hierzu wurden die Stäbe zunächst mittels Funkenerosion (engl. electrical discharge machining, EDM) getrennt. Anschließend wurden die Proben warmeingebettet.

Zur Schlifffherstellung wurde Siliziumkarbid-Schleifpapier mit abnehmender Körnung (von P320 zu P4000) und Wasser als Kühlmittel verwendet. Für die Präparation wurden halbautomatische Schleifmaschinen der Firma Buehler eingesetzt. Die Schleifzeit wurde jeweils an das verwendete Schleifpapier angepasst mit längeren Schleifzeiten für feinere Körnungen. Im Anschluss daran wurden die Proben poliert, zunächst mit einer  $3\ \mu\text{m}$  und anschließend mit  $1\ \mu\text{m}$  Diamantsuspension für mehrere Minuten poliert. Abschließend kam MasterPrep™ der Firma Buehler für etwa 15 Minuten zur Anwendung. Zwischen jedem Schleif- und Polierschritt wurden die Proben unter fließendem Wasser gereinigt, um etwaige anhaftende Schleifrückstände zu entfernen.

Für eine erste und schnelle Einordnung der Mikrostruktur kamen Lichtmikroskope mit angeschlossener Digitalkamera zum Einsatz. Zur Analyse der Bilder wurden die Software FIJI [73] verwendet.

#### **3.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Für die Untersuchung und Charakterisierung der Mikrostruktur wurde hauptsächlich ein Rasterelektronenmikroskop der Firma Zeiss Modell EVO 50 mit Wolfram-Kathode verwendet. Darüber hinaus konnte auf ein REM am Institut für Nanotechnologie (INT) mit Feldemissionskathode (Zeiss Auriga 60) zurückgegriffen werden. Für die Bildgebung wurde fast ausschließlich der BSE-Modus aufgrund des deutlichen Phasenkontrastes zwischen Matrix (NiAl) und Fasern bzw. Lamellen (Cr bzw. Mo) verwendet. Die Beschleunigungsspannung lag zwischen 15 und 20 kV und eine ausreichende Anregung aller Elemente in den untersuchten Legierungen zu gewährleisten. Dies erfolgte über die Abschätzung, dass die Beschleunigungsspannung etwa dem doppelten oder dreifachen Wert der jeweiligen Röntgenlinie liegen muss, um maximale Intensität im EDX-Spektrum zu erhalten [74].

#### **3.6 Röntgendiffraktometrie (XRD)**

Zur Untersuchung der Phasen, insbesondere bei der Auswertung der Oxidationsversuche, wurde ein Diffraktometer der Firma Bruker Modell D2 Phaser mit Kupferanode verwendet. Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und die Wellenlänge der  $CuK_{\alpha}$ -Strahlung betrug 0,15406 nm. Die Indizierung der Reflexe wurde mit dem Programm „diffrac.eva“ von Bruker durchgeführt.

#### **3.7 Naßchemische Analyse (ICP-OES)**

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Proben wurde die optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (engl. inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP-OES) verwendet. Hierfür mussten die Proben zunächst aufgeschlossen und in definierten Konzentrationen verdünnt in Lösung gebracht werden. Mittels eines Argon-Plasmas wurden dann die Elemente thermisch zur optischen Emission angeregt, was zu charakteristischen Spektren führte. Die Analysen wurden am Institut für Angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) durchgeführt.

#### **3.8 Oxidationsversuche**

Für die Charakterisierung des Oxidationsverhaltens wurden quaderförmige Proben mit den Abmessungen  $\approx 3 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$  verwendet. Diese wurden auf allen sechs Seiten bis zu einer Körnung von P2500 geschliffen und im Anschluss wurde die Probenoberfläche für jeden Quader mit Hilfe eines Makroskops bestimmt. Abschließend wurde das Ausgangsgewicht jeder Probe unter Zuhilfenahme einer Feinwaage ermittelt.

#### 3.8.1 Isotherme Versuche

Die isothermen Oxidationsversuche wurden in einer Netzsch STA 449 F1 Jupiter durchgeführt, welche kontinuierlich die Massenänderung bei gleichbleibender Temperatur bestimmt und aufzeichnet. Das Aufheizen bzw. Abkühlen wurde mit einer Rate von 20 K/min unter Argon durchgeführt. Nach Erreichen der Versuchstemperatur von 900 °C wurde der eigentliche Oxidationsversuch für 100 h unter synthetischer Luft (80 % N<sub>2</sub> und 20 % O<sub>2</sub>) durchgeführt.

#### 3.8.2 Zyklische Versuche

Das zyklische Oxidationsverhalten wurde in einem Ofen mit konstanter Versuchstemperatur unter Luft durchgeführt. Die Dauer der Versuche betrug 1000 h Stunden, wobei die Massenänderung alle 100 h durch Entnehmen und wiegen der Proben ermittelt wurde. Somit ergibt sich für die Proben eine zyklische thermische und oxidative Belastung durch Aufheizen und Abkühlen. Dadurch kann eine Aussage über die Qualität und den schützenden Charakter der Oxidschicht getroffen werden, da die Schicht und das Grundmaterial unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten aufweisen können und es zu Abplatzungen kommen kann. Die Versuchstemperaturen lagen bei 900, 1000 und 1100 °C.

### 3.9 Mechanisches Werkstoffverhalten

#### 3.9.1 Druckkriechen

Für die Untersuchung des Kriechverhaltens kamen verschiedene Universalprüfmaschinen zum Einsatz. Neben den beiden am IAM-WK vorhandenen Maschinen der Firma Zwick (Modelle „Z100“ und „1478“) wurden ebenfalls Versuche am Max-Planck-Institut für Eisenforschung (MPIE) in Düsseldorf durchgeführt. Die Unterschiede der einzelnen Anlagen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Versuchstemperaturen betragen 900, 1000 und 1100 °C und wurden durch an die Probe angelegte Thermoelemente über die gesamte Versuchszeit überwacht. Die Versuchsspannungen lagen zwischen 100 und 300 MPa und die Lastaufbringung erfolgte innerhalb von 40 Sekunden.

Die Abmessungen der Kriechproben betragen 5 x 3,5 x 3,5 mm<sup>3</sup>. Die Belastungsrichtung war entlang der Längsachse. Zur Minimierung der Reibung wurden die Stirnflächen der Proben mit einer Schleifhilfe aus gehärtetem Stahl analog zu Abschnitt 3.4 präpariert, um Planparallelität zu gewährleisten. Zusätzlich wurden vor jedem Versuch die Druckstempel mit einer dünnen Schicht Bornitrid-Gleitlack eingesprüht.



Tabelle 3: Eigenschaften der verwendeten Kriechanlagen

<b>Modell</b>	1487	Z100	MPIE
<b>Hersteller</b>	Zwick	Zwick	Eigenbau
<b>Heizung</b>	Induktiv	Maytec Strahlungssofen	Klappofen mit Mosilit
<b>Medium</b>	Luft	Vakuum ( $< 10^{-6}$ mbar)	Luft
<b>Aufnehmerart</b>	kapazitativ	induktiv	kapazitativ
<b>Dehnung</b>	technisch	wahr	technisch
<b>Spannung</b>	technisch	wahr	technisch

Die Probenentnahme aus den gerichtet erstarrten Stäben erfolgte wie in Abbildung 13 dargestellt. Die Längsachse der Proben lag parallel zur Wachstumsrichtung des Stabes. Abweichend davon wurden die Proben für die winkelabhängigen Versuche bei der Legierung NiAl-31Cr-3Mo in at. % in Abschnitt 4.3.2 gemäß Abbildung 13 b entnommen

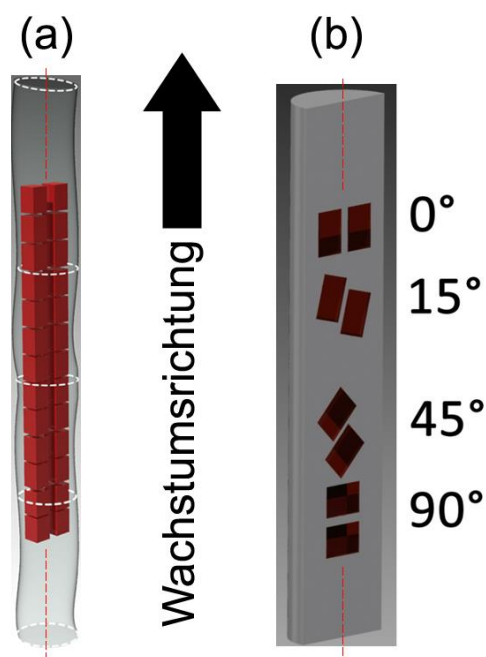


Abbildung 13: Probenentnahme für die Kriechproben für die Belastungsrichtung parallel zur Wachstumsrichtung (a) und für winkelabhängige Versuche (b)



### 4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten und bestimmten Ergebnisse vorgestellt und mit den in der Literatur berichteten verglichen. Da die Mikrostruktur das Werkstoffverhalten maßgeblich bestimmt, erfolgt zunächst eine Betrachtung dieser für die jeweiligen Legierungen (Abschnitt 4.1). Im Anschluss daran wird das Oxidationsverhalten vorgestellt (Abschnitt 4.2). Abschließend werden die mittels Druckkriechversuchen bestimmten Werkstoffwiderstände gegen Hochtemperaturverformung präsentiert und verglichen (Abschnitt 4.3).

#### 4.1 Mikrostrukturelle Entwicklung bei der gerichteten Erstarrung

Wie bereits im Abschnitt 2.2 erwähnt, führt die gerichtete Erstarrung, je nach Legierung, zur Bildung und Ausrichtung von Fasern und Lamellen über weite Bereiche der Probe. Im Folgenden wird die Vorgehensweise der mikrostrukturellen Charakterisierung vorgestellt. Dabei wird die Erstarrungsgeschwindigkeit mit den entstandenen Faser- bzw. Lamellendicken  $a_F$  bzw.  $a_L$  und Abständen  $\lambda_F$  bzw.  $\lambda_L$  aus den transversalen Querschnitten korreliert (vgl. Abbildung 14). Der Index zeigt dabei an, ob es sich um den Wert für Fasern oder Lamellen handelt. Der Grund für die Verwendung von transversalen Schnitten ist die Lage des metallographischen Schliffs in Relation zu den Fasern oder Lamellen. Nur wenn diese orthogonal zur Wachstumsrichtung geschnitten werden, sind die ermittelten Werte weitestgehend fehlerfrei. Für eine Verkipfung um beispielsweise  $10^\circ$  von der „wahren transversalen Ebene“ liegt der Fehler dann bei 1,5 % oberhalb des „wahren Wertes“ für Durchmesser bzw. Abstand. Da die ermittelten Standardabweichungen oberhalb von 10% des ermittelten Wertes liegen, liegt der Fehler in der Streuung der Messung und kann vernachlässigt werden. Bei longitudinalen Schliffen liegt der Fehler deutlich höher, da die Fasern durch ihre Anordnung nicht immer mittig (im Schwerpunkt) geschnitten werden, was in tendenziell geringeren Durchmessern und höherer Streuung der Messwerte resultiert. Im Fall der lamellaren Morphologie existiert ein Freiheitsgrad bezüglich des Lamellenverlaufs in der transversalen Ebene um die Wachstumsrichtung. Dies wird in Abbildung 14 b deutlich, wenn im Bild die Lamellen oben mit den Lamellen unten verglichen werden. Somit führt eine zum Verlauf nicht orthogonale Präparations-ebene zu höheren Lamellendicken.

Das Vorgehen ist exemplarisch an zwei Mikrostrukturen im Elektronenrückstreukontrast und den dazugehörigen schematischen Darstellungen in Abbildung 14 gezeigt. Die NiAl-Matrix ist dabei dunkel und die (Cr,Mo)-Fasern oder Lamellen sind hell bzw. blau dargestellt. In den schematischen Abbildungen wird die jeweilige Verstärkungsphase vereinfacht, perfekt parallel zur Wachstumsrichtung dargestellt.

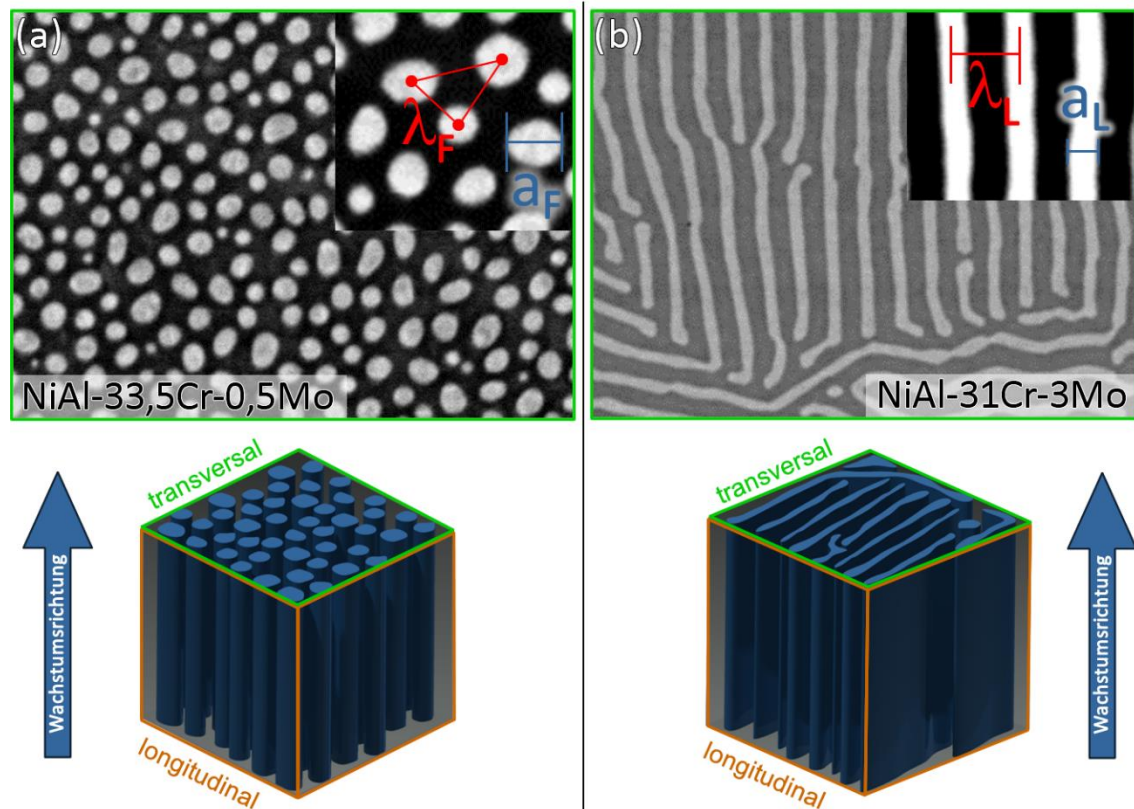


Abbildung 14: Bestimmung von Durchmessern/ Dicken  $a$  und Abständen  $\lambda$  der Fasern (a) und Lamellen (b) an transversalen Querschnitten mit korrespondierenden dreidimensionalen schematischen Darstellungen

Im Fall der faserförmigen Morphologien, NiAl-33,5Cr-0,5Mo und NiAl-9Mo, wurden zur Bestimmung von  $a$  die Durchmesser rechtwinklig zu einander ermittelt. Diese wurden dann mit den Werten des flächenäquivalenten Durchmessers verglichen, um Fehlinterpretationen durch eine etwaige „Verkippung“ der Präparationsebene vorzubeugen. Für die Abstände  $\lambda$  bei den faserförmigen Legierungen wurden die Zentren der Fasern bestimmt und dann mittels einer „Nächster-Nachbar“-Analyse ein Netz gebildet, dabei wurde jedes Zentrum zu einem Knotenpunkt. Die Werte aus dem Randbereich eines Bildes wurden verworfen, da diese nicht den Abstand zum nächsten Nachbarn widerspiegeln.

Bei der lamellaren Morphologie wurde das Vorgehen zur Ermittlung der beiden Werte angepasst. Die Lamellendicken und -abstände wurden einzeln bestimmt. Bei jeder Messung wurde darauf geachtet, dass diese orthogonal zum Lamellenverlauf durchgeführt wurde. Das Linienschnittverfahren [75], S. 75-78 kam bewusst nicht zur Anwendung, da es je nach Ausrichtung des Rasters in Bezug auf den Lamellenverlauf zur Verfälschung der Ergebnisse führt.

In Abbildung 15 sind idealisierte transversale Querschnitte für die faserförmige und die lamellare Morphologie gezeigt. Zusätzlich wurde bei den Fasern eine Unterscheidung hinsichtlich ihrer Form und Anordnung getroffen. Dabei werden die Fasern oder Lamellen bzw. deren Anteile innerhalb der Referenzfläche (dunkler Rahmen) schwarz dargestellt. Unter der Voraussetzung, dass Volumenkonstanz respektive in dieser Betrachtung Flächenkonstanz vorliegt, existiert auch eine Relation zwischen dem Durchmesser  $a_F$  oder  $a_L$  und dem Abstand  $\lambda_F$  oder  $\lambda_L$ . Es ergeben sich je nach Fall a-e in Abbildung 15 verschiedene mögliche Flächenanteile  $A_f$  der Fasern für ein vorgegebenes Verhältnis  $Y = a_F/\lambda_F$  bzw.  $J = a_L/\lambda_L$ . Dies wird im Folgenden zum Vergleich mit den mittels Schwellwertanalyse ermittelten Faser- bzw. Lammellenanteilen verwendet. Für die hexagonale Anordnung mit eckigen Fasern in Abbildung 15 c existiert eine Einschränkung hinsichtlich des  $a_F/\lambda_F$ -Verhältnisses. Dieses kann nicht über 0,866 liegen, da sich ansonsten Fasern überschneiden würden. Für alle anderen Fälle kann das Verhältnis theoretisch gegen 1 gehen, wodurch sich in Abbildung 15 a und e eine geschlossene Fläche bilden kann, was einem Flächenanteil von 100 % für Fasern oder Lamellen entspricht. Bei den Fällen b, c und d ist dies nicht möglich. Diese theoretischen Flächenanteile werden zum Vergleich mit den experimentell bestimmten verwendet.

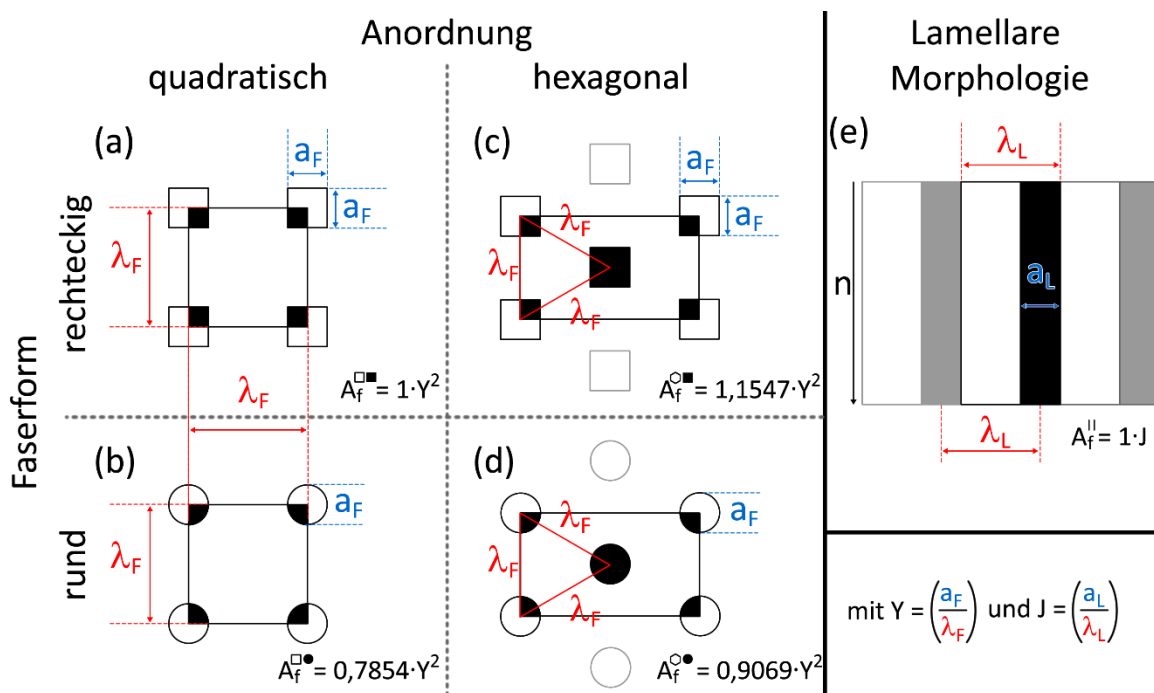


Abbildung 15: Schematische transversale Darstellung der Faserformen und -anordnungen mit daraus abhängigen Flächenanteilen (a-d). Für die lamellare Morphologie ist der Zusammenhang in (e) dargestellt.

#### 4.1.1 NiAl-34Cr

Die Legierung NiAl-34Cr wurde in den drei Geschwindigkeiten 20, 50 und 80 mm/h gerichtet erstarrt. In Abbildung 16 sind die Mikrostrukturen gegenübergestellt und in Tabelle 4 befinden sich die ermittelten Werte für Durchmesser, Abstand und Flächenanteil der Chromfasern. Aufgrund des Elektronenrückstreukontrastes erscheint die Matrix aus NiAl dunkel und die runden Chromfasern hell. Im Einklang mit der Literatur in den Abschnitten 2.4 bis 2.6 zeigt sich der Einfluss der Erstarrungsgeschwindigkeit. Je höher diese ist, desto geringer der Faserdurchmesser und -abstand. Der Faserdurchmesser  $a_F$  sinkt von 617 nm über 470 nm auf 362 nm und der Faserabstand  $\lambda_F$  verringert sich von 1158 nm über 725 nm auf 588 nm. Die „Spitzen“ der Fasern im longitudinalen Schnitt, bspw. bei 50 mm/h in Abbildung 16, ergeben sich durch eine nicht perfekte Ausrichtung der Fasern, wodurch die Präparationsebene des Schliffs nicht immer parallel zur Erstarrungsrichtung liegt.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 16 und die daraus gewonnenen Werte wurden von Kellner et al. [76] zum Vergleich der mittels Phasenfeldsimulation berechneten bzw. simulierten Mikrostrukturen verwendet. In der Veröffentlichung wurde ein Modell, basierend auf dem großkanonischen Potential aufgebaut [77, 78], um die entstehenden Mikrostrukturen bei verschiedenen Erstarrungsgeschwindigkeiten vorherzusagen. Zur Validierung des Modells und der zugrunde gelegten Parameter wurden sowohl zwei- als auch dreidimensionale Simulationen für verschiedene Faseranordnungen durchgeführt. Weiterhin wurde eine Jackson-Hunt-Analyse angewandt [29]. Die Abweichung zwischen den experimentell ermittelten Werten und denen der Simulation für  $a$  und  $\lambda$  lag zwischen 15 und 29 %, was sich durch Vernachlässigung von Nukleationseffekten und Unsicherheiten in den verwendeten Oberflächenenergien bei der Simulation erklären lässt. Dabei überschätzte die Simulation die experimentellen Werte. Qualitativ konnten aber die experimentellen Mikrostrukturen durch die Simulation abgebildet werden.

Tabelle 4: Gemittelte Werte von NiAl-34Cr für Durchmesser, Abstand und Flächenanteil der Chromfasern für die verschiedenen Erstarrungsgeschwindigkeiten (bereits veröffentlicht in [76])

Geschwindigkeit $v$ in mm/h	Durchmesser $a_F$ in nm	Abstand $\lambda_F$ in nm	Flächenanteil $A_f$ in %
20	$671 \pm 112$	$1158 \pm 193$	$34 \pm 3$
50	$470 \pm 39$	$725 \pm 87$	$41 \pm 3$
80	$362 \pm 33$	$588 \pm 77$	$40 \pm 3$

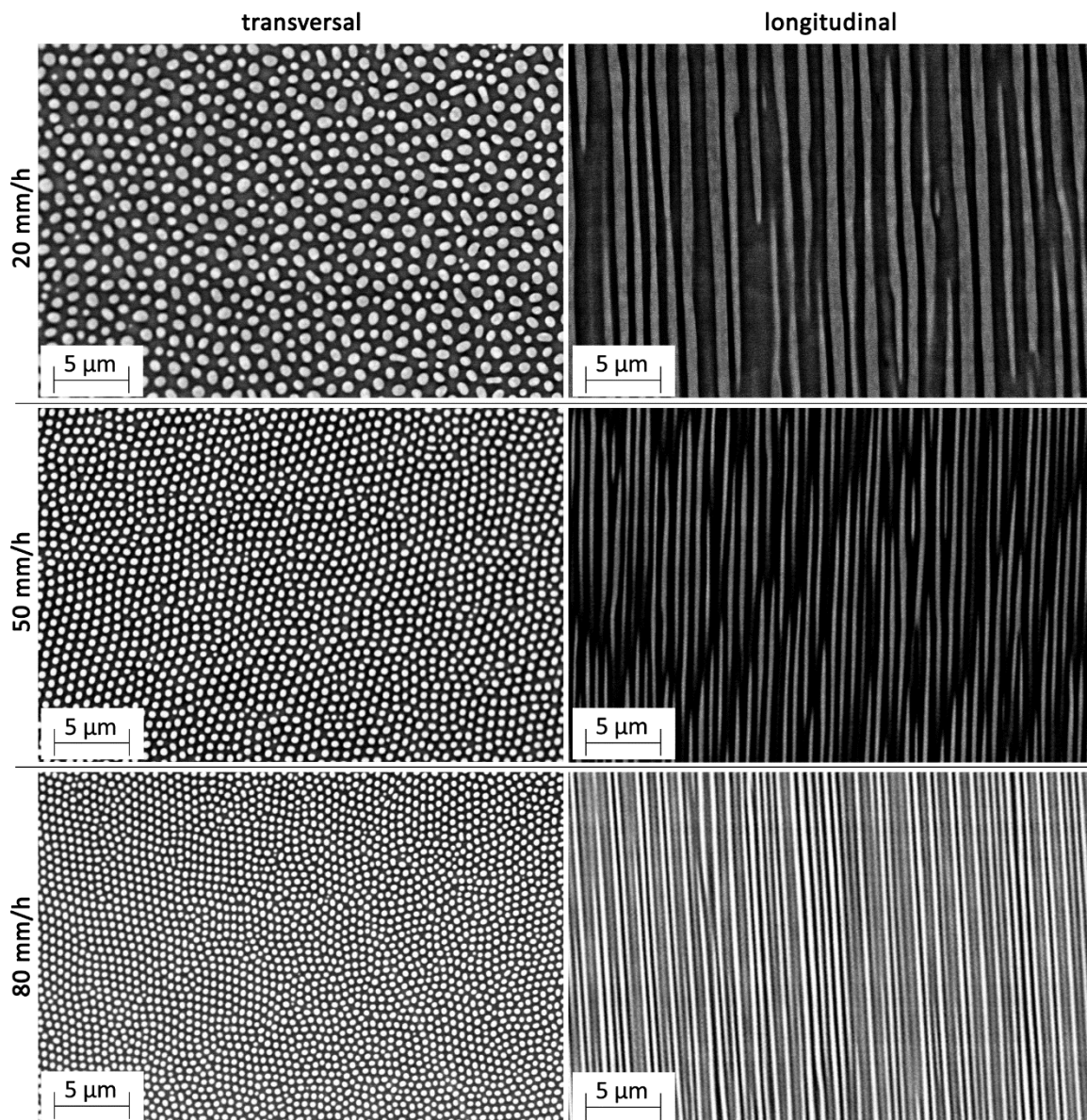


Abbildung 16: Mikrostrukturen im Elektronenrückstreukontrast von gerichtet erstarrtem NiAl-34Cr mit den beiden Phasen NiAl (dunkel) und Cr (hell).

In Abbildung 17 sind die Werte für  $a_F$  und  $\lambda_F$  aus Tabelle 4 für NiAl-34Cr neben Literaturdaten dargestellt. Es zeigt sich, dass der Faserabstand dem von Jackson und Hunt [29] gefundenen Zusammenhang (vgl. Gleichung (1) und (2)) folgt. Dieser wird durch die rote gestrichelte Linie dargestellt, welche eine Steigung von -0,5 aufweist. Die von Walter und Cline [56] und Misra et al. [79] berichteten Abstände liegen trotz der Verwendung eines Bridgman Ofens nahe bei dem dargestellten Verlauf. Einzig die Werte von Haenschke et al. [12] weisen einen entgegengesetzten Trend auf, bei dem mit steigender Erstarrungs-

geschwindigkeit die Werte steigen. Die Autoren geben als möglichen Grund den zellularen Charakter der Proben an, wodurch verschiedene Faserorientierungen auftreten und die NiAl-Matrix nicht einkristallin ist. Ebenfalls ist auch der Betrag der Steigung bei den Faserabständen von 0,16 deutlich flacher als für die anderen dargestellten Werte. Diese Abweichungen konnten nicht abschließend geklärt werden.

Weiterhin bestätigt sich auch der Zusammenhang  $a^2 \cdot v = C_2$  (vgl. Gleichung (3) und (4)) für den Faserdurchmesser (blaue gestrichelte Linie) für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben. Die Literaturwerte weichen allerdings deutlich mehr von den hier ermittelten ab. In der Veröffentlichung von Misra et al. [79] sind keinerlei Angaben bezüglich dem Temperaturgradient oder der verwendeten Rotationsgeschwindigkeit angegeben. Beide Parameter beeinflussen die entstehenden Strukturen maßgeblich und können dazu führen, dass die Durchmesser, Abstände und deren Verhältnisse variieren.

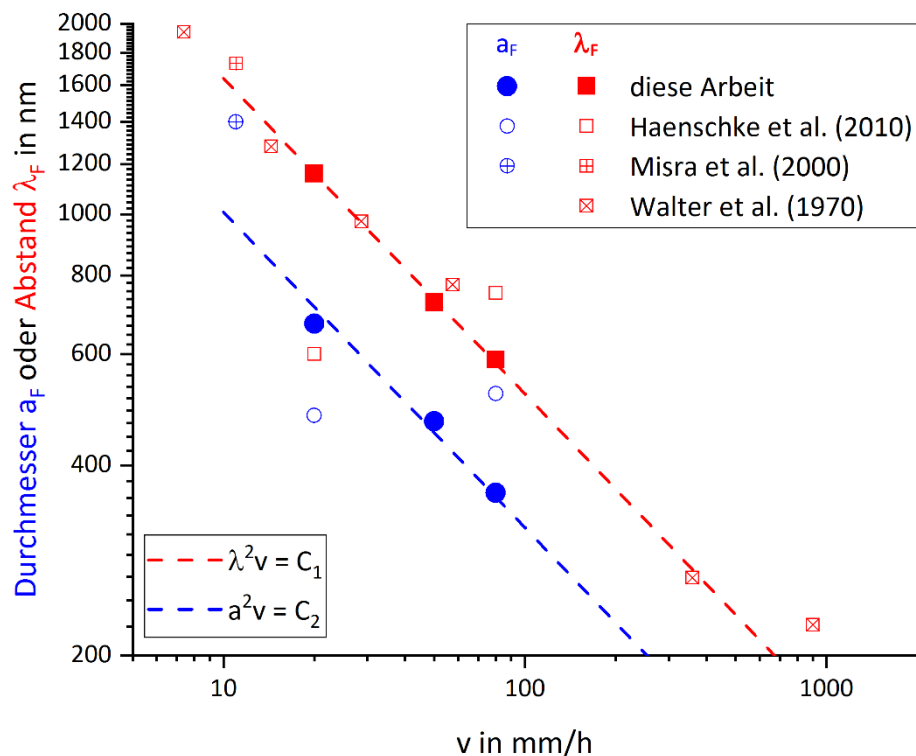


Abbildung 17: Graphische Darstellung der Werte für Durchmesser (blau) und Abstände (rot) der Fasern für die Legierung NiAl-34Cr und Einordnung in die Literatur aus folgenden Quellen: Haenschke et al. (2010) [12], Misra et al. (2000) [79] und Walter et al. (1970) [56]



Die Lage der roten und blauen gestrichelten Linie im Diagramm in Abbildung 17 ist durch den Mittelwert der jeweiligen Konstante C festgelegt. Hierbei wurden die Konstanten  $C_1$  und  $C_2$  für die drei Geschwindigkeiten 20, 50 und 80 mm/h berechnet und anschließend gemittelt. Die Werte der Konstanten sind sehr ähnlich und somit ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Faserdurchmessern (blau) und -abständen (rot) und der jeweils dazugehörigen Linie.

Abschließend sollen die ermittelten Flächenanteile in Tabelle 4 mit den in Abbildung 15 b und d dargestellten Zusammenhängen für runde Fasern verglichen werden. Hierzu werden Faserdurchmesser und -abstände aus Tabelle 4 bzw. deren Verhältnisse herangezogen. Es zeigt sich in Tabelle 5, dass die ermittelten Flächenanteile  $A_f$  3 - 6 % über den berechneten Anteilen für eine quadratische Anordnung mit runden Fasern  $A_f^{\square\bullet}$  und für eine hexagonale Anordnung mit runden Fasern  $A_f^{\circ\bullet}$  liegen. Auch wenn somit keine perfekte hexagonale Anordnung vorliegt, da mehr Fasern im Bezugsbereich vorzufinden sind, liegen die Werte von  $A_f$  in der Nähe zu  $A_f^{\circ\bullet}$ . Außerdem zeigt sich, dass höhere Erstarrungsgeschwindigkeiten  $v$  tendenziell den Anteil an Fasern erhöhen. Die Betrachtung der Phasenanteile für den Temperaturbereich von 1700 bis 1400 K aus dem Phasendiagramm in Abbildung 7 b auf Seite 17 liefert einen Faseranteil von 33,5 bis 34,3 %. Das Diagramm hat nur Gültigkeit für eine unendlich langsame Abkühlungsgeschwindigkeit. Der Phasenanteil spiegelt aber dennoch den Wert für 20 mm/h wider. Da dies auch die langsamste Geschwindigkeit im hier untersuchten Erstarrungsgeschwindigkeitsbereich ist, kann damit die Nähe zum Phasendiagramm erklärt werden.

Tabelle 5: Gegenüberstellung von ermittelten und berechneten Flächenanteilen für NiAl-34Cr

Geschwindigkeit $v$ in mm/h	Verhältnis $a_F/\lambda_F = Y$ in 1	Flächenanteil		
		$A_f^{\square\bullet}$ in %	$A_f^{\circ\bullet}$ in %	$A_f$ in %
20	0,579	26,4	30,5	$34 \pm 3$
50	0,648	33,0	38,1	$41 \pm 3$
80	0,616	29,8	34,4	$40 \pm 3$

Ermittelt:  $A_f$  | Berechnet:  $A_f^{\square\bullet}$  und  $A_f^{\circ\bullet}$

#### 4.1.2 NiAl-33,5Cr-0,5Mo

Die Mikrostruktur der Legierung NiAl-33,5Cr-0,5Mo ist in Abbildung 18 dargestellt. Die Zugabe von 0,5 at.% Molybdän, welches sich in den Chromfasern löst, führt zu einer höheren Unordnung und die Faserform weicht von der kreisrunden in NiAl-34Cr ab. Diese Beobachtung machten auch Cline und Walter [30] am Legierungssystem NiAl-Cr-Mo mit ähnlichen bzw. gleichen Zusammensetzungen. Der Einfluss der Erstarrungsgeschwindigkeit von 40 mm/h kann weitestgehend ausgeschlossen werden, da im vorangegangenen Abschnitt 4.1.1 gezeigt werden konnte, dass der Geschwindigkeitsbereich von 20 bis 80 mm/h zur Ausbildung von kreisrunden Chromfasern führt.

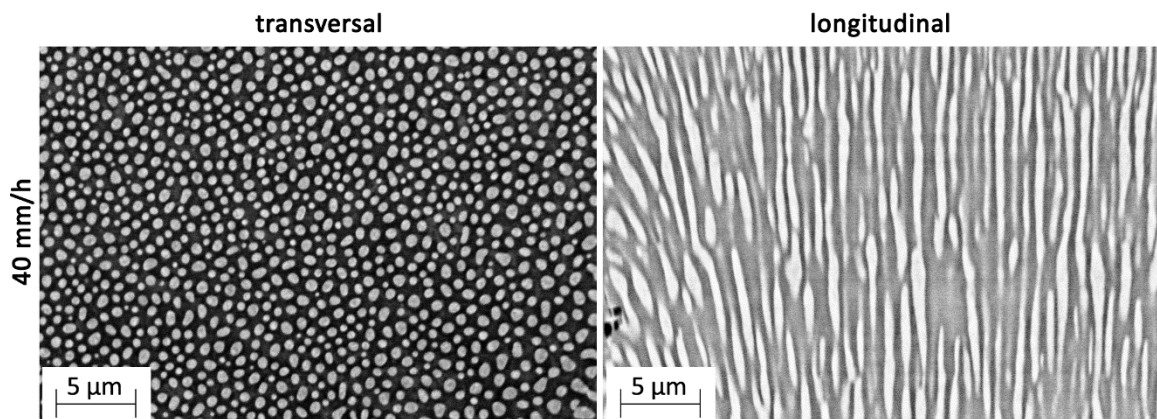


Abbildung 18: Mikrostruktur im Elektronenrückstreukontrast von gerichtet erstarrtem NiAl-33,5Cr-0,5Mo mit den beiden Phasen NiAl (dunkel) und (Cr,Mo) (hell)

In Tabelle 6 sind die ermittelten Werte aus Abbildung 18 zusammengefasst. Im Vergleich zur Legierung NiAl-34Cr liegen diese, wie zu erwarten, leicht oberhalb der Werte für eine Erstarrungsgeschwindigkeit von 50 mm/h. Dies lässt sich durch den im vorangegangenen Abschnitt 4.1.1 gezeigten Trend begründen, bei welchem langsame Erstarrungsgeschwindigkeiten zu höheren Abständen und Faserdurchmessern führen. Die Streuung der Werte bei NiAl-33,5Cr-0,5Mo ist größer, was die eingangs erwähnte „Unordnung“ widerspiegelt und sich durch das Vorliegen von großen und kleinen Faserdurchmessern erklären lässt.

Tabelle 6: Gemittelte Werte von NiAl-33,5Cr-0,5Mo für Durchmesser, Abstand und Flächenanteil der (Cr,Mo)-Fasern für die Erstarrungsgeschwindigkeit von 40 mm/h

Geschwindigkeit $v$ in mm/h	Durchmesser $a_F$ in nm	Abstand $\lambda_F$ in nm	Flächenanteil $A_f$ in %
40	$563 \pm 118$	$947 \pm 191$	$35 \pm 3$

In Abbildung 19 sind die Werte aus Tabelle 6 dargestellt. Hierbei werden die Ergebnisse von NiAl-33,5Cr-0,5Mo mit denen aus dem vorangegangenen Abschnitt 4.1.1 für die Legierung NiAl-34Cr verglichen. Der Grund hierfür ist, dass beide Werkstoffe in derselben Anlage hergestellt wurden und somit von gleichen oder ähnlichen Prozessbedingungen, mit Ausnahme der Erstarrungsgeschwindigkeit, ausgegangen werden kann. Die Mittelwerte für  $a_F$  und  $\lambda_F$  liegen leicht oberhalb der jeweiligen Verlaufslinien (rot und blau), aber innerhalb der experimentellen Streubreite. Die Lage der roten und blauen gestrichelten Linie im Diagramm in Abbildung 19 ist durch den Mittelwert der jeweiligen Konstante C festgelegt. Hierbei wurden die Konstanten für NiAl-34Cr, wie im vorangegangenen Abschnitt 4.1.1 erklärt, zugrunde gelegt.

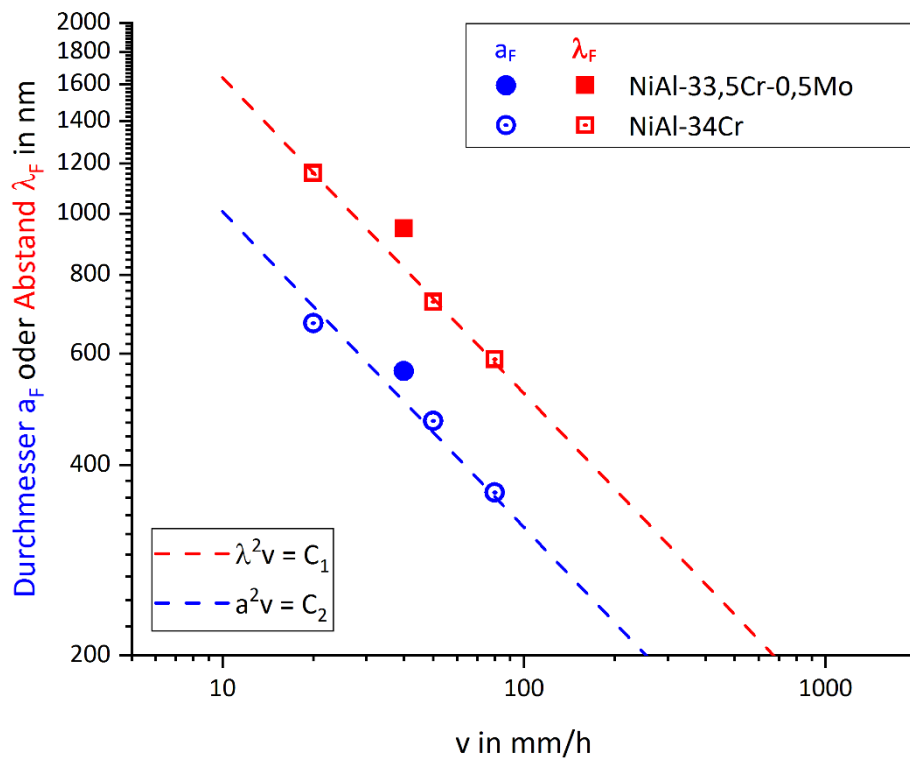


Abbildung 19: Graphische Darstellung der Werte für Durchmesser (blau) und Abstände (rot) der Fasern für die Legierung NiAl-33,5Cr-0,5Mo und Vergleich mit der Legierung NiAl-34Cr aus dem Abschnitt 4.1.1

Die Flächenanteile werden in Tabelle 7 mit den berechneten verglichen. Das Verhältnis zwischen Faserabstand zu Faserdurchmesser von etwa 0,595 ist weitestgehend vergleichbar mit den Verhältnissen aus NiAl-34Cr von 0,579 bis 0,648. Der ermittelte Flächenanteil  $A_f$  liegt unter Berücksichtigung der Standardabweichung von  $\pm 3 \%$  in der Nähe des Wertes  $A_f^{\square\bullet}$  für eine hexagonale Anordnung mit runden Fasern (vgl. Abbildung 15 d). Ebenfalls liefert ein Vergleich mit den Phasenanteilen aus Abbildung 7 b für NiAl-34Cr von 33,5 - 34,3 % eine gute Übereinstimmung zu dem hier ermittelten Wert von  $35 \pm 3 \%$ .

Tabelle 7: Gegenüberstellung von ermittelten und berechneten Faserflächenanteilen von NiAl-33,5Cr-0,5Mo

Geschwindigkeit $v$ in mm/h	Verhältnis $a_F/\lambda_F = Y$ in 1	Flächenanteil		
		$A_f^{\square\bullet}$ in %	$A_f^{\circ\bullet}$ in %	$A_f$ in %
40	0,595	27,8	32,1	$35 \pm 3$

Ermittelt:  $A_f$  | Berechnet:  $A_f^{\square\bullet}$  und  $A_f^{\circ\bullet}$

### 4.1.3 NiAl-31Cr-3Mo

Die Legierung NiAl-31Cr-3Mo wurde mit den zwei Geschwindigkeiten 40 und 102 mm/h gerichtet erstarrt. Das Material mit 40 mm/h wurde am Oak Ridge National Laboratory (ORNL, Tennessee, USA) mit einer Anlage, die Licht über Hohlspiegel auf die Probe fokussiert, hergestellt. Für eine genauere Prozessbeschreibung sei auf die Veröffentlichung von Bei et al. [14] verwiesen. Die andere Probe wurde am Karlsruhe Institut für Technologie mittels induktivem Zonenschmelzen (siehe Abschnitt 3.3) gerichtet erstarrt. Die Mikrostrukturen beider Versuche sind in Abbildung 20 vergleichend dargestellt. Durch die Erhöhung des Molybdängehalts auf 3 at.% ändert sich die Morphologie von faserförmig zu lamellar, wie auch durch Cline und Walter [30] berichtet. Bei 40 mm/h bilden sich regelmäßige Strukturen, in denen die Lamellen weitestgehend parallel nebeneinander vorliegen. Die Lamellendicke  $a_L$  beträgt 609 nm bei 40 mm/h und 346 nm bei 102 mm/h. Die Streuung ist bei der niedrigeren Erstarrungsgeschwindigkeit geringer, was sich durch die niedrigere Standardabweichung widerspiegelt. Der Lamellenabstand  $\lambda_L$  sinkt mit steigender Erstarrungsgeschwindigkeit von 1638 nm auf 697 nm.

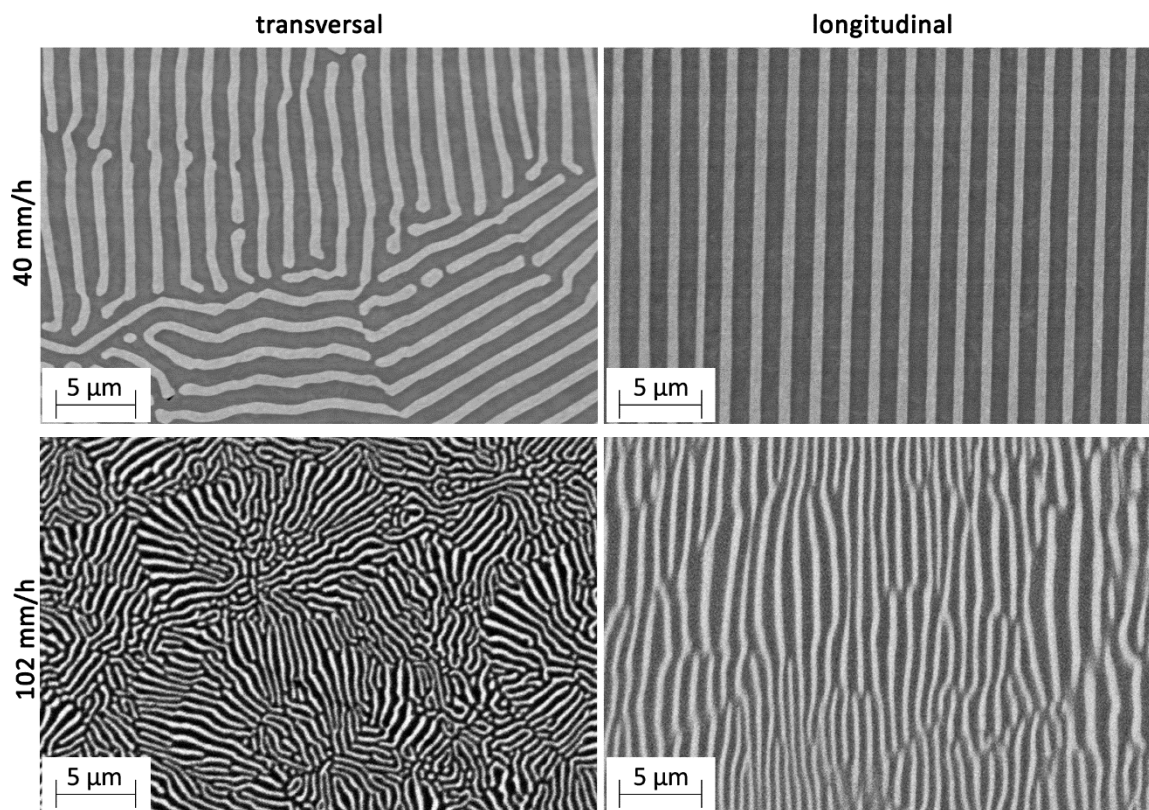


Abbildung 20: Mikrostruktur im Elektronenrückstreukontrast von gerichtet erstarrtem NiAl-31Cr-3Mo mit den beiden Phasen NiAl (dunkel) und (Cr,Mo) (hell)

Die Erstarrungsgeschwindigkeit von 102 mm/h führt neben der Ausbildung von feineren Lamellen und geringeren Lamellenabständen auch zu einem gerichtet zellularen Charakter. Die Lamellendicke ist im Zentrum der Zellen ca. 100 nm geringer als im Randbereich. Weiterhin zeigt sich auch beim Vergleich der beiden longitudinalen Ansichten, dass die Ausrichtung in Erstarrungsrichtung bei 40 mm/h gleichmäßiger ist als bei 102 mm/h. In Tabelle 8 sind die ermittelten Werte für die Lamellendicken und -abstände aus Abbildung 20 für die beiden Erstarrungsgeschwindigkeiten zusammengefasst.

*Tabelle 8: Gemittelte Werte von NiAl-31Cr-3Mo für Lamellendicke, Abstand und Flächenanteil der (Cr,Mo)-Lamellen für zwei Erstarrungsgeschwindigkeiten*

Geschwindigkeit $v$ in mm/h	Dicke $a_F$ in nm	Abstand $\lambda_F$ in nm	Flächenanteil $A_f$ in %
40	$609 \pm 45$	$1638 \pm 68$	$41 \pm 3$
102	$346 \pm 76$	$697 \pm 87$	$43 \pm 6$

Die Werte aus Tabelle 8 sind in Abbildung 21 neben Literaturwerten dargestellt. Für den Vergleich mit der Literatur wurden auch Legierungen mit geringerem und höherem Molybdängehalt herangezogen, um den Einfluss auf Lamellendicke und -abstand zu erfassen. Hierbei muss beachtet werden, dass in keiner der Quellen von der Herstellung verschiedener Legierungszusammensetzungen in einer Anlage berichtet wird, wodurch die vorliegenden Gradienten unterschiedlich sind und es somit zu Abweichungen bei gleichen oder ähnlichen Erstarrungsgeschwindigkeiten kommt.

Der berichtete Lamellenabstand von Raj et al. [80] streut relativ stark über den hier betrachteten Bereich der Erstarrungsgeschwindigkeiten. Unter Vernachlässigung der Werte bei 50,8 und 254 mm/h ergibt sich allerdings ein Verlauf, der weitestgehend der Jackson und Hunt Beziehung [29] in Gleichung (1) folgt. Ähnlich verhält es sich bei Shang et al. [81] für die Legierung NiAl-28Cr-6Mo, sofern der Wert bei 1800 mm/h ausgeschlossen wird, da diese Erstarrungsgeschwindigkeit sehr hoch ist. Der direkte Vergleich der Werte weist jedoch deutliche Unterschiede von bis zu 1  $\mu\text{m}$  auf. Dabei liegen die Werte von Raj et al. [80] immer über denen von Shang et al. [81]. Unabhängig von den unterschiedlichen Legierungen ist der vorherrschende Temperaturgradient maßgeblich. Ein niedriger Temperaturgradient führt bei gleicher Erstarrungsgeschwindigkeit zu höheren Lamellenabständen [82]. Raj et al. [80] verweisen auf einen vergleichbaren Gradienten wie bei Cline und Walter [57], welche diesen mit 10 K/mm angeben. Bei Shang et al. [81] wird der Gradient mit 25 K/mm angegeben, wodurch sich die geringeren Lamellenabstände erklären lassen. Der berichtete Lamellenabstand von Heredia et al. [83] für die nicht genau spezifizierte Legierung NiAl/Cr(Mo) liegt nahe bei dem von Shang et al. [81].

Der im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Lamellenabstand für 40 mm/h liegt ebenfalls in guter Näherung zu den Werten von Shang et al. [81]. Für 102 mm/h ist  $\lambda_L$  deutlich geringer als der Großteil der Literaturwerte. Die größte Übereinstimmung liegt mit den Werten von Yang et al. [84] vor. Ebenfalls ist die Steigung zwischen den beiden Wertepaaren von 40 und 102 mm/h bzw. 50 und 100 mm/h ähnlich. Bezüglich des Trends (rote gestrichelte Linie) mit der Steigung -0,5 stellt dies eine deutliche Abweichung dar. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass die hier untersuchten Materialien in unterschiedlichen Anlagen hergestellt wurden. Somit sind die Herstellungsbedingungen, insbesondere der Temperaturgradient, nicht ohne weiteres vergleichbar.

Die hier ermittelten Lamellendicken liegen weitestgehend unterhalb der Literaturwerte. Der Wert für 102 mm/h liegt sehr nahe bei dem von Heredia et al. [83] von 100 mm/h. Die Steigung zwischen 40 und 102 mm/h liegt mit -0,6 deutlich näher am Verlauf für  $a^2 \cdot v = C_2$  (vgl. Gleichung (3) bzw. (4)).

Die Lage der beiden gestrichelten Linien im Diagramm in Abbildung 21 ist durch den Mittelwert der jeweiligen Konstanten  $C_1$  und  $C_2$  festgelegt. Hierbei wurden die Konstanten für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben mit 40 und 102 mm/h berechnet und anschließend gemittelt. Die jeweiligen Werte der Konstanten sind unterschiedlich für  $C_1$  und ähnlich für  $C_2$ . Somit ergibt sich eine gute Übereinstimmung für die Lamellendicken und der dazugehörigen blauen Linie und Abweichungen für die Abstände und der roten gestrichelten Linie. Diese Abweichungen lassen sich durch die unterschiedlichen Prozessbedingungen erklären, da zwei verschiedene Anlagen zur Herstellung verwendet wurden.

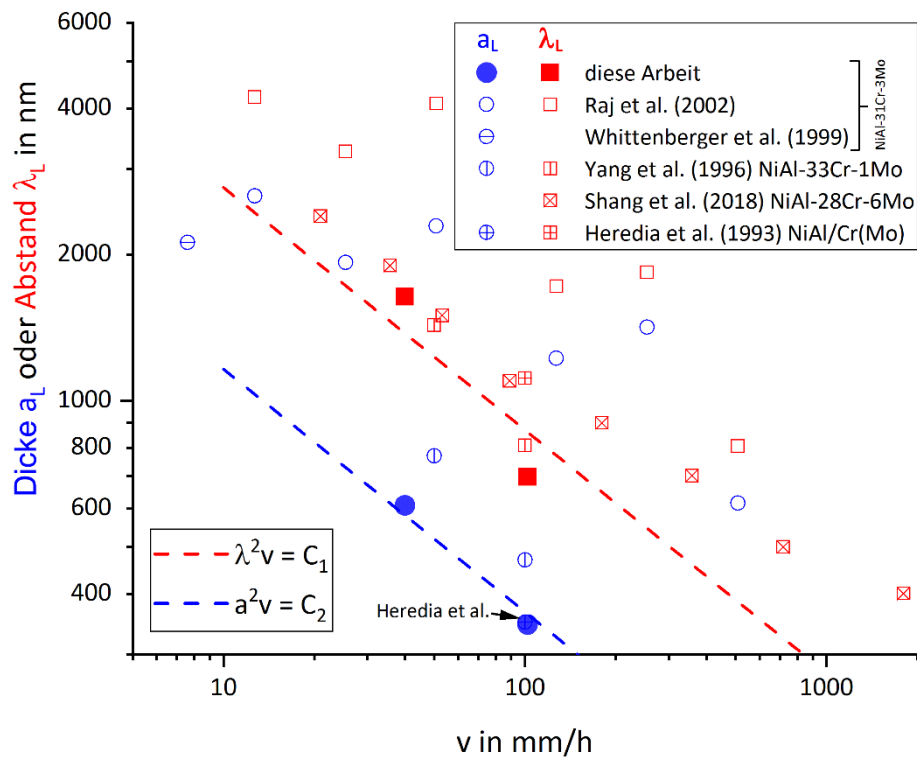


Abbildung 21: Graphische Darstellung der Werte für Lamellendicke (blau) und -abstände (rot) für die Legierung NiAl-31Cr-3Mo und Einordnung in die Literatur aus folgenden Quellen: Raj et al. (2002) [80], Heredia et al. (1993) [83], Whittenberger et al. (1999) [85], Yang et al. (1996) [84] und Shang et al. (2018) [81]

Die ermittelten Flächenanteile für die Lamellen und die aus den Lamellendicken und -abständen berechneten Werte sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die Anteile tendenziell höher liegen als bei Legierungen mit faserförmiger Morphologie. Für 40 mm/h liegt der Wert in der Nähe des berechneten Wertes  $A_f^{II}$ . Es muss jedoch beachtet werden, dass für die berechneten Werte von parallelen Lamellen ausgegangen wird. Es wird dadurch kein Abknicken des Lamellenverlaufs (vgl. Abbildung 20 40 mm/h, transversal) abgebildet. Somit kann der mittels Schwellwertanalyse ermittelte Wert über dem berechneten liegen, da die „Knicke“ hierbei mitgemessen werden. Für 102 mm/h liefert die Abschätzung einen Flächenanteil von 49,6 %, wohingegen die Messung bei  $43 \pm 6$  % liegt. Diese Diskrepanz lässt sich durch den bereits erwähnten zellularen Charakter begründen, der in Abbildung 20 für 102 mm/h transversal gezeigt ist.



Tabelle 9: Gegenüberstellung des ermittelten und berechneten Lamellenflächenanteils für NiAl-31Cr-3Mo

Geschwindigkeit $v$ in mm/h	Verhältnis $a_F/\lambda_F = J$ in 1	Flächenanteil	
		$A_f^{\parallel} \approx J$ in %	$A_f$ in %
40	0,372	37,2	$41 \pm 3$
102	0,496	49,6	$43 \pm 6$

Ermittelt:  $A_f$  | Berechnet:  $A_f^{\parallel}$

#### 4.1.4 NiAl-9Mo

Die Legierung NiAl-9Mo wurde bei 50 mm/h am ORNL gerichtet erstarrt und die Mikrostruktur ist in Abbildung 22 dargestellt. Die Faserform ist im Vergleich zu NiAl-34Cr und NiAl-33,5Cr-0,5Mo rechteckig, was sich mit den Beobachtungen von anderen Autoren deckt [12, 14, 62, 67]. Die „Spitzen“ im longitudinalen Schnitt ergeben sich durch die Lage der Präparationsebene in Relation zur Faserorientierung (vgl. Abschnitt 4.1.1).

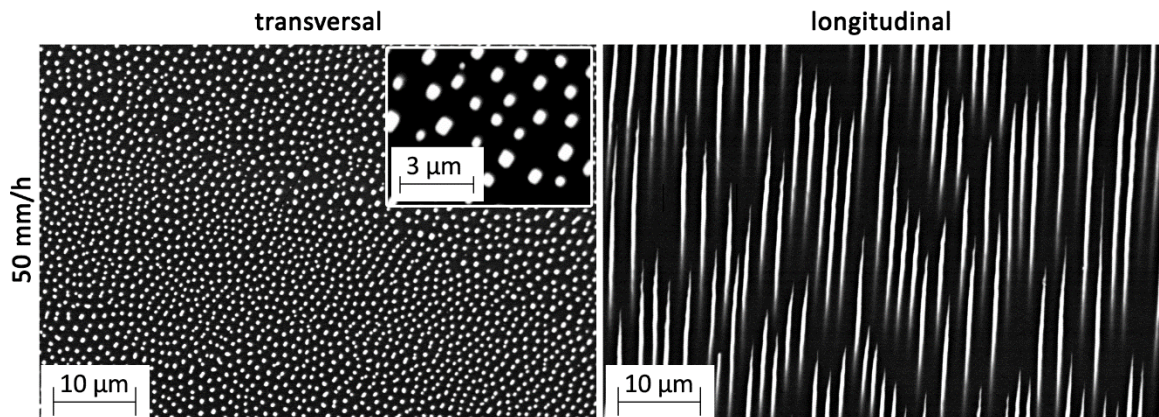


Abbildung 22: Mikrostruktur im Elektronenrückstreukontrast von gerichtet erstarrtem NiAl-9Mo mit den beiden Phasen NiAl (dunkel) und Mo (hell)

Die ermittelten Werte sind nachfolgend in Tabelle 10 zusammengefasst und wurden von Albiez et al. [66] zur Beschreibung von Kriechwiderständen durch ein physikalisch motiviertes Modell verwendet. Hierauf wird in Abschnitt 4.3.4 detaillierter eingegangen.

Tabelle 10: Gemittelte Werte von NiAl-9Mo für Durchmesser, Abstand und Flächenanteil der Molybdän-Fasern für eine Erstarrungsgeschwindigkeit von 50 mm/h

Geschwindigkeit $v$ in mm/h	Durchmesser $a_F$ in nm	Abstand $\lambda_F$ in nm	Flächenanteil $A_f$ in %
50	$729 \pm 121$	$1258 \pm 307$	$15 \pm 4$

In Abbildung 23 werden die Werte aus Tabelle 10 dargestellt und mit der Literatur verglichen. Der ermittelte Durchmesser von  $729 \pm 121$  nm liegt in guter Näherung zu berichteten Faserdurchmessern, beispielweise Zhang et al. [65] mit 740 nm für eine Erstarrungsgeschwindigkeit von 54 mm/h, aber zu hoch im Vergleich zu Bei et al. [14] mit 416 nm für  $v = 60$  mm/h. Der hier bestimmte Abstand der Mo-Fasern von  $1258 \pm 307$  nm liegt innerhalb des Verlaufs von Bei et al. [14] und in guter Näherung zu dem berichteten Wert von 60 mm/h von 1212 nm.

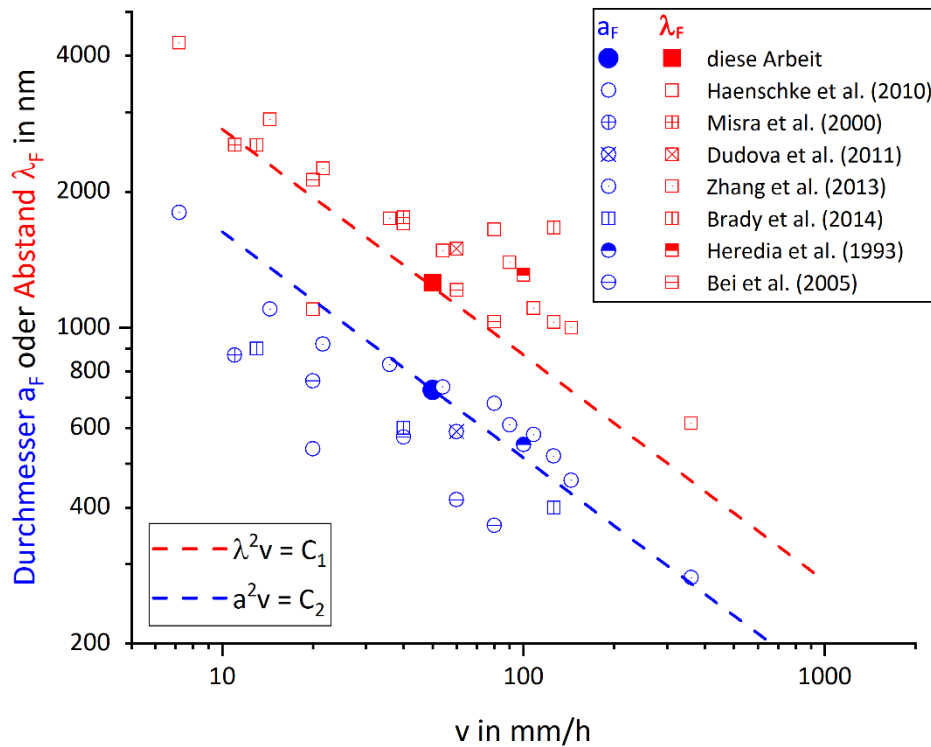


Abbildung 23: Graphische Darstellung der Werte für Durchmesser (blau) und Abstände (rot) der Fasern für die Legierung NiAl-9Mo und Einordnung in die Literatur aus folgenden Quellen: Haenschke et al. (2010) [12], Misra et al. (2000) [79], Dudova et al. (2011) [13], Zhang et al. (2013) [65], Brady et al. (2014) [67], Heredia et al. (1993) [83] und Bei et al. (2005) [14]

Die Lage der beiden gestrichelten Linien im Diagramm in Abbildung 23 ist durch die beiden Konstanten  $C_1$  und  $C_2$  festgelegt. Diese wurden für die Erstarrungsgeschwindigkeit von 50 mm/h berechnet.

Der Flächenanteil der Molybdänfasern wird in Tabelle 11 mit dem für eine hexagonale Anordnung mit eckigen Fasern  $A_f^{\square}$  (vgl. Abbildung 15 c) berechneten verglichen. Das Verhältnis zwischen Faserabstand zu Faserdurchmesser von etwa 0,579 liegt außerhalb der vergleichbaren Versuche von Bei et al. [14] mit den Verhältnissen 0,337 bis 0,359. Somit existiert auch eine signifikant hohe Diskrepanz zwischen dem berechneten Flächenanteil  $A_f^{\square}$  und dem mittels Schwellwertanalyse bestimmten  $A_f$ . Unter Berücksichtigung der Streubreiten für den Faserdurchmesser und -abstand kann ein Verhältnis von 0,388 bestimmt werden. Hierzu wird  $a_F = 729$  nm um die Standardabweichung 121 nm auf  $a'_F = 608$  nm verringert und  $\lambda_F$  um 307 nm auf  $\lambda'_F = 1565$  nm erhöht.

Daraus ergibt sich ein Flächenanteil  $A_f^{\circ\blacksquare} = 17,4 \%$ , welcher in guter Näherung zu  $A_f$  liegt. Unabhängig davon zeigt der transversale Schnitt in Abbildung 22, dass die Mikrostruktur keine perfekte hexagonale Anordnung aufweist wodurch eine Abweichung zwischen berechnetem und gemessenem Flächenanteil erklärt werden kann.

Tabelle 11: Gegenüberstellung des ermittelten und berechneten Faserflächenanteils von NiAl-9Mo

Geschwindigkeit $v$ in mm/h	Verhältnis $a_F/\lambda_F = Y$ in 1	Flächenanteil	
		$A_f^{\circ\blacksquare}$ in %	$A_f$ in %
50	0,579	38,7	$15 \pm 6$

Ermittelt:  $A_f$  | Berechnet:  $A_f^{\circ\blacksquare}$

#### 4.1.5 Zusammenfassung der mikrostrukturellen Entwicklung

Die mikrostrukturelle Entwicklung der gerichtet erstarrten Legierungen NiAl-34Cr, NiAl-33,5Cr-0,5Mo, NiAl-31Cr-3Mo und NiAl-9Mo wurde untersucht. Die Ergebnisse für Durchmesser bzw. Dicke (blau) und Abstand (rot) aus den vorangegangenen Abschnitten 4.1.1 bis 4.1.4 sind in Abbildung 24 zusammengefasst. Es zeigt sich für alle Legierungen, dass mit steigender Erstarrungsgeschwindigkeit diese beiden Größen abnehmen, was im Einklang mit der Literatur ist [13, 14, 56, 65, 67, 79–81, 83–85].

Werden zunächst nur die Ergebnisse bis zu 100 mm/h in Abbildung 24 untereinander verglichen, wird der Legierungseinfluss deutlich, da hierbei die gleiche Anlage am ORNL zu Herstellung verwendet wurde. Es kann abgeleitet werden, dass die gerichtete Erstarrung mit 40 mm/h von NiAl-31Cr-3Mo zu höheren Abständen im Vergleich zu NiAl-33,5Cr-0,5Mo führt. Der Einfluss auf die Lamellendicke ist deutlich geringer und innerhalb der Streubreite der ermittelten Werte.

Die Betrachtung der beiden faserförmigen Legierungen NiAl-9Mo und NiAl-34Cr bei einer Erstarrungsgeschwindigkeit von 50 mm/h in Abbildung 24 zeigt, dass die molybdänhaltige Legierung höhere Faserdurchmesser und -abstände aufweist. Dies kann durch die unterschiedliche chemische Zusammensetzung erklärt werden, welche einen Einfluss auf den sich einstellenden Temperaturgradienten hat.

Es liegt die Vermutung nahe, dass ein Hinzulegieren von Molybdän zu NiAl-34Cr vor allem die Abstände aber auch die Durchmesser vergrößert. Für einen Nachweis dieser Vermutung wären mehr Untersuchungen der eutektischen Legierungszusammensetzungen (rote Linie in Abbildung 9 auf S. 21) nötig, welche alle in einer Anlage hergestellt

werden. Dies gilt insbesondere für Zusammensetzungen, welche eine lamellare Morphologie aufweisen, da ein Vergleich zwischen Fasern und Lamellen, aufgrund der unterschiedlichen Geometrie, nur bedingt sinnvoll ist.

Die Ergebnisse von NiAl-31Cr-3Mo bei 102 mm/h fügen sich gut in den Verlauf der ermittelten Werte für geringere Erstarrungsgeschwindigkeiten ein, obwohl eine andere Anlage zu Herstellung verwendet wurde. Dies spricht für vergleichbare Prozessbedingungen.

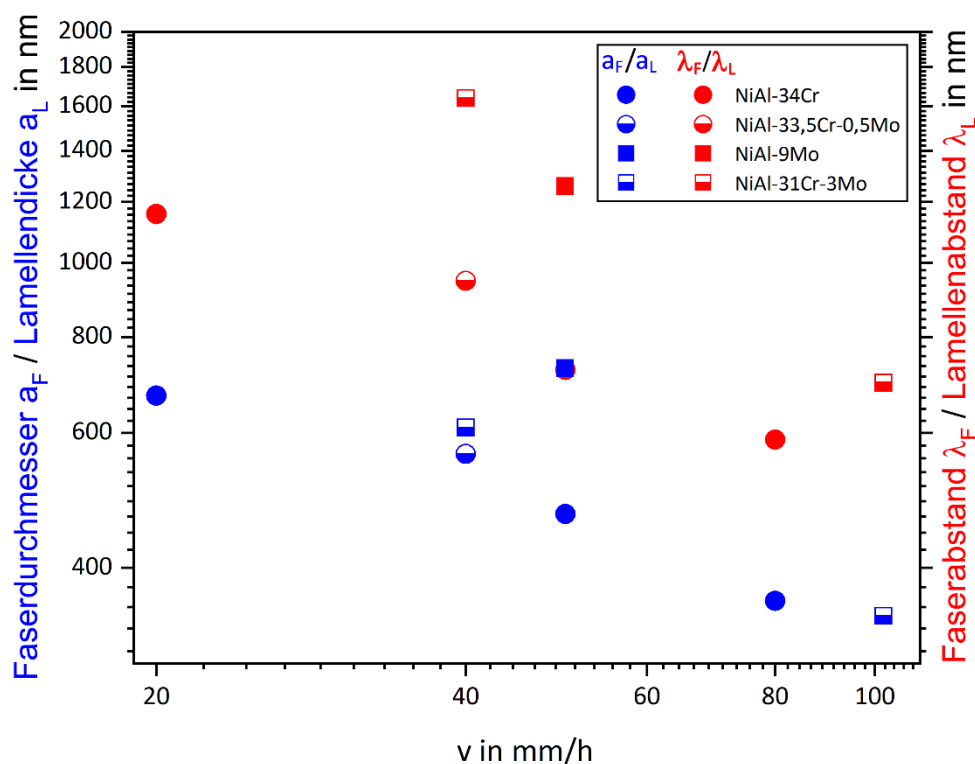


Abbildung 24: Im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Durchmesser/ Dicken und Abstände für die untersuchten Legierungen

In den folgenden beiden Abschnitten werden die hier ermittelten Werte verwendet, um das Oxidationsverhalten in 4.2 und das mechanische Werkstoffverhalten in 4.3 zu bewerten.

## 4.2 Oxidationsverhalten

Die NiAl-B2-Phase zeichnet sich durch einen herausragenden Oxidationswiderstand aus, der auf die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zurückzuführen ist [52]. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten zweiphasigen Werkstoffen soll geprüft werden, welchen Einfluss jeweils die chrom- bzw. molybdänreiche Phase auf das Oxidationsverhalten der jeweiligen Legierung hat. Hierbei wird insbesondere untersucht, ob die lamellare Morphologie der Legierung NiAl-31Cr-3Mo schlechtere Oxidationseigenschaften aufweist, als die faserförmigen der Legierungen NiAl-33,5Cr-0,5Mo und NiAl-9Mo. Diese Hypothese ergibt sich aufgrund von geometrischen Überlegungen der Phasenordnung und ist in Abbildung 25 schematisch veranschaulicht. Hierbei wird NiAl grau dargestellt und die Fasern bzw. Lamellen blau. Die Lamellen sind in Bezug auf ihre Dicke räumlich in zwei Richtungen deutlich ausgedehnt. Dies bedeutet, dass unter Vernachlässigung der Ausdehnung, welche parallel zur Wachstumsrichtung liegt, auf den transversalen Flächen größere Bereiche von einer schützenden Oxidschicht überwachsen werden müssen.

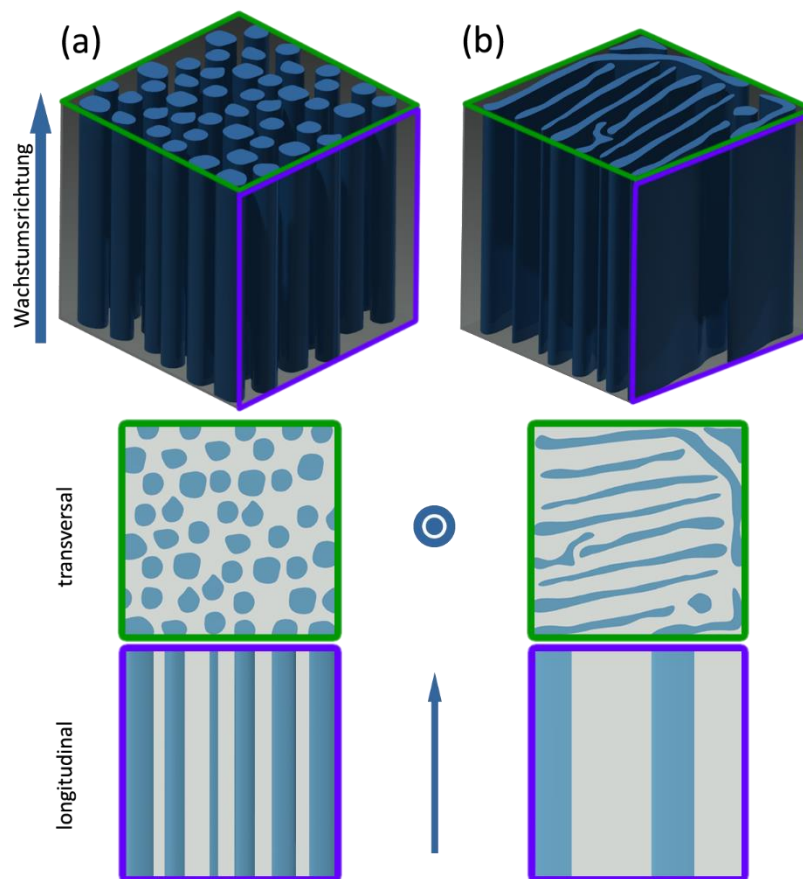
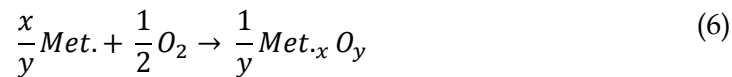


Abbildung 25: Schematische Darstellung der faserförmigen (a) und lamellaren (b) Morphologie zur Veranschaulichung der Unterschiede der zu überwachenden Flächen grün und lila

Die Oxidation von Metallen ( $Met.$ ) mit dem umgebenden Sauerstoff ( $O_2$ ) bzw. sauerstoffhaltigem Medium lässt sich durch die nachfolgende Formel in Gleichung (6) beschreiben und findet statt, wenn diese gemäß dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik zu einer Verringerung der freien Enthalpie  $\Delta G$  führt [86], S. 246-250:



Um abzuschätzen, ob sich eine anhaftende, dichte und somit schützende Oxidationsschicht bilden wird, muss das Pilling-Bedworth-Verhältnis (PBV) überprüft werden, welches durch Gleichung (7) gegeben ist. Hierbei werden die molaren Massen ( $M_{Met.}$  und  $M_{Ox.}$ ), die molaren Volumina ( $V_{Met.}$  und  $V_{Ox.}$ ) sowie die Dichten ( $\rho_{Met.}$  und  $\rho_{Ox.}$ ) von Grundmaterial bzw. Metall ( $Met.$ ) und Oxid ( $Ox.$ ) betrachtet [19], S. 651-653.

Die Aussagekraft vom PBV wird durch chemische Effekte der Legierungselemente, der Art von gebildeten Oxiden und durch die Probengeometrie beeinflusst bzw. herabgesetzt, wodurch Ausnahmen möglich sind [86], S. 271-273.

$$PBV = \frac{V_{Ox.}}{V_{Met.}} = \frac{M_{Ox.} \cdot \rho_{Met.}}{M_{Met.} \cdot \rho_{Ox.}} \quad (7)$$

$PBV < 1$	Riss- und Porenbildung durch geringes Volumen des Oxids
$PBV \approx 1 \dots 2$	Dichte Oxidschicht, Vorliegen von Druckspannungen
$PBV > 2$	Abplatzen der Oxidschicht durch großen Volumenunterschied

In Tabelle 12 sind berechnete PBV-Werte unter Zuhilfenahme von Gleichung (7) für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Legierungen gegenübergestellt. Die notwendigen Daten für die molaren Massen und die Dichten sind aus [38] entnommen. Es zeigt sich, dass NiO auf NiAl und MoO<sub>3</sub> auf Mo zu einer nicht schützenden Oxidschicht führen. Im Fall von NiO durch Riss- und Porenbildung und bei MoO<sub>3</sub> durch einen zu großen Volumenunterschied. Zusätzlich muss bei MoO<sub>3</sub> der Schmelzpunkt von 802 °C [38] und der vergleichsweise hohe Dampfdruck berücksichtigt werden. Dies äußert sich in einem volatilen Verhalten bei Oxidationstemperaturen oberhalb des Schmelzpunktes. Für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Al bzw. NiAl und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Cr deutet das PBV auf anhaftende Oxidschichten hin.

Tabelle 12: Berechnete PBV-Werte. Daten für  $M$  und  $\rho$  aus [38]

Substrat/ Oxid	PBV in 1
Ni/ NiO	1,70
Al/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,29
Cr/ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,00
Mo/ MoO <sub>3</sub>	3,28
NiAl/ NiO	0,76
NiAl/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,76

Im Folgenden soll die Massenänderung  $\Delta m$  bei der Oxidation für zwei unterschiedliche Fälle betrachtet werden. Grundsätzlich führt eine rissbehaftete und/oder poröse Oxidschicht zu einer fortlaufenden Oxidation des Grundmaterials. Diese kann beispielsweise bezogen auf die Probenoberfläche  $A$  linear ablaufen und wird durch Gleichung (8) beschrieben [86], S. 252.

$$\frac{\Delta m}{A} = k_L \cdot t \quad (8)$$

Hierbei ist  $k_L$  die lineare Oxidationskonstante, welche temperaturabhängig ist und durch eine Arrheniusfunktion beschrieben werden kann und  $t$  die Zeit in der die Reaktion abläuft. Die lineare Oxidation kann sowohl als Massenzunahme (Bsp.: Nb oder Ta) als auch Massenabnahme (Bsp.: Molybdän) beobachtet werden. Letztere liegt insbesondere in der Bildung von volatilem MoO<sub>3</sub> begründet [87].

Eine weitere Form der Massenzunahme, sofern eine dichte und schützende Schicht gebildet wurde, ist die parabolische Oxidation. Diese wird für Materialien für den Hochtemperatureinsatz favorisiert [88], S. 404. Das Gesetz ist in Gleichung (9) gegeben [86], S. 253-256.

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p \cdot t \quad (9)$$

Der Grund für das parabolische Verhalten liegt in thermisch aktivierten Diffusionsvorgängen durch die Oxidschicht. Die diffundierenden Spezies können entweder Metallkationen oder Sauerstoffanionen sein. Die Spezies mit der höheren Diffusionsgeschwindigkeit ist die geschwindigkeitsbestimmende. Sofern der Transport der Metallkationen



schneller ist, so wächst die Oxidschicht hin zum sauerstoffhaltigen Gas. Umgekehrt, sofern die Sauerstoffanionen geschwindigkeitsbestimmend sind, wächst die Oxidschicht zum Metallsubstrat. Durch die Diffusionsabhängigkeit kann Gleichung (9) aus dem ersten Fick'schen Gesetz abgeleitet werden [86], S. 254. Hierbei steht  $k_p$  für die temperaturabhängige parabolische Oxidationskonstante. In Abbildung 26 sind  $k_p$ -Werte (als  $k''$  bezeichnet) für einige ausgewählte Metalloxide gegeben. Es wird deutlich, dass die Wachstumsrate von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im hier betrachteten Temperaturbereich am geringsten ist. Im Allgemeinen wird bei der anwendungsbezogenen Werkstoffauswahl darauf geachtet, dass sich eines der drei Oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) mit den kleinsten  $k_p$ -Werten bildet, da diese Oxidschichten die geringste Penetration erlauben und somit den größten Schutz des Grundwerkstoffs darstellen.

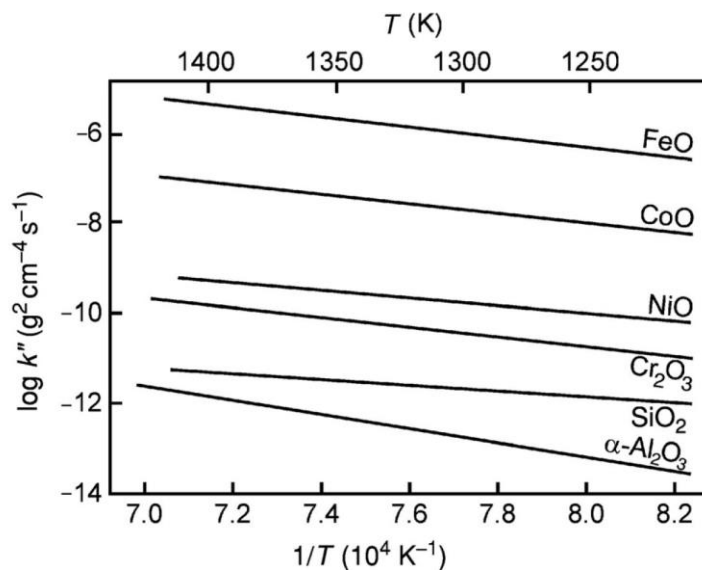


Abbildung 26: Temperaturabhängige Werte für parabolische Oxidationskonstanten für verschiedene Metalloxide [89]

Eine weitere Möglichkeit die Oxidation zu beschreiben ist die Betrachtung der Dicke der Oxidschicht  $z$ . Es gilt dann Gleichung (10) die aus Gleichung (9) entwickelt werden kann. Die Massenänderung  $\Delta m$  kann bei Kenntnis des entstehenden Oxids bzw. der Oxide über die jeweilige Oxiddichte  $\rho_{\text{Ox}}$  in die Oxidschichtdicke  $z$  umgerechnet werden. Der Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und der Probenoberfläche ist in Abbildung 27 dargestellt.

$$z^2 = k'_p \cdot t \tag{10}$$

$$\text{da } k'_p = k_p \left( \frac{m_{\text{Ox.}}}{\rho_{\text{Ox.}} \cdot \Delta m} \right)^2 \text{ und } z \propto \frac{\Delta m}{A_0} \text{ mit } V_{\text{Ox.}} = z \cdot A_0 = \frac{m_{\text{Ox.}}}{\rho_{\text{Ox.}}}$$

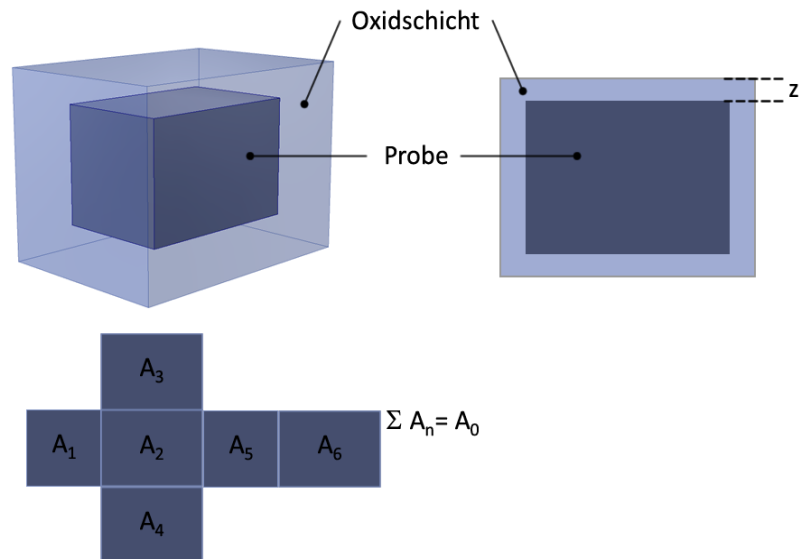


Abbildung 27: Schematische Darstellung einer Probe mit Oxidschicht zur Veranschaulichung der Schichtdicke  $z$  und der Probenoberfläche  $A_0$

In Abbildung 27 ist das Grundmaterial bzw. das Metall dunkelblau und die Oxidschicht mit Dicke  $z$  hellblau gezeigt. Die einzelnen Oberflächen  $A_n$  des Grundmaterials ergeben aufsummiert die Gesamtoberfläche bzw. Ausgangsoberfläche  $A_0$  der Probe zu Beginn der Oxidation. Es wird vereinfachend angenommen, dass die Oberfläche sich durch die Oxidation nicht maßgeblich verändert, was für kleine Oxidschichtdicken  $z$  im Vergleich zu großen Probenoberflächen legitim ist.

#### 4.2.1 Isothermes Oxidationsverhalten

Um das Oxidationsverhalten der Legierungen bzw. der unterschiedlichen Morphologien zu untersuchen, wurden zunächst isotherme Versuche mittels Thermogravimetrie bei 900 °C durchgeführt. Die in den Abschnitten 4.1.2 bis 4.1.4 vorgestellten Proben wurden hierbei verwendet. Im Fall von NiAl-31Cr-3Mo wird ausschließlich die Erstarrungsgeschwindigkeit von 40 mm/h betrachtet, um zwischen den Proben vergleichbare Herstellungsbedingungen zu gewährleisten.

In Abbildung 28 a sind die gemessenen normierten Massenänderungen über der Zeit aufgetragen und in Abbildung 28 b sind diese Verläufe quadratisch dargestellt. Die daraus ermittelten Oxidationskonstanten sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Diese wurden durch Regressionsgeraden ermittelt.

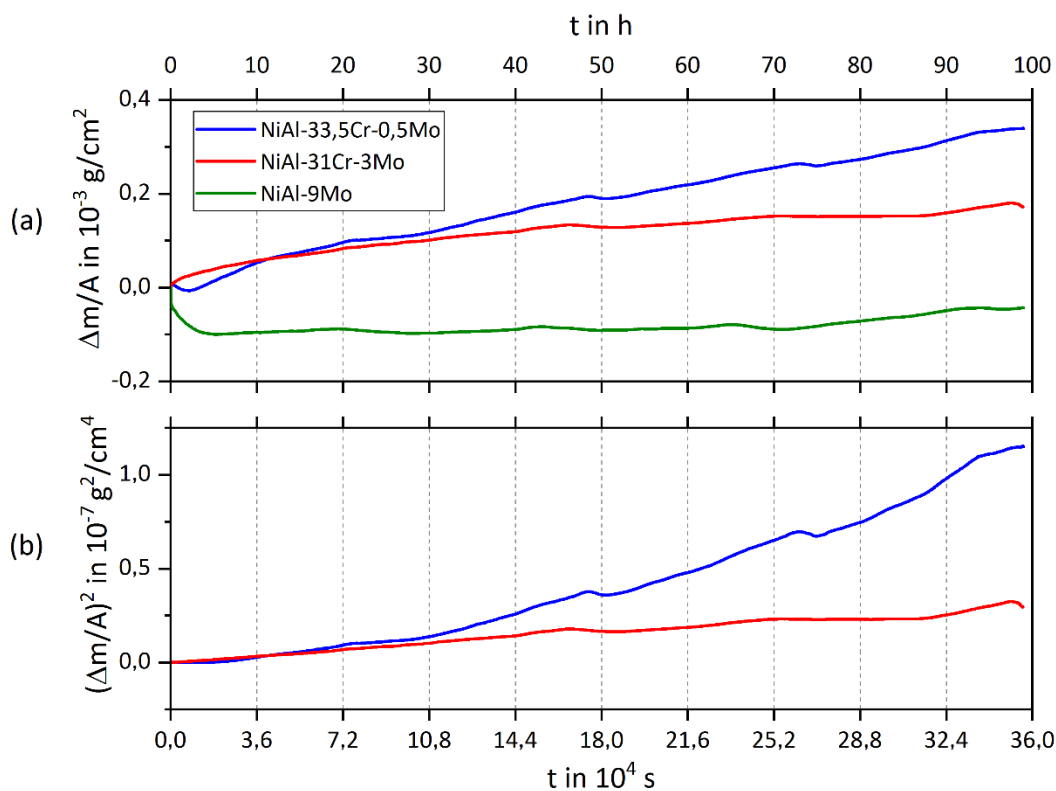


Abbildung 28: Normierte Massenänderung  $\Delta m/A$  (a) und quadratische, normierte Massenänderung  $(\Delta m/A)^2$  (b) über der Oxidationszeit  $t$  bei 900 °C

Bei der Betrachtung der Oxidationsverläufe aus Abbildung 28 a ist augenscheinlich, dass die Probe NiAl-9Mo zunächst Gewicht verliert. Ab etwa fünf Stunden stellt sich weitestgehend ein Gleichgewicht bezüglich ihrer Masse ein. Beides liegt an der kontinuierlichen Verdampfung von volatilem Molybdäntrioxid ( $\text{MoO}_3$ ) und ab fünf Stunden an der parallel stattfindenden Oxidation. Es bildet sich somit keine schützende Oxidschicht, wodurch

eine quadratische Auftragung in Abbildung 28 b entfällt und der  $k_p$ -Wert nicht ermittelt werden kann.

Die beiden chromreichen Legierungen weisen einen annähernd parabolischen Oxidationsverlauf auf. Bei der Probe mit 0,5 at.% Mo kommt es zu Beginn zu einer negativen Massenänderung bis zu einer Oxidationszeit von zwei Stunden. Dies liegt sehr wahrscheinlich wiederum an der Bildung und Verdampfung von  $\text{MoO}_3$ . Der Kurvenverlauf weist bei ca. 50 und 75 Stunden zwei Transienten auf, was als Aufbrechen der Oxidschicht interpretiert werden kann (vgl. Durchbruchoxidation [86] S. 253-257). Dieses Aufbrechen ermöglicht die erneute Oxidation des darunterliegenden Materials und ggf. Neubildung von volatilem Oxid.

Die Probe mit der lamellaren Morphologie (NiAl-31Cr-3Mo) zeigt keinen Massenverlust zu Beginn und die Massenänderung über der Zeit folgt einem parabolischen Verlauf. Es ist hierbei bemerkenswert, dass, obwohl der Molybdängehalt höher ist, es zu keinem messbaren Massenverlust am Anfang kommt.

Zusammenfassend lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. NiAl-31Cr-3Mo weist den höchsten Oxidationswiderstand auf.
2. NiAl-33,5Cr-0,5Mo hat eine höhere Massenzunahme als NiAl-31Cr-3Mo und somit einen geringeren Widerstand gegen Oxidation.
3. NiAl-9Mo zeigt zu Beginn einen deutlichen Massenverlust, wodurch der Oxidationswiderstand im Vergleich minimal ist.

Die am Anfang des Kapitels eingeführte Fragestellung, ob faserförmige im Vergleich zu lamellaren Morphologien höhere Oxidationswiderstände aufweisen, konnte für eine isotherme Versuchsführung von 900 °C bis 100 h mit nein beantwortet werden. Es zeigt sich, dass die Morphologie eine untergeordnete Rolle spielt und für das Oxidationsverhalten vor allem die chemische Zusammensetzung der Phasen und deren Kinetik maßgebend ist. Aus den Zweitphasen der chromhaltigen Legierungen kann  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gebildet werden. Dieses Oxid wirkt als Nukleus für die Umwandlung von  $\theta$ - zu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und begünstigt diese [52, 61, 90]. Dadurch besitzen die hier untersuchten chromreichen Legierungen einen höheren Oxidationswiderstand als NiAl-9Mo, was sich in den hier ermittelten Ergebnissen widerspiegelt.

Die ermittelten parabolischen Oxidationskonstanten sind in Tabelle 13 gegenübergestellt und in Abbildung 29 mit Literaturwerten vergleichend aufgetragen. In Abbildung 29 stellen die eingezeichneten Bereiche typische Oxidationsraten für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dar, welche auf Abbildung 68 im Anhang auf S. 127 basieren. Zudem sind die von Peng et al. [61] und Zhang et al. [72] berichteten Oxidationsraten aufgetragen.

Für NiAl-33,5Cr-0,5Mo liegt der  $k_p$ -Wert mit  $3,37 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \text{ s}$  im Bereich von  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  und in der Nähe des von Grabke [90] berichteten Wertes von  $2,68 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \text{ s}$ , welches auf stöchiometrischem NiAl und NiAl-34Cr nachgewiesen wurde. Da  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ein schnell wachsendes, metastabiles Oxid ist, kann die im Vergleich zu NiAl-31Cr-3Mo höhere Massenzunahme damit erklärt werden. Der Grund für die nicht erfolgte Umwandlung von  $\theta$  zu  $\alpha$  bleibt unklar. Diese scheint bei Peng et al. [61] innerhalb der ersten 100 h teilweise stattgefunden zu haben, was sich in der niedrigeren Oxidationsrate von  $1,4 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \text{ s}$  zeigt und welche nach 1000 h weiter auf  $1,6 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \text{ s}$  sinkt.

Die Oxidationskonstante für NiAl-31Cr-3Mo von  $1,05 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \text{ s}$  liegt niedriger als die für NiAl-33,5Cr-0,5Mo und nahe dem Bereich für  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Hieraus und aus dem Verlauf der Massenzunahme in Abbildung 28 a kann geschlussfolgert werden, dass sich bei dieser Probe eine dichte, schützende Schicht aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  gebildet hat. Ob dies direkt oder durch Umwandlung über die  $\theta$ -Modifikation geschah, kann nicht gesagt werden. Unabhängig davon erklärt dies den höheren Oxidationswiderstand der Legierung. Eine Bildung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  kann ausgeschlossen werden, da dies innerhalb der Umwandlungssequenz  $\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  den Anfang bildet [90]. Die ermittelte Oxidationsrate von NiAl-31Cr-3Mo folgt weitestgehend dem extrapolierten Verlauf der von Zhang et al. [72] untersuchten Legierung NiAl-30,75Cr-3Mo-0,25Ho.

Tabelle 13: Ermittelte parabolische Oxidationskonstanten und Volumenanteile

Legierung	Volumenanteil Zweitphase	$k_p$
	in %	in $\text{g}^2/\text{cm}^4 \text{ s}$
NiAl-33,5Cr-0,5Mo	$35 \pm 3$	$3,37 \cdot 10^{-13}$
NiAl-31Cr-3Mo	$41 \pm 3$	$1,05 \cdot 10^{-13}$
NiAl-9Mo	$15 \pm 4$	-

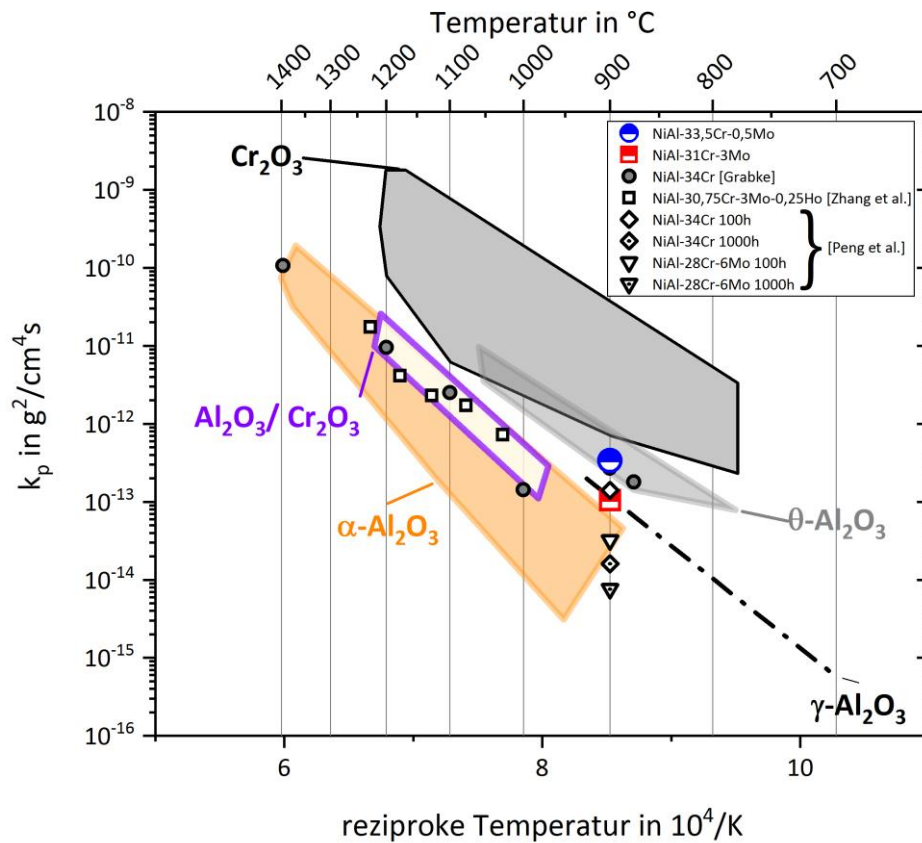


Abbildung 29: Vergleich der ermittelten Oxidationskonstanten mit Literaturwerten von Grabke [90], Zhang et al. [72] und Peng et al. [61] Die dargestellten Bereiche für Aluminium- und Chromoxid basieren auf der detaillierteren Darstellung in Abbildung 68 im Anhang S. 127.

### 4.2.2 Zyklisches Oxidationsverhalten

Für die Bewertung des Oxidationsverhaltens im Hinblick auf Turbinenanwendungen werden Materialien zyklisch getestet, da diese Beanspruchung anwendungsnäher ist [88], S. 402. Dabei wird eine Probe in sauerstoffhaltigem Medium auf eine Zieltemperatur erwärmt und eine bestimmte Zeit oxidiert, bevor diese anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Das Durchlaufen von mehreren Zyklen führt dazu, dass die sich bildende Oxidschicht zyklischen mechanischen Spannungen ausgesetzt wird, welche sich aufgrund der meist unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Grundmaterial ergeben. Dies kann zu Rissbildung und Abplatzungen führen, welche dann in erneuten Massenänderungen resultieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zyklische Oxidationsversuche mit einer Zykluszeit von 100 h und bei Temperaturen von 900, 1000 und 1100 °C für die Legierungen NiAl-33,5Cr-0,5Mo, NiAl-31Cr-3Mo und NiAl-9Mo durchgeführt. Die Gesamtzeit betrug 1000 h.

### 4.2.3 Versuche bei 900 °C

Die ermittelten Massenänderungen sind für die drei Legierungen in Abbildung 30 dargestellt. Zusätzlich ist für NiAl-9Mo die verschobene Kurve dargestellt, welche für die Ermittlung der parabolischen Oxidationskonstanten ab 100 h herangezogen wird.

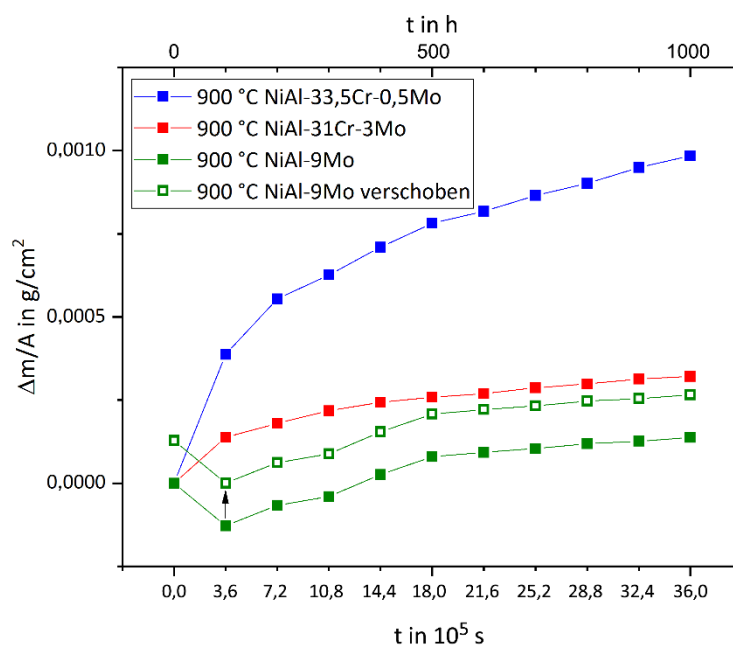


Abbildung 30: Normierte Massenänderungen  $\Delta m/A$  über der Oxidationszeit  $t$  bei  $900^\circ\text{C}$  und zyklischer Versuchsführung

Die größte Massenzunahme weist NiAl-33,5Cr-0,5Mo (blau) auf. Deutlich geringer ist die Massenänderung für NiAl-31Cr-3Mo (rot). Das Oxidationsverhalten von NiAl-9Mo (grün) zeigt auch hier einen Massenverlust während der ersten 100 h. Anschließend weist die Probe eine Massenzunahme auf. Die verschobene Kurve (offene grüne Symbole) wurde, um den Wert des Massenverlustes bei 100 h, nach oben korrigiert, sodass bei 100 h die eigentliche Schutzschichtbildung beginnt und eine Untersuchung eines gegebenenfalls vorliegenden parabolischen Verlaufs durchgeführt werden kann. Das zyklische Oxidationsverhalten der drei Legierungen ist qualitativ mit der isothermen Versuchsführung (vgl. Kapitel 4.2.1) vergleichbar. Die Betrachtung der normierten Massenänderungen bei 100 h, welche in Tabelle 14 zusammengefasst sind, liefert eine gute Übereinstimmung für NiAl-33,5Cr-0,5Mo und NiAl-31Cr-3Mo. Bei NiAl-9Mo ist die Abweichung zwischen isothermer und zyklischer Versuchsführung größer. Dies lässt darauf schließen, dass eine größere Menge Molybdän verdampft sein muss, was sich durch Inhomogenitäten der Mikrostruktur erklären lässt, durch welche eine größere Fläche Molybdän oxidiert wurde. Allerdings muss auch beachtet werden, dass hierbei lediglich zwei Proben mit einander verglichen werden und die Aussage nicht statistisch abgesichert ist.

Tabelle 14: Vergleich der normierten Massenänderungen bei 100 h zwischen isothermer und zyklischer Versuchsführung bei 900°C

	Isotherm* $\Delta m/A$ in $10^{-4}$ g/cm <sup>2</sup>	Zyklisch* $\Delta m/A$ in $10^{-4}$ g/cm <sup>2</sup>	Abweichung $\Delta m/A$ in $10^{-4}$ g/cm <sup>2</sup>
NiAl-33,5Cr-0,5Mo	3,392	3,826	0,437
NiAl-31Cr-3Mo	1,728	1,385	-0,343
NiAl-9Mo	-0,434	-1,283	-0,850

\* bei 100 h

Die quadratische Auftragung der normierten Massenänderung über der Versuchszeit ist in Abbildung 31 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die einzelnen Verläufe der Legierungen in Abbildung 32, Abbildung 33 und Abbildung 34 getrennt voneinander dargestellt.



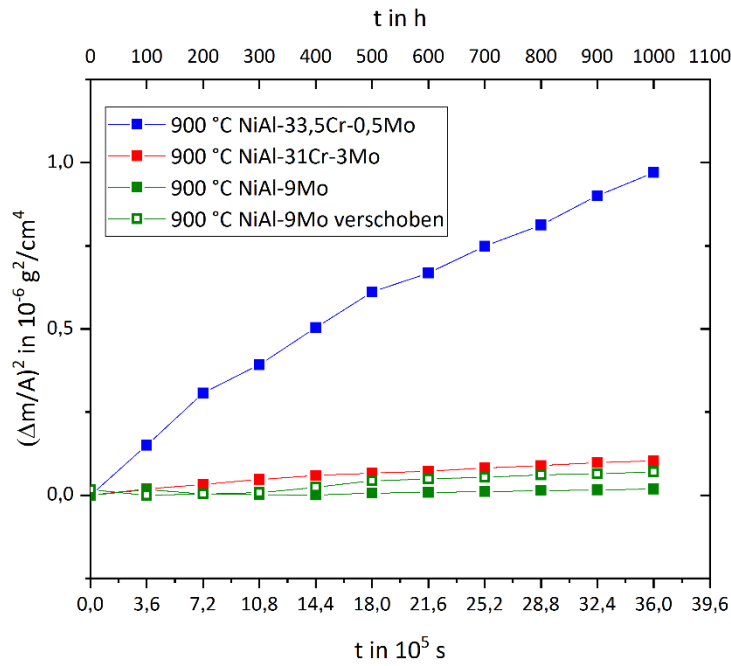


Abbildung 31: Quadratische Auftragung der normierten Massenänderung  $\Delta m/A$  über der Oxidationszeit  $t$  bei 900 °C und zyklischer Versuchsführung

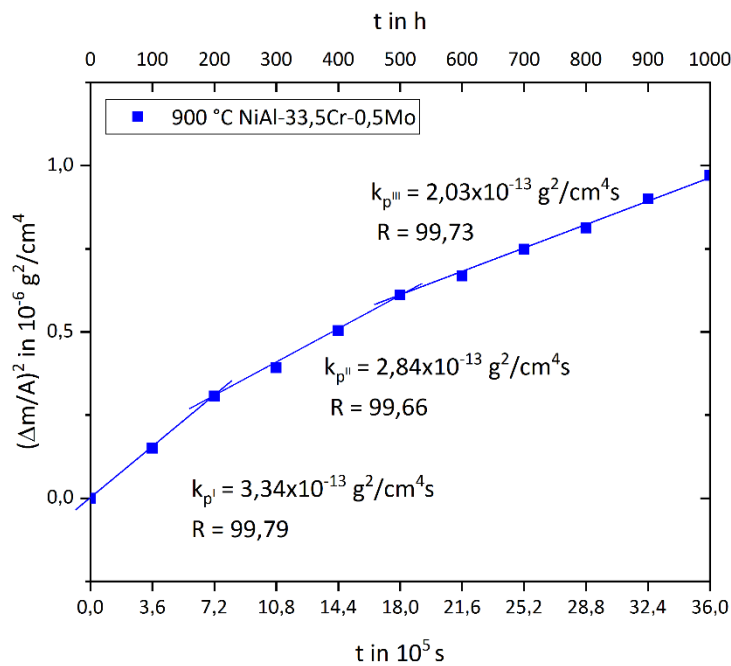


Abbildung 32: Quadratische Auftragung der normierten Massenänderung  $\Delta m/A$  über der Oxidationszeit  $t$  bei 900 °C und zyklischer Versuchsführung für NiAl-33,5Cr-0,5Mo

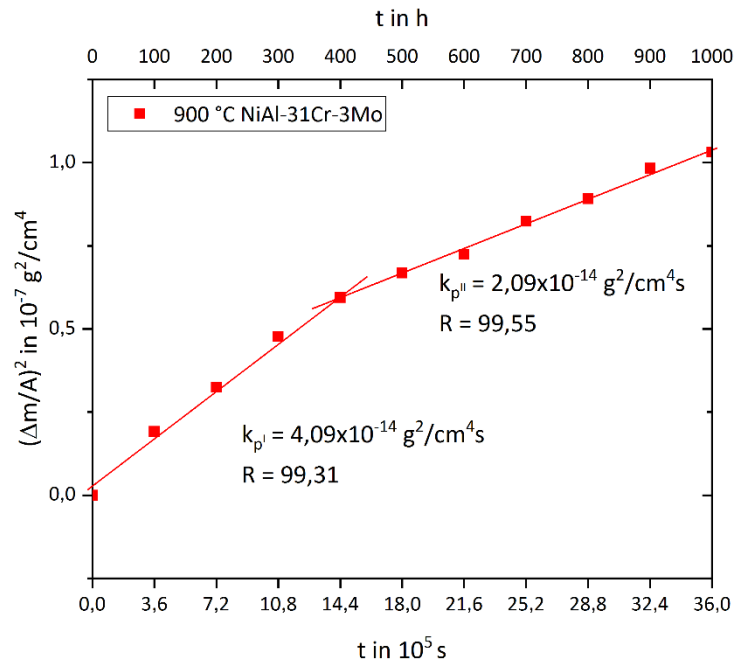


Abbildung 33: Quadratische Auftragung der normierten Massenänderung  $\Delta m/A$  über der Oxidationszeit  $t$  bei  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  und zyklischer Versuchsführung für NiAl-31Cr-3Mo

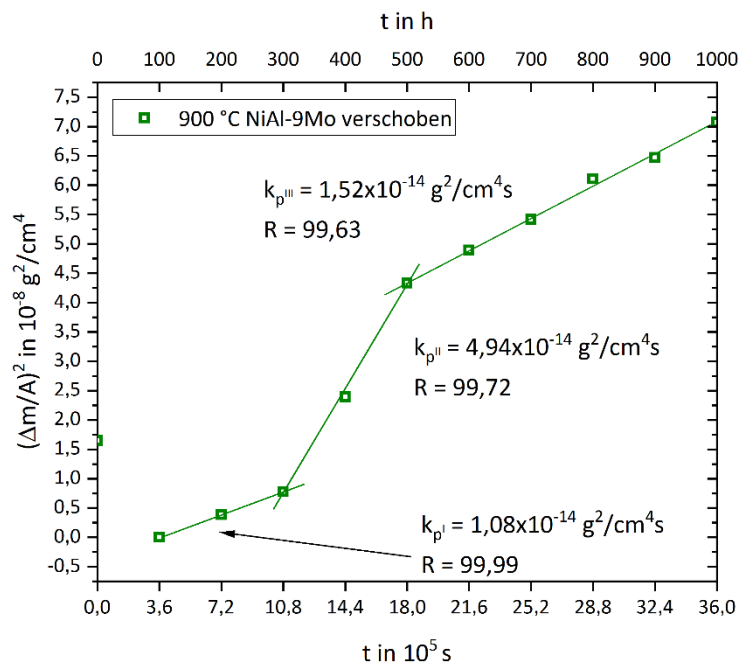


Abbildung 34: Quadratische Auftragung der normierten Massenänderung  $\Delta m/A$  über der Oxidationszeit  $t$  bei  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  und zyklischer Versuchsführung für NiAl-9Mo

Für die Bestimmung der parabolischen Oxidationskonstanten in Abbildung 32, Abbildung 33 und Abbildung 34 wurden Bereiche mit konstanter Steigung identifiziert. Dabei wurde darauf geachtet, dass mindestens drei Punkte im ausgewählten Regime liegen und dass das Bestimmtheitsmaß  $R$  über 99% liegt. Es zeigt sich, dass sich  $k_p$  über der Versuchszeit verändert. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 15 zusammengefasst und in Abbildung 35 vergleichend gegenübergestellt. Für NiAl-33,5Cr-0,5Mo und für NiAl-9Mo konnten drei Bereiche festgestellt werden, für die lamellare Morphologie NiAl-31Cr-3Mo sind es zwei. Die Betrachtung der Oxidationsraten in Tabelle 15 zeigt, dass die  $k_p$ -Werte für NiAl-33,5Cr-0,5Mo und für NiAl-31Cr-3Mo für längere Oxidationszeiten abnehmen. Bei NiAl-9Mo ist dies nicht der Fall.

Tabelle 15: Gegenüberstellung der ermittelten  $k_p$ -Werte für zyklische Oxidation bei 900 °C

	NiAl-33,5Cr-0,5Mo in $\cdot 10^{-14} \text{g}^2/\text{cm}^4 \text{s}$	NiAl-31Cr-3Mo in $\cdot 10^{-14} \text{g}^2/\text{cm}^4 \text{s}$	NiAl-9Mo in $\cdot 10^{-14} \text{g}^2/\text{cm}^4 \text{s}$
$k_{pI}$	33,40	4,09	1,08
$k_{pII}$	28,40	2,09	4,94
$k_{pIII}$	20,30	-	1,52

Der Vergleich der parabolischen Oxidationskonstanten in Abbildung 35 mit der Literatur liefert bei NiAl-33,5Cr-0,5Mo eine präferierte Bildung von  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Dies ist in Übereinstimmung mit dem berichteten Oxidationsverhalten der chemisch ähnlichen Legierung NiAl-34Cr durch Grabke et al. [90] und Peng et al. [61]. Der ermittelte  $k_p$ -Wert für die isotherme Versuchsführung aus dem vorangegangenen Abschnitt 4.2.1 liegt mit  $3,37 \cdot 10^{-13} \text{g}^2/\text{cm}^4 \text{s}$  sehr nahe bei der Oxidationsrate  $k_{pI}$  von  $3,40 \cdot 10^{-13} \text{g}^2/\text{cm}^4 \text{s}$ , die für die ersten 200 h für zyklische Oxidation bestimmt wurde. Die Werte für NiAl-31Cr-3Mo und NiAl-9Mo liegen im Bereich der Bildung von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Weiterhin folgen die Werte der lamellaren Morphologie dem Trend von Zhang et al. [72]. Der Vergleich zwischen isothermer und zyklischer Oxidation bei NiAl-31Cr-3Mo zeigt, dass die zyklische Versuchsführung zu geringeren Oxidationskonstanten führt und der Unterschied fast eine Zehnerpotenz beträgt ( $1,05 \cdot 10^{-13} \text{g}^2/\text{cm}^4 \text{s}$  zu  $2,09 \cdot 10^{-14} \text{g}^2/\text{cm}^4 \text{s}$ ). Dieses Verhalten ist ungewöhnlich, da im Allgemeinen der Oxidationswiderstand bei zyklischer Versuchsführung niedriger ist als bei isothermer. Da die isothermen Versuche nur bis 100 h durchgeführt wurden, muss hierbei davon ausgegangen werden, dass dieses Ergebnis durch die Versuchsführung und Oxidationszeit bedingt ist. Im Fall von NiAl-9Mo liegen die hier bestimmten Oxidationsraten 1,08 bis  $4,92 \cdot 10^{-14} \text{g}^2/\text{cm}^4 \text{s}$  nahe bei bzw. innerhalb des Bereichs der berichteten Werte von Brady et al. [67] zwischen 1,24 bis  $7,3 \cdot 10^{-14} \text{g}^2/\text{cm}^4 \text{s}$  und somit in guter Übereinstimmung.

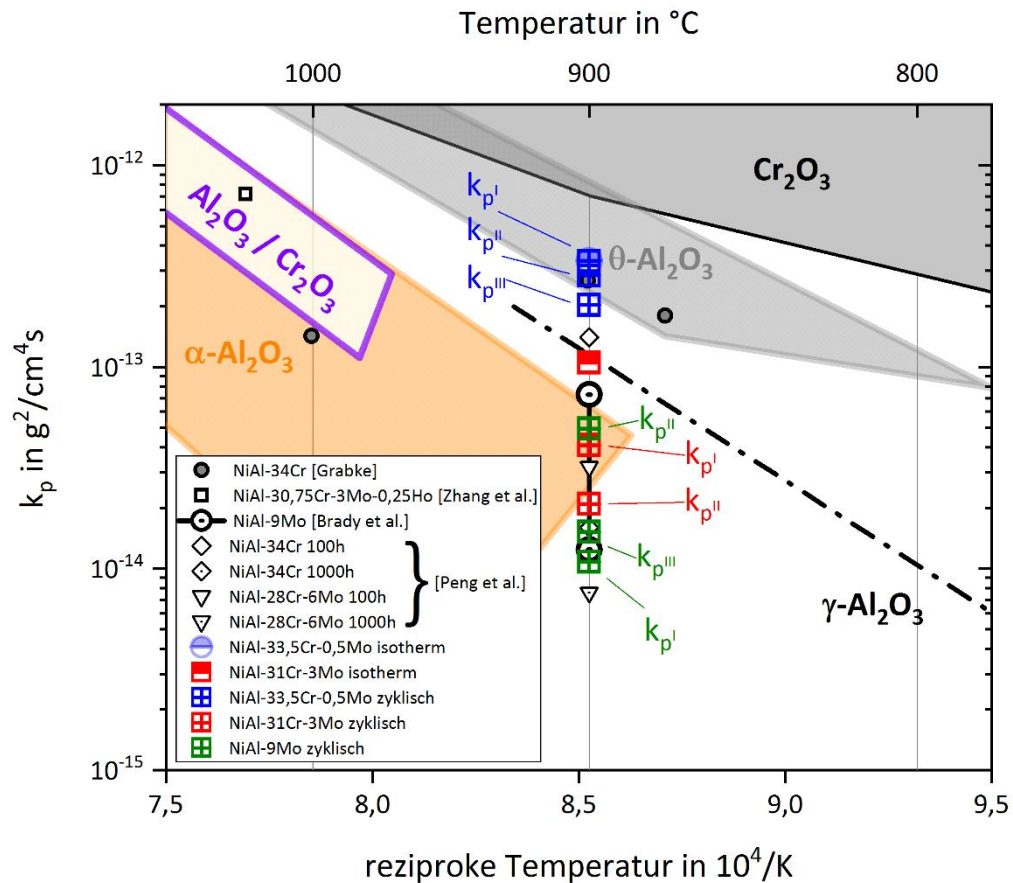


Abbildung 35: Vergleich zwischen den ermittelten  $k_p$ -Werten und zyklischer Oxidation im Vergleich zur isothermen Versuchsführung und Einordnung in der Literatur von Grabke [90], Zhang et al. [72], Brady et al. [67] und Peng et al. [61] für 900°C. Die Bereiche für Aluminium- und Chromoxid basieren auf Abbildung 68 im Anhang S. 127

Zum Nachweis der entstandenen Oxidphasen wurden XRD-Untersuchungen durchgeführt. Die ermittelten Spektren sind in Abbildung 36 für die zyklisch oxidierten Proben bei 900 °C vergleichend aufgetragen. Neben den werkstoffbildenden Phasen NiAl, Cr und Mo sind auch die identifizierten Oxide dargestellt. Da bei allen Röntgenbeugungsanalysen auf einer texturierten Probenseite gemessen wurde, ist zu beachten, dass die Intensitätsverhältnisse der Messdaten von den Literaturdaten deutlich abweichen können. Die zum Vergleich herangezogenen Literaturdaten wurden durch Messungen an Pulvern der jeweiligen Oxide ermittelt. Zusätzlich ist das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis für die zyklisch oxidierten Proben bei 900 °C relativ schlecht, was die Phasenzuordnung erschwert.

Bei allen drei Legierungen ist  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  das primär vorliegende Oxid, was in Übereinstimmung mit den Oxidationsraten im vorangegangenen Teil ist. Im Fall von NiAl-33,5Cr-0,5Mo existieren im Beugungsbild zusätzlich Hinweise auf  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , was die erhöhte Oxidationsrate erklärt. Es konnten nicht alle Reflexe indiziert werden, was auf das Vorliegen von weiteren ggf. unbekanntem Verbindungen hindeutet. In keiner der oxidierten Legierungen bei 900 °C konnte das Spinell  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  nachgewiesen werden, über welches durch Brady et al. [67] bei der Oxidation von NiAl-9Mo berichtet wurde. Mögliche Erklärungen sind die abweichende Zykluszeiten (hier 100 h und in der Veröffentlichung 500 h) und die totalen Oxidationszeiten (hier 1000 h und bei Brady et al. 2000 h) und somit die hier erzeugte Oxidschichtdicke im Vergleich zu gering ist. Die Bildung von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  konnte durch die hier durchgeführten Oxidationsversuche bestätigt werden.

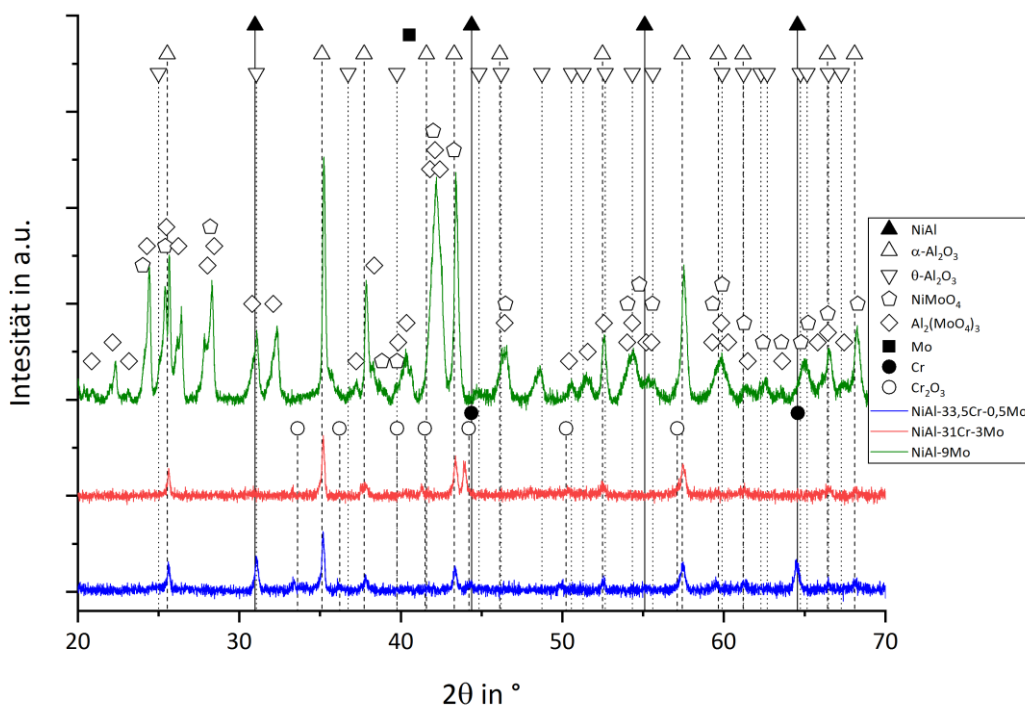


Abbildung 36: XRD-Spektren und Phasenzuordnung der drei Legierungen, welche bei 900 °C zyklisch oxidiert wurden

#### 4.2.4 Versuche bei 1000 °C

Wie im vorangegangenen Teil werden in Abbildung 37 zunächst die ermittelten Massenänderungen für die drei Legierungen dargestellt.

Im Fall von NiAl-9Mo wurde hier die Kurve nicht wie im vorherigen Abschnitt verschoben, was im Folgenden erläutert wird.

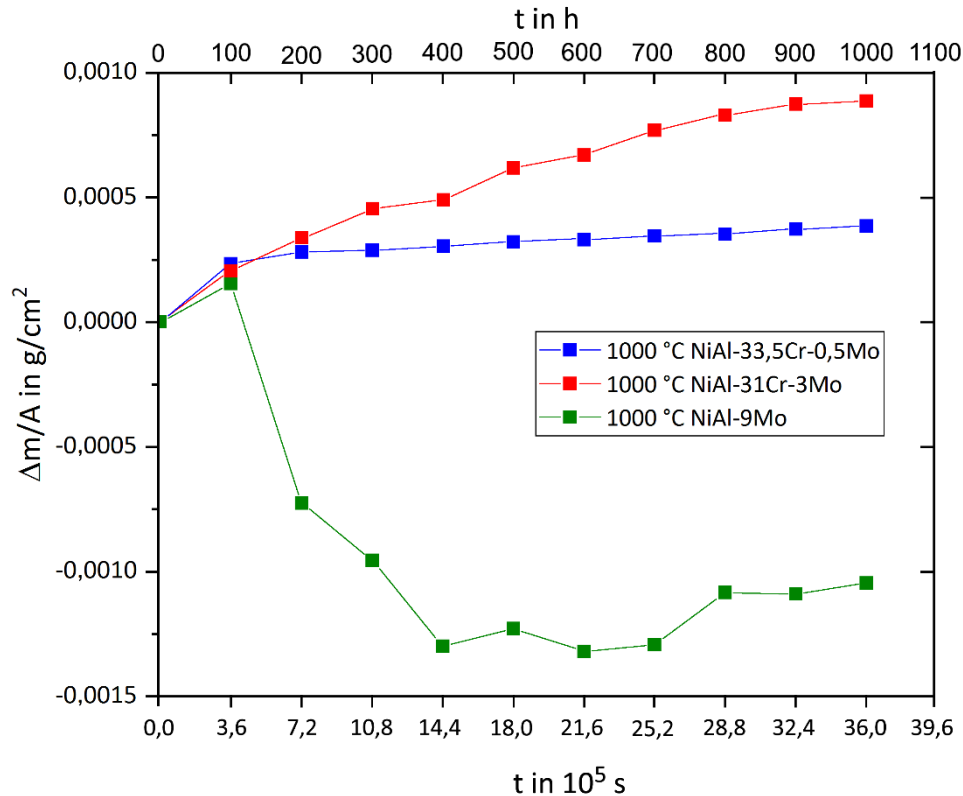


Abbildung 37: Normierte Massenänderungen  $\Delta m/A$  über der Oxidationszeit  $t$  bei 1000 °C und zyklischer Versuchsführung

Es ist ersichtlich, dass die lamellare Morphologie (NiAl-31Cr-3Mo, rot) die größte Massenzunahme über die gesamte Oxidationszeit aufweist. NiAl-33,5Cr-0,5Mo (blau) liegt deutlich darunter und zeigt ab ca. 200 h eine flache, fast lineare Massenzunahme. Innerhalb der ersten 100 h bei 1000 °C zeigt NiAl-9Mo (grün), im Gegensatz zu den Versuchen bei 900 °C, ebenso eine Massenzunahme. Im weiteren Verlauf verändert sich dies allerdings zu einer Massenabnahme ähnlich zum Verhalten im vorangegangenen Kapitel mit dem Zusatz, dass es hier bei 400 und 600 h zu Abplatzungen kam. Die Menge der abgelösten Schicht konnte durch ihr Anhaften am Tiegel nicht genau bestimmt werden. Somit wird die Probe bei der Ermittlung von Oxidationskonstanten außer Acht gelassen. Generell ist aber die Menge an abdampfendem Material hier bei 1000 °C deutlich größer als bei

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

900 °C. Dies wird deutlich, wenn die jeweils normierte Massenänderung bei 300 h betrachtet wird. Bei 1000 °C beträgt diese  $-9,55 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2$  und bei 900 °C  $-4,02 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ .

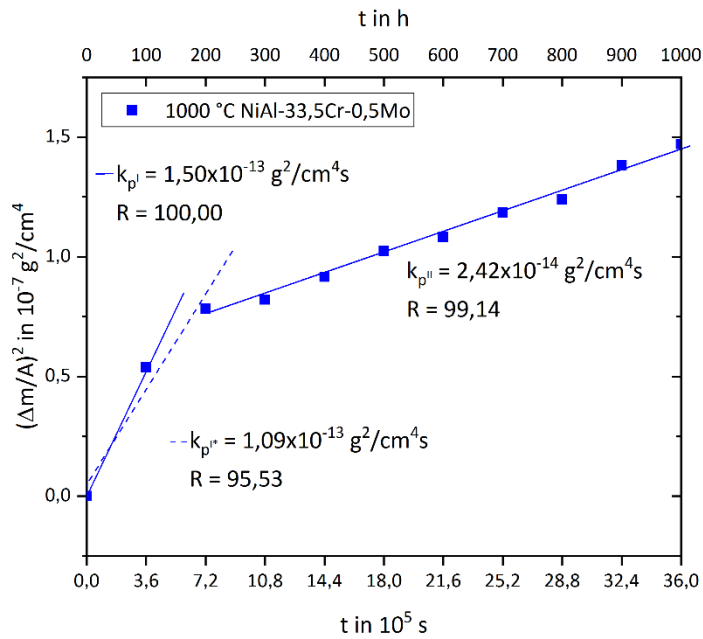


Abbildung 38: Quadratische Auftragung der normierten Massenänderung  $\Delta m/A$  über der Oxidationszeit  $t$  bei 1000 °C und zyklischer Versuchsführung für NiAl-33,5Cr-0,5Mo

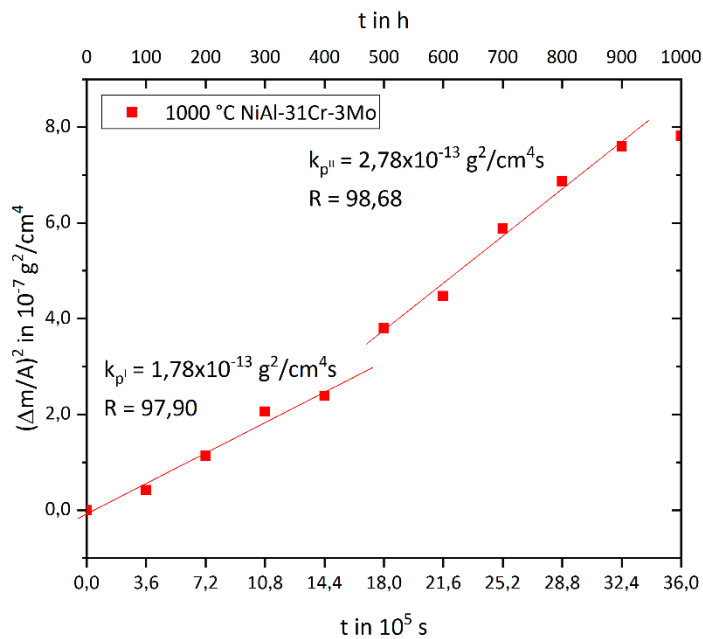


Abbildung 39: Quadratische Auftragung der normierten Massenänderung  $\Delta m/A$  über der Oxidationszeit  $t$  bei 1000 °C und zyklischer Versuchsführung für NiAl-31Cr-3Mo

Die Bestimmung der Oxidationsraten folgt analog zu Abschnitt 4.2.4 aus den Auftragungen in Abbildung 38 und Abbildung 39. Bei der Auswertung wird darauf geachtet, dass mindestens drei Punkte zur Ermittlung der Rate verwendet werden. Im Vergleich zu 900 °C kann das Kriterium  $R > 99$  nicht eingehalten werden.

Im Fall von NiAl-33,5Cr-0,5Mo ändert sich die Oxidationsrate ab 100 h deutlich. Eine Möglichkeit ist, dass der Knickpunkt genau am Schnittpunkt der beiden Ausgleichgeraden von  $k_{pI}$  und  $k_{pII}$  liegt, was einer Oxidationszeit von ca. 135 h entspricht. Der genaue Punkt kann aufgrund der 100 h-Intervalle nicht aufgelöst werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass es sich bei dem Wert bei 200 h um den Knickpunkt handelt, aber das Oxidationsverhalten davor nicht parabolisch ist.

Die Werte bei NiAl-31Cr-3Mo streuen stark. Zusätzlich sei darauf hingewiesen, dass der letzte Wert bei 1000 h durch nicht quantifizierbare Abplatzungen beeinflusst wurde.

Die ermittelten  $k_p$ -Werte sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Bei NiAl-33,5Cr-0,5Mo beträgt die Oxidationsrate innerhalb der ersten 300 h  $10,9 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{s}$  und sinkt dann auf einen Wert von  $2,4 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{s}$  für den Zeitraum von 300 bis 1000 h ab. Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass die Oxidschicht einen gewissen schützenden Charakter aufweist. Im Fall von NiAl-31Cr-3Mo steigt die Oxidationsrate von  $17,8 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{s}$  für die ersten 400 h auf  $27,8 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{s}$  für Oxidationszeiten über 400 h. Aus diesen Werten kann der Schluss gezogen werden, dass der Oxidationswiderstand von NiAl-31Cr-3Mo geringer als für NiAl-33,5Cr-0,5Mo ist und dass die Oxidschicht nur bedingt den Grundwerkstoff schützt.

Tabelle 16: Gegenüberstellung der ermittelten  $k_p$ -Werte für zyklische Oxidation bei 1000 °C

	NiAl-33,5Cr-0,5Mo in $\cdot 10^{-14} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{s}$	NiAl-31Cr-3Mo in $\cdot 10^{-14} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{s}$	NiAl-9Mo in $\cdot 10^{-14} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{s}$
$k_{pI}$	10,9	17,8	-
$k_{pII}$	2,4	27,8	-

Aus Abbildung 40 ist ersichtlich, dass das Oxidationsverhalten von NiAl-33,5Cr-0,5Mo auf die Bildung von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  für beide ermittelten  $k_p$ -Werte hinweist. Der Wert  $k_{pI}$  liegt sehr nah bei dem vom Grabke et al. [90] für die chemisch ähnliche Legierung NiAl-34Cr. Der zweite, bestimmte Wert  $k_{pII}$  liegt deutlich darunter, beschreibt allerdings auch das zyklische Oxidationsverhalten für 200 bis 1000 h, wohingegen durch Grabke et al. [90] nur ein Oxidationszeitraum bis 70 h untersucht wurde.



Die lamellare Legierung NiAl-31Cr-3Mo zeigt, bezogen auf die Oxidationsraten, die Bildung von sowohl  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als auch  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Die Extrapolation der Werte von Zhang et al. [72] auf 1000 °C zeigt, dass die ermittelten Werte in guter Näherung liegen.

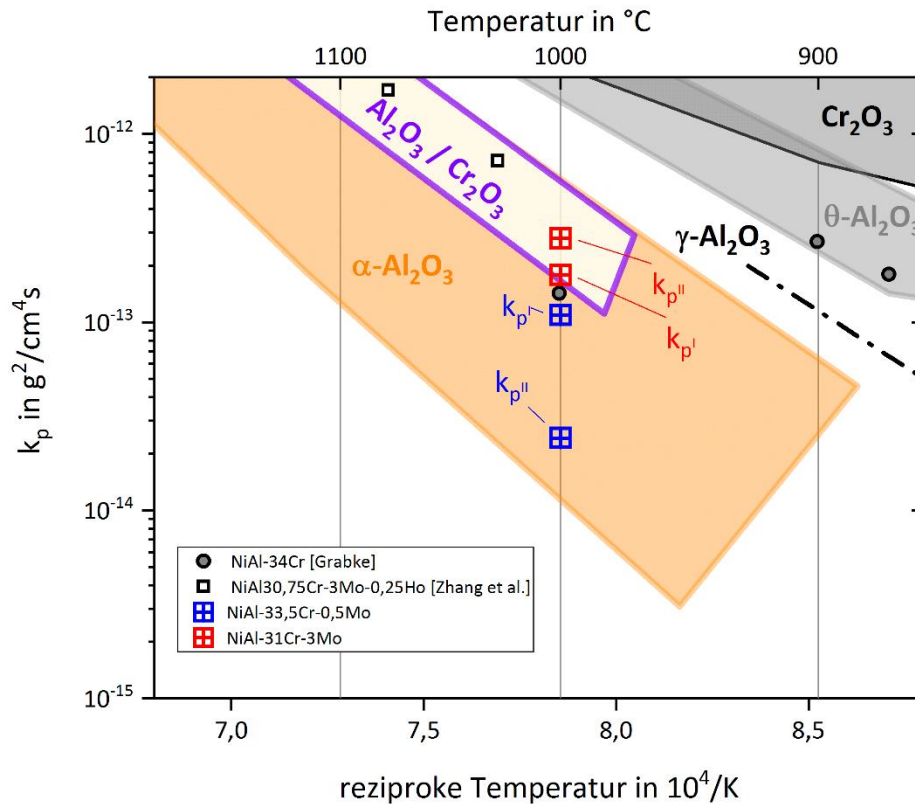


Abbildung 40: Vergleich zwischen den ermittelten  $k_p$ -Werten und zyklischer Oxidation im Vergleich zur isothermen Versuchsführung und Einordnung in die Literatur für 1000 °C (vgl. Abbildung 68 im Anhang S. 127)

Zur Klärung der entstandenen Oxide folgt wieder eine Betrachtung mittels Röntgenbeugung analog zum vorangegangenen Abschnitt. Diese ist in Abbildung 41 dargestellt. In allen drei Legierungen konnte  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  als dominierendes Oxid nachgewiesen werden.

Im Fall von NiAl-31Cr-3Mo existieren Hinweise auf die Bildung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{CrO}_2$ . Werden die Massenzunahmen von 900 °C und 1000 °C vergleichend betrachtet, erklärt die Bildung dieser Chromoxide die erhöhte Massenzunahme im Vergleich zu NiAl-33,5Cr-0,5Mo und somit den Unterschied im Oxidationsverhalten.

Im Spektrum von NiAl-9Mo existieren neben  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auch Reflexe, die  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugeordnet werden konnten. Zusätzlich entstehen bei der Oxidation auch komplexere Verbindungen wie Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und NiMoO<sub>4</sub>. Letztere sind sehr wahrscheinlich der Grund für die fehlende Ausbildung einer schützenden Oxidschicht.

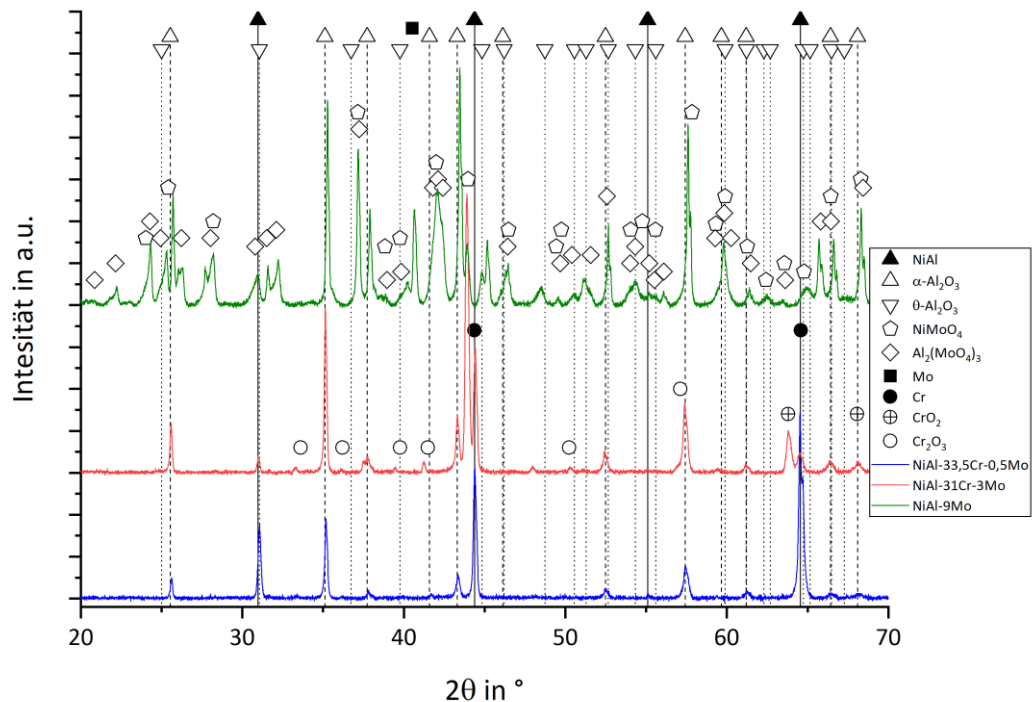


Abbildung 41: XRD-Spektren und Phasenzuordnung der drei Legierungen, welche bei 1000 °C zyklisch oxidiert wurden

Abschließend wird die Oxidschicht mittels Rasterelektronenmikroskop und EDX untersucht. Die Ergebnisse der Elementverteilung sind in Abbildung 42 dargestellt. Auch hierbei wird ersichtlich, dass die Oxidschicht sich im Wesentlichen aus Aluminium und Sauerstoff zusammensetzt. Die Ergebnisse sind somit konsistent zu den XRD-Spektren, was die Bildung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> angeht. Ebenso ist eine geringere Menge an Chrom in bzw. nahe bei der Oxidschicht sichtbar, was zu der beobachteten Bildung von Chromoxiden in NiAl-31Cr-3Mo passt. Die Oxidschichten weisen kaum bis keine Risse oder Poren auf, wodurch die entstandenen Schichten das Grundmaterial gut schützen.

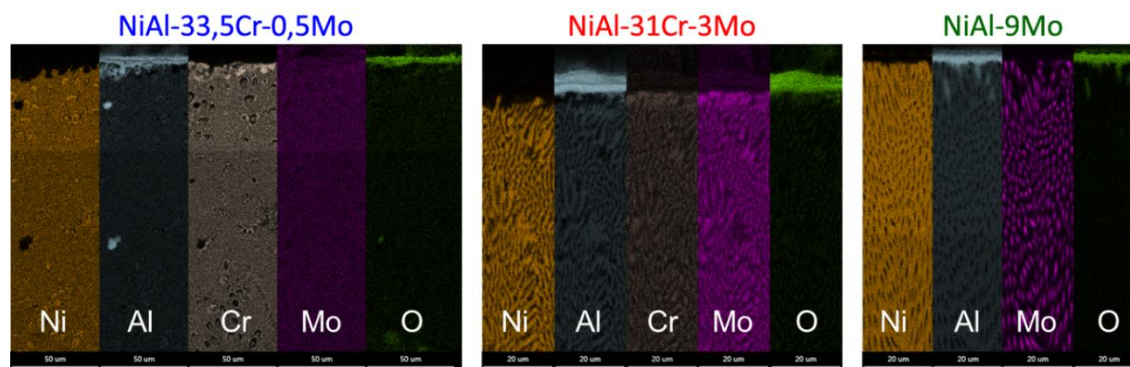


Abbildung 42: Ermittelte Elementverteilung im Bereich der Oxidschicht für die zyklisch oxidierten Proben bei 1000 °C

Die aus Abbildung 42 ermittelten Schichtdicken sind nachfolgend in Tabelle 17 gegenübergestellt.

Tabelle 17: Oxidschichtdicken für die Versuche bei 1000°C

Legierung	Schichtdicke in µm	Standardabweichung in µm
NiAl-33,5Cr-0,5Mo	3,59	0,61
NiAl-31Cr-3Mo	4,58	0,99
NiAl-9Mo	3,24	0,47

Die Schichtdicken der chromreichen Legierungen geben qualitativ den Verlauf der Massenzunahmen (vgl. Abbildung 37) wieder. Bei NiAl-9Mo muss beachtet werden, dass die Probe in den ersten 600 h Masse verloren hat und es erst danach zu einem Anstieg kam. Die ähnlichen Schichtdicken von NiAl-9Mo und NiAl-33,5Cr-0,5Mo lassen sich durch den Anstieg nach 600 h bei NiAl-9Mo erklären und zeigen, dass die Oxidation der NiAl-Matrix prinzipiell nach dem gleichen Mechanismus abläuft wie in den anderen beiden Legierungen.

#### 4.2.5 Versuche bei 1100 °C

Abschließend wird das Oxidationsverhalten bei 1100 °C und die ermittelten Massenänderungen in Abbildung 43 betrachtet. Qualitativ verhalten sich zwei der drei Legierungen ähnlich den Versuchen bei 1000 °C bezüglich ihrer Massenzunahme. Den mit Abstand höchsten Oxidationswiderstand weist NiAl-33,5Cr-0,5Mo (blau) auf, danach folgt die lamellare Morphologie (rot) und die molybdänreiche Legierung (grün).

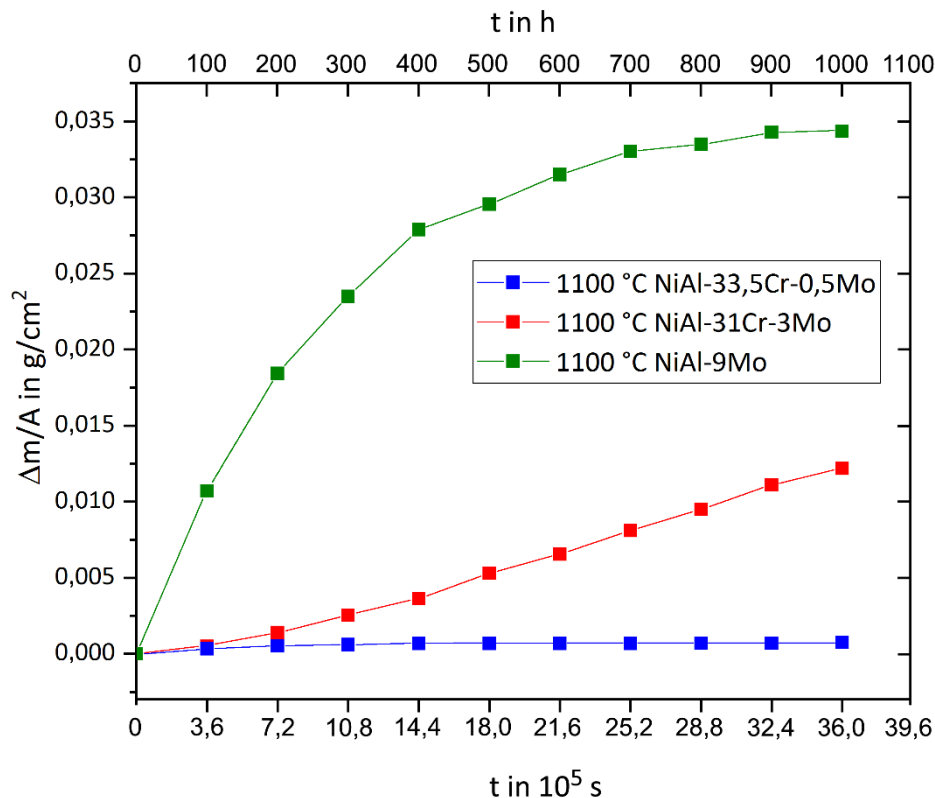


Abbildung 43: Normierte Massenänderungen  $\Delta m/A$  über der Oxidationszeit  $t$  bei 1100 °C und zyklischer Versuchsführung

Zur Ermittlung der Oxidationsraten werden auch hier die Verläufe quadratisch in Abbildung 44, Abbildung 45 und Abbildung 46 aufgetragen. Für NiAl-33,5Cr-0,5Mo konnten zwei Bereiche identifiziert werden. Der Knickpunkt von  $k_{p,I}$  und  $k_{p,II}$  liegt hierbei zwischen 300 und 400 h. Im Vergleich zu den Versuchen bei 1000 °C, bei denen der Punkt zwischen 100 und 200 h lag, erfolgt die Änderung der Oxidationsrate 100 bis 200 h später.

Das Oxidationsverhalten von NiAl-31Cr-3Mo bei 1100 °C ist weitestgehend linear. Die quadratische Auftragung und die allometrische Anpassungsfunktion der Form  $y = a \cdot x^b$  liefern einen Exponenten  $b \approx 2,64$  über den gesamten Oxidationszeitraum. Ein Exponent

von  $b = 2$  würde ein perfektes lineares Oxidationsverhalten beschreiben. Dadurch werden die bestimmten Oxidationsraten dieser Legierung im Weiteren mit  $k_L$  bezeichnet und es wurden zum Vergleich der Werte mit den anderen beiden Legierungen drei Bereiche identifiziert.

Im Fall von NiAl-9Mo wurden drei Bereiche identifiziert. Bei dieser Legierung sei jedoch angemerkt, dass bei der mikrostrukturellen Untersuchung kein Grundmaterial im untersuchten Bereich identifiziert werden konnte. Somit kann nicht von einem parabolischen Verhalten und der damit einhergehenden Ausbildung einer schützenden Oxidschicht ausgegangen werden und die Raten werden mit  $k_p^*$  bezeichnet.

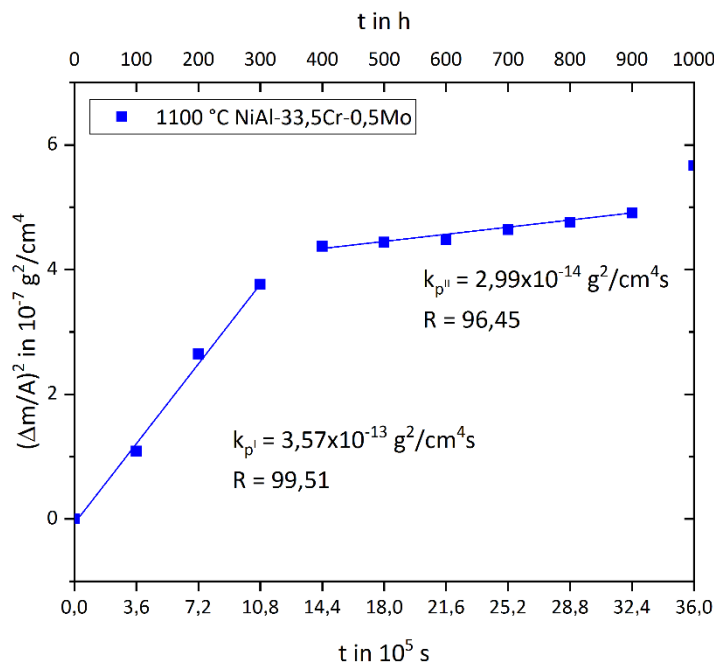


Abbildung 44: Quadratische Auftragung der normierte Massenänderung  $\Delta m/A$  über der Oxidationszeit  $t$  bei 1100 °C und zyklischer Versuchsführung für NiAl-33,5Cr-0,5Mo

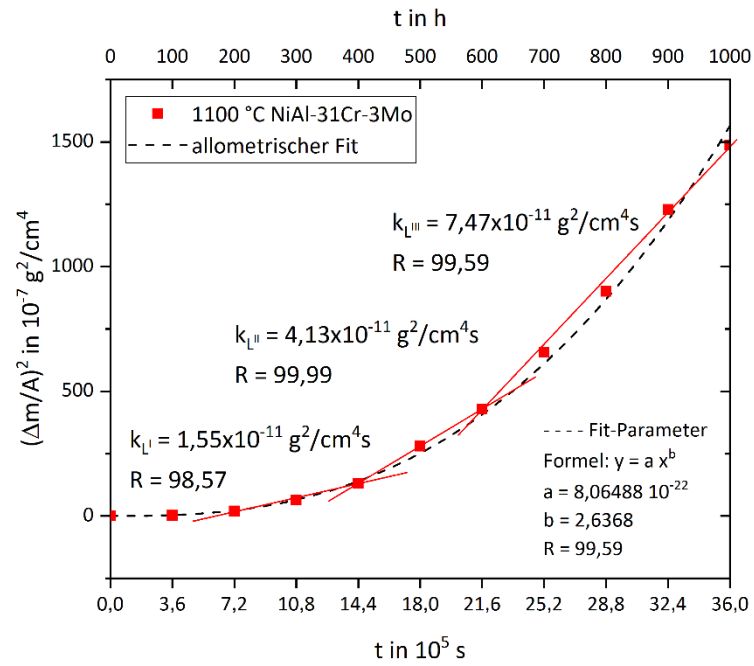


Abbildung 45: Quadratische Auftragung der normierte Massenänderung  $\Delta m/A$  über der Oxidationszeit  $t$  bei 1100 °C und zyklischer Versuchsführung für NiAl-31Cr-3Mo

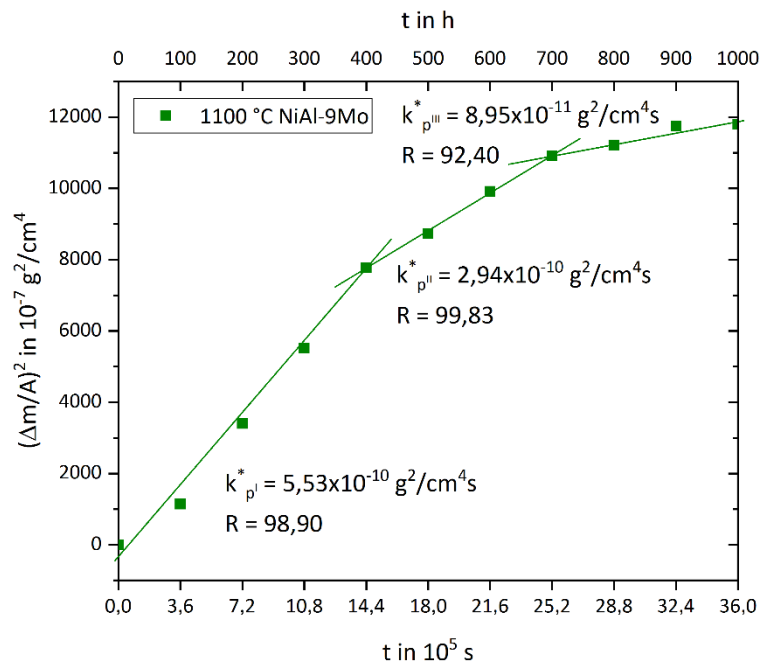


Abbildung 46: Quadratische Auftragung der normierte Massenänderung  $\Delta m/A$  über der Oxidationszeit  $t$  bei 1100 °C und zyklischer Versuchsführung für NiAl-9Mo

Die Oxidationsraten der drei Legierungen sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Das unterschiedliche Oxidationsverhalten führt dazu, dass die Raten nur qualitativ miteinander verglichen werden können.

Tabelle 18: Gegenüberstellung der ermittelten  $k_x$ -Werte für zyklische Oxidation bei 1100 °C

	NiAl-33,5Cr-0,5Mo in $\cdot 10^{-14} \text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}$	NiAl-31Cr-3Mo in $\cdot 10^{-11} \text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}$	NiAl-9Mo in $\cdot 10^{-10} \text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}$
$k_{xI}$	35,700	1,550	5,530
$k_{xII}$	2,990	4,130	2,940
$k_{xIII}$	-	7,470	0,895

Mit  $k_x$ :  $k_p, k_L, k_p^*$  für die unterschiedlichen Legierungen

In Abbildung 47 sind die Werte der beiden chromreichen Legierungen grafisch dargestellt. Die  $k_p$ -Werte für NiAl-33,5Cr-0,5Mo liegen inner- und unterhalb des  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Bereichs, was den Rückschluss auf die Bildung dieses Oxids zulässt.

Im Falle von NiAl-31Cr-3Mo weisen die Raten auf die Bildung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  hin, wodurch sich die im Vergleich zur faserförmigen Morphologie erhöhte Massenzunahme erklären lässt. Die Werte liegen deutlich höher als die von Zhang et al. [72] berichteten für NiAl-30,75Cr-3Mo-0,25Ho. Hierbei wurde von den Autoren allerdings nur ein Zeitraum von 100 h betrachtet.

NiAl-9Mo wurde bezüglich eines Vergleichs der Oxidationsraten nicht weiter betrachtet. Dies liegt darin begründet, dass bei der mikrostrukturellen Untersuchung mittels REM kein Grundwerkstoff mehr identifiziert werden konnte.

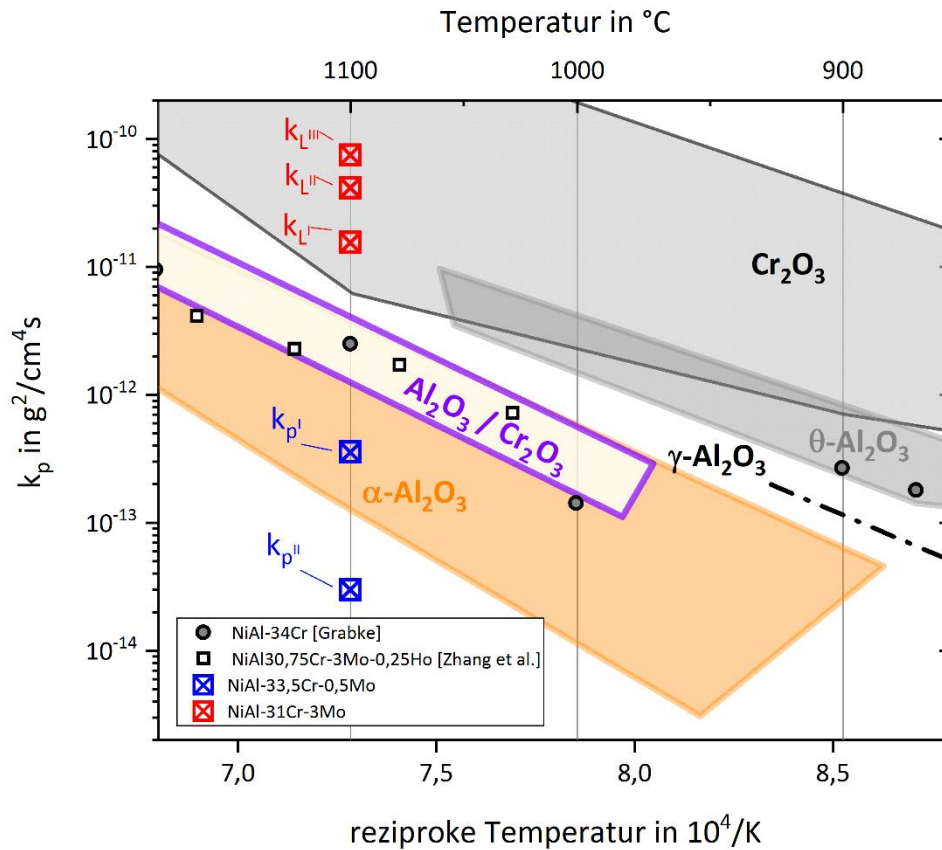


Abbildung 47: Vergleich zwischen den ermittelten  $k_p$ -Werten bei zyklischer Oxidation und Einordnung in der Literatur für 1100 °C (vgl. Abbildung 68)

Mittels Röntgenbeugung wurden die drei in Abbildung 48 dargestellten Spektren ermittelt und es konnte  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  in allen Spektren zugeordnet werden. Im Falle von NiAl-31Cr-3Mo existieren weitere Reflexe, die auf Chromoxide hinweisen, was mit den Oxidationsraten konsistent ist und die im Vergleich zu NiAl-33,5Cr-0,5Mo erhöhte Massenzunahme erklärt.

Für NiAl-9Mo findet sich neben  $\alpha$ - und  $\theta$ -Aluminiumoxid auch  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  und  $\text{NiMoO}_4$ . Aufgrund der Vielzahl von Reflexen und ihrer Überlagerung ist eine klare Zuordnung hierbei nicht ohne weiteres möglich.



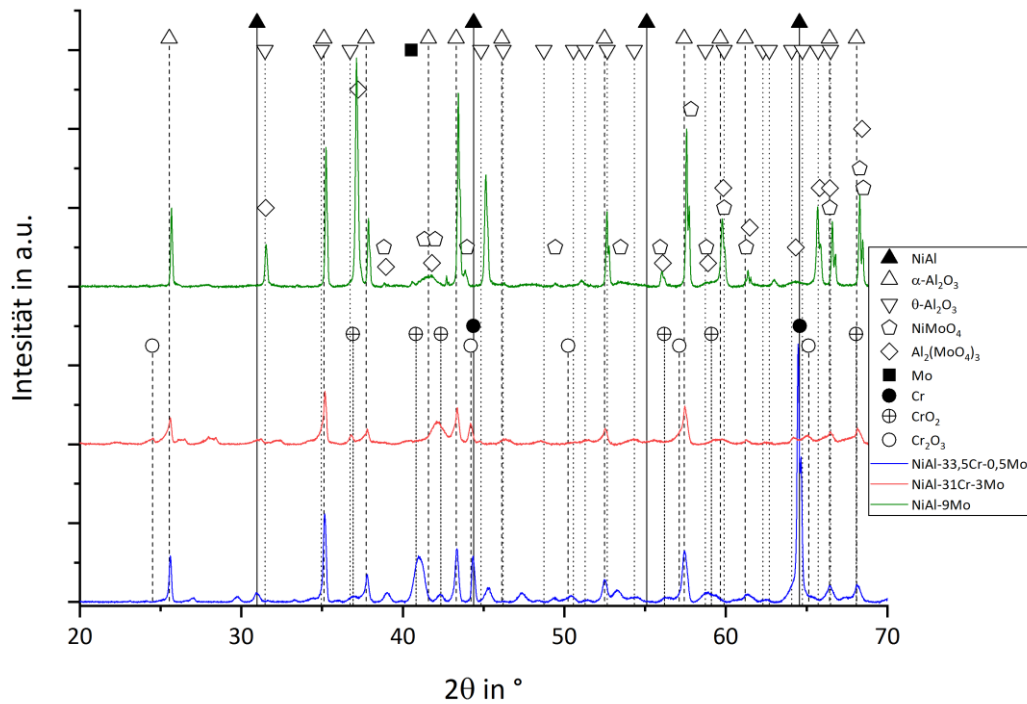


Abbildung 48: XRD-Spektren und Phasenzuordnung der drei Legierungen, welche bei 1100 °C zyklisch oxidiert wurden

Abschließend wurden die Oxidschichten mittels REM und EDX untersucht. Die ermittelte Elementverteilung mit der korrespondierenden Aufnahme im Elektronen-Rückstreukontrast der Legierungen ist in Abbildung 49 dargestellt. In Tabelle 19 sind die daraus bestimmten Oxidschichtdicken zusammengefasst. Für NiAl-33,5Cr-0,5Mo kann Aluminiumoxid bestätigt werden, welches als dichte und geschlossene Schicht vorliegt. Ebenso werden Hinweise auf eine überwachsene Chromoxidschicht gefunden. Hierdurch erklärt sich der im Vergleich zu den anderen beiden Legierungen hohe Oxidationswiderstand.

Im Fall von NiAl-31Cr-3Mo finden sich in der Oxidschicht hauptsächlich die Elemente Al, Cr und O. Dieses Ergebnis ist ebenfalls konsistent mit der röntgenographischen Untersuchung. Die ausgeprägten Risse in der Schicht zeigen in Abbildung 49, dass diese den Grundwerkstoff nicht schützen konnte, was ursächlich für den geringeren Oxidationswiderstand ist.

Bei der molybdänreichen Legierung NiAl-9Mo kam es neben der Oxidation auch zu Festkörperreaktionen. Wird die Verteilung von Ni und Mo in Abbildung 49 betrachtet, zeigt sich im oberen Teil des Bildes eine Überlagerung der beiden Elemente. Dies kann als Mischkristallbildung interpretiert werden, welche bei der Versuchstemperatur von

1100 °C möglich ist. Da NiAl-9Mo aus den beiden Phasen NiAl und Mo besteht, bedeutet dies für das Oxidationsverhalten, dass es zu einer Verarmung an Al in NiAl durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildung kam. In den somit nun Nickel-reichen Regionen löste sich Mo. Ebenfalls konnte in diesen (Ni,Mo)-Bereichen kein Sauerstoff gefunden werden. Der Bereich erscheint in der Aufnahme im Elektronen-Rückstreukontrast hell, was für eine Region mit hoher Dichte bzw. Elemente mit vergleichsweise großen Atommassen spricht. Im unteren Teil von Abbildung 49 für NiAl-9Mo liegen Nickel, Aluminium und Sauerstoff vor, was zusammen als  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  interpretiert werden kann, da dieses Spinell bei Oxidationsuntersuchungen dieser Legierung von anderen Forschergruppen beobachtet wurde [61, 67]. Unabhängig davon konnte dieses Spinell bei den hier durchgeführten XRD-Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. Ebenso gibt es Bereiche die auf Nickeloxid hinweisen, welches röntgenographisch aber nicht zugeordnet werden konnte. Zusammenfassend führte die Oxidationszeit und -temperatur zu einer vollständigen Desintegration der Mikrostruktur bei NiAl-9Mo, was sich auch in der großen Anzahl von Poren und Rissen widerspiegelt.

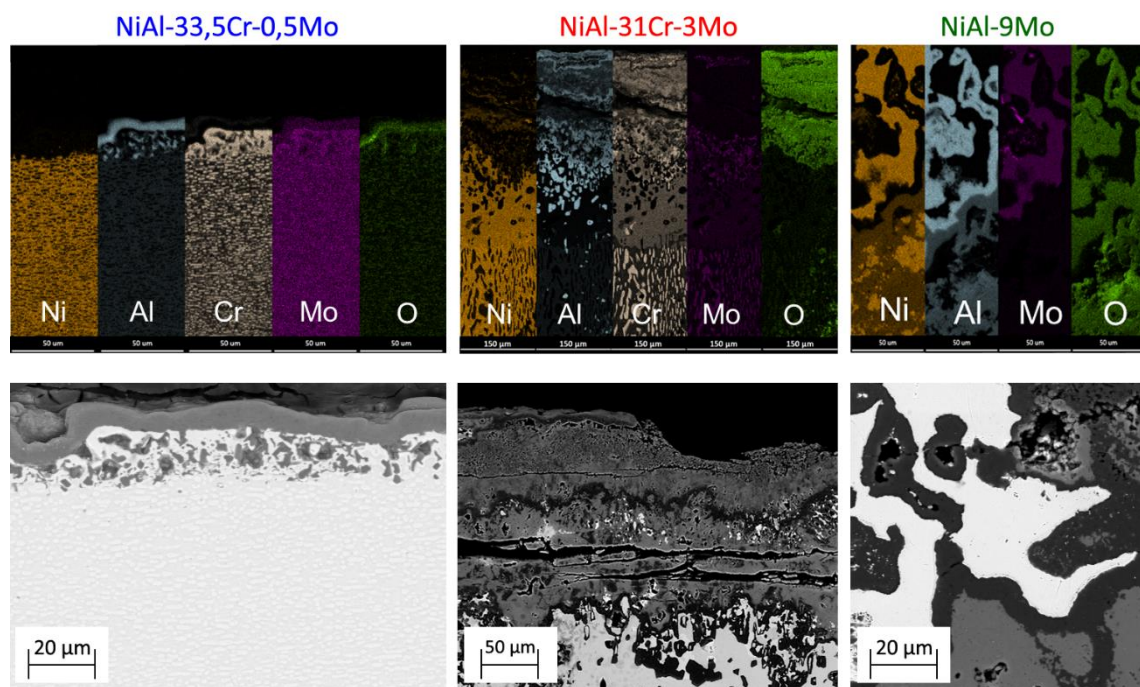


Abbildung 49: Ermittelte Elementverteilung und dazugehörige Aufnahme im Elektronenrückstreukontrast im Bereich der Oxidschicht für die zyklisch oxidierten Proben bei 1100 °C

Die aus Abbildung 49 ermittelten Oxidschichtdicken in Tabelle 19 geben qualitativ die Massenänderungen aus Abbildung 43 wider. Im Fall von NiAl-33,5Cr-0,5Mo liegt die Schichtdicke bei  $7,44 \pm 1,81 \mu\text{m}$  und ist im Vergleich zu dem Versuch bei 1000 °C etwa

doppelt so dick. Bei NiAl-31Cr-3Mo beträgt die Oxidschichtdicke  $190,89 \pm 24,03 \mu\text{m}$ , was dem 42-fachen des Versuchs bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  entspricht. Der deutlich niedrigere Oxidationswiderstand lässt sich durch die Bildung von Rissen in der Oxidschicht begründen.

*Tabelle 19: Oxidschichtdicken für die Versuche bei  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$*

Legierung	Schichtdicke in $\mu\text{m}$	Standardabweichung in $\mu\text{m}$
NiAl-33,5Cr-0,5Mo	7,44	1,81
NiAl-31Cr-3Mo	190,89	24,03
NiAl-9Mo	komplett oxidiert	

### 4.2.6 Zusammenfassung des Oxidationsverhaltens

Das zyklische Oxidationsverhalten wurde für die drei gerichtet erstarrten Legierungen NiAl-33,5Cr-0,5Mo, NiAl-31Cr-3Mo und NiAl-9Mo bei den Temperaturen 900, 1000 und 1100 °C untersucht. Zusätzlich wurden bei 900 °C isotherme Versuche bis 100 h durchgeführt.

Ein parabolisches Oxidationsverhalten konnte über alle Versuche nur bei NiAl-33,5Cr-0,5Mo festgestellt werden. Diese Legierung wies auch den höchsten Oxidationswiderstand bei den Versuchen ab 1000 °C auf, was sich durch die Ausbildung einer dichten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht erklären lässt. Bei 900 °C war der Oxidationswiderstand jedoch geringer als der der lamellaren Morphologie, was sich sowohl bei zyklischer als auch bei isothermer Versuchsführung zeigte. Daraus kann geschlossen werden, dass ein Wechsel im Oxidationsmechanismus zwischen 900 und 1000 °C vorliegt. Durch die Hinweise auf die Bildung von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ab 1000 °C kann die erhöhte Oxidationsrate erklärt werden.

Im Fall von NiAl-31Cr-3Mo wurde bei den Versuchen mit 900 und 1000 °C eine parabolische Oxidation durch die Ausbildung von Aluminiumoxid beobachtet. Hierdurch kann abgeleitet werden, dass die Oxidschicht die (Cr,Mo)-Lamellen überwächst und somit weitestgehend eine Bildung von Chromoxid verhindert. Für 1100 °C wies die Legierung ein annähernd lineares Oxidationsverhalten durch die rissbehaftete Oxidschicht aus Aluminium- und Chromoxid auf.

Die molybdänreiche Legierung NiAl-9Mo zeigte bei allen Versuchen den geringsten Oxidationswiderstand. Dies ist insbesondere der Tatsache geschuldet, dass sich volatiles MoO<sub>3</sub> aus den Mo-Fasern bildet, welches dann nur im geringen Maß überwachsen wird, um eine schützende Oxidschicht auszubilden. Zusätzlich lieferten die XRD-Untersuchungen auch Hinweise auf das Vorliegen von komplexeren Oxidverbindungen mit großen Volumina. Bei 1100 °C wurde die Mikrostruktur aufgelöst und es konnte im untersuchten Querschnitt kein Grundwerkstoff mehr nachgewiesen werden.

Für den Einsatz als Turbinenwerkstoff mit dem Augenmerk auf den Oxidationswiderstand und auf Basis der hier durchgeführten Untersuchungen würde nur NiAl-33,5Cr-0,5Mo in Frage kommen, da dieser die Anforderungen bezüglich des Oxidationswiderstand bei hohen Temperaturen (>1000 °C) am besten erfüllt. Natürlich müsste der Werkstoff durch eine zusätzliche Wärmedämmschicht in der Anwendung geschützt werden.

### 4.3 Mechanisches Werkstoffverhalten

Nach der Betrachtung des Oxidationsverhaltens der drei Legierungen wird im Folgenden das mechanische Hochtemperaturverhalten charakterisiert. Dies erfolgt im Kontext der Betrachtung der Mikrostruktur bzw. Morphologie (vgl. S. 31 - 48 im Abschnitt 4.1). Dazu wurden Druckkriechversuche im Temperaturbereich von 900 bis 1100 °C und bei Spannungen von 100 bis 300 MPa durchgeführt. Kriechverformung tritt auf, sofern die Temperatur  $T$  größer bzw. gleich 40 % der Schmelztemperatur  $T_m$  ist [86], S. 83. Es gilt:  $T_h = \frac{T}{T_m} \geq 0,4$  und es ergeben sich somit Werte für die homologe Temperatur  $T_h$  von 0,6 bis 0,8 für die hier durchgeführten Versuche.

Das Kriechverhalten eines Werkstoffs wird meist durch eine uniaxiale Zug- oder Druckbelastung bei konstanter Temperatur ermittelt. Hierbei wird die Dehnung  $\varepsilon$  über der Zeit  $t$  betrachtet, wie in Abbildung 50 a gezeigt. Die rote Kurve kann in drei Bereiche (I bis III) eingeteilt werden. Maier et al. [86], S. 90 - 91 beschreiben die Kurve wie folgt:

- Im ersten Bereich kommt es durch Aufbringen der Last zu einer vorwiegend elastischen Verformung. Mit zunehmender Zeit steigt der Anteil der plastischen Deformation durch den Anstieg der Versetzungsdichte und der Wechselwirkung der Versetzungen und die Dehnratesinkt auf ein Minimum.
- Dieses Minimum zeigt den Beginn des zweiten Bereichs, in welchem die Steigung weitestgehend konstant ist, was sich durch gleichzeitig stattfindende Versetzungsbildung und -annihilation erklären lässt.
- Im nachfolgenden dritten Bereich steigt die Dehnratesichtbar an und der Bereich endet durch den Bruch (mit „X“ gekennzeichnet) der Probe. In Abbildung 50 b ist die korrespondierende Darstellung der Dehnratesichtbar über der Dehnung  $\varepsilon$  gezeigt. Die klassische, rote Kurve kann für viele reine Metalle beobachtet werden.

Ein anderes Kriechverhalten, welches ähnlich der dargestellten blauen Kurve (vgl. Abbildung 50) verläuft, wird bei mehrphasigen Werkstoffen beobachtet [86], S. 104. Hierbei stellt sich keine stationäre Kriechrate ein und der Bereich II wird nicht beobachtet. Stattdessen ist die minimale Dehnratesichtbar, welche zur Charakterisierung und Einordnung des Kriechwiderstandes herangezogen wird. Nach dem Durchschreiten von  $\dot{\varepsilon}_{min}$  nimmt die Dehnratesichtbar deutlich zu. Dieses Kriechverhalten wurde bei den hier durchgeführten Kriechversuchen vorwiegend beobachtet und somit wird die minimale Dehnratesichtbar zum Vergleich der Legierungen untereinander und zur Einordnung in der Literatur verwendet.

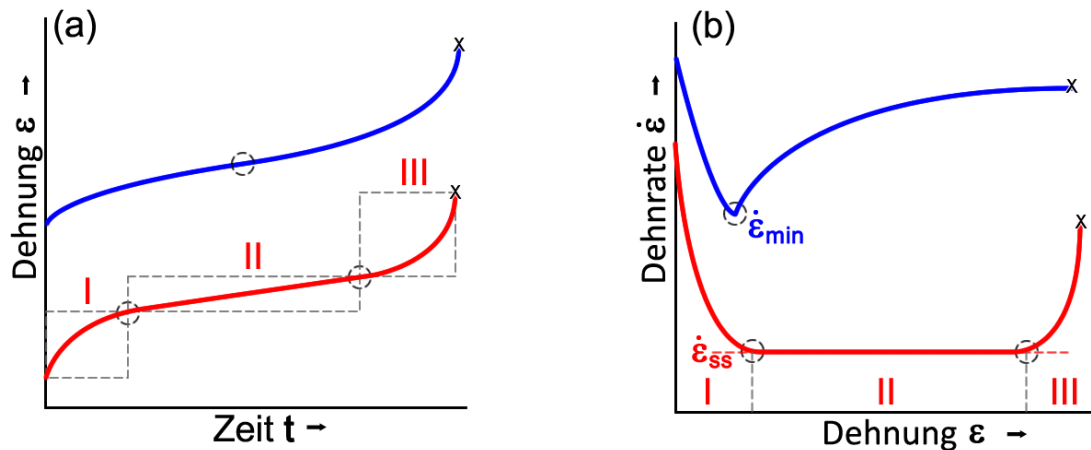


Abbildung 50: Darstellung der Dehnung über der Zeit (a) und Dehnrates über Dehnung (b) für die beiden Fälle: Bereich mit konstanter Dehnrates (rot) und ausgeprägte minimale Dehnrates (blau)

Die sich einstellende minimale Dehnrates ist stark von der anliegenden Spannung und Temperatur abhängig. Werden bei konstanter Temperatur verschiedene Spannungen betrachtet und die korrespondierende minimale Dehnrates doppelt logarithmisch aufgetragen, kann der Spannungsexponent  $n$  für einen Werkstoff ermittelt werden. Diese Auftragung wird als Nortonplot bezeichnet und ist in Abbildung 51 a dargestellt. Der Exponent  $n$  ist über einen bestimmten Spannungsbereich konstant und liefert Hinweise auf den dominierenden Kriechmechanismus. Nachfolgend sind verschiedene Werte für  $n$  und damit verbundene Kriechmechanismen in Tabelle 20 gegenübergestellt.

Tabelle 20: Spannungsexponenten  $n$  und vorherrschende Kriechmechanismen zusammengefasst aus [25], S. 388-397, [86], S. 89-140 und [91], S. 445-449

$n$	Kriechmechanismus	Beispiele
1	Diffusionskriechen	Reinmetalle/ einphasige Legierungen
2...3	Korngrenzgleiten	Keramiken
3...8	Versetzungskriechen	Reinmetalle/ Legierungen
20...200	Versetzungskriechen/ Versetzungsklettern	dispersionsgehärtete Metalle

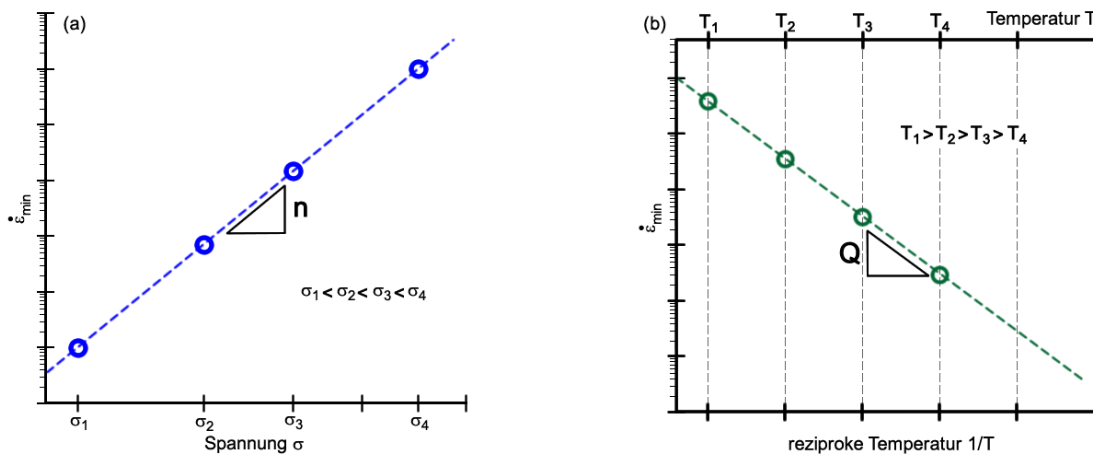


Abbildung 51: Nortonplot zur Ermittlung des Spannungsexponenten  $n$  (a) und Arrheniusplot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie  $Q$  (b) jeweils schematisch

Die Temperaturabhängigkeit (bei konstanter Spannung) der minimalen Dehnratesymbol  $\dot{\epsilon}_{min}$  ist in Abbildung 51 b in Form einer Arrheniusauftragung dargestellt. Hierbei wird  $\dot{\epsilon}_{min}$  logarithmisch über der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen und die Aktivierungsenergie  $Q$  kann daraus bestimmt werden.

Diese ist über einem bestimmten Temperaturbereich konstant und liegt beispielsweise bei Reinetallen und einphasigen Legierungen im Bereich der bzw. ist in guter Übereinstimmung mit der Selbstdiffusion. Für mehrphasige Legierungen können sich deutliche Abweichungen ergeben [86], S.105-106.

Die minimale Dehnratesymbol  $\dot{\epsilon}_{min}$  bzw. die stationäre Dehnratesymbol  $\dot{\epsilon}_{SS}$  kann durch das Potenzgesetz in Gleichung (11) beschrieben werden [25], S. 384:

$$\dot{\epsilon}_{min} = A^* \cdot \sigma^n \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R_u T}\right) \quad (11)$$

- $A^*$  materialabhängige Konstante
- $\sigma$  Spannung
- $n$  Spannungsexponent
- $Q$  Aktivierungsenergie
- $R_u$  universelle Gaskonstante
- $T$  Temperatur

#### 4.3.1 Kriechverhalten von NiAl-33,5Cr-0,5Mo

Die ermittelten Verläufe bei 1000 °C sind in Abbildung 52 bis zu einer wahren plastischen Dehnung von 2 % dargestellt. Hierbei wurden die Kurven für 900 und 1100 °C aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, zeigen allerdings ähnliche Verläufe. Nach dem Aufbringen der Last sinkt die Dehnrates zunächst ab, was die Verfestigung des Werkstoffes widerspiegelt. Das Maß der Verfestigung ist umso geringer, je höher die angelegte Prüflast ist. Nach dem Durchschreiten des Minimums steigt die Dehnrates leicht an, beispielsweise bei 200 MPa (grüne Kurve). Der offene Kreis stellt den Punkt der minimalen Dehnrates für jede einzelne Kurve dar. Weiterhin ist die Zeit in Sekunden (s) angegeben, um das jeweilige Minimum zu erreichen. Mit Ausnahme des Versuchs bei 300 MPa (orangene Kurve) liegen die minimalen Dehnrates bei ca. 1 % wahrer plastischer Dehnung. Es sei noch angemerkt, dass der Versuch bei 100 MPa, aufgrund des hohen zeitlichen Bedarfs, kontrolliert beendet wurde.

Da sich kein stationärer Kriechbereich ausbildet, wird die minimale Dehnrates zum Vergleich der Versuche untereinander verwendet und ist in Abbildung 53 dargestellt.

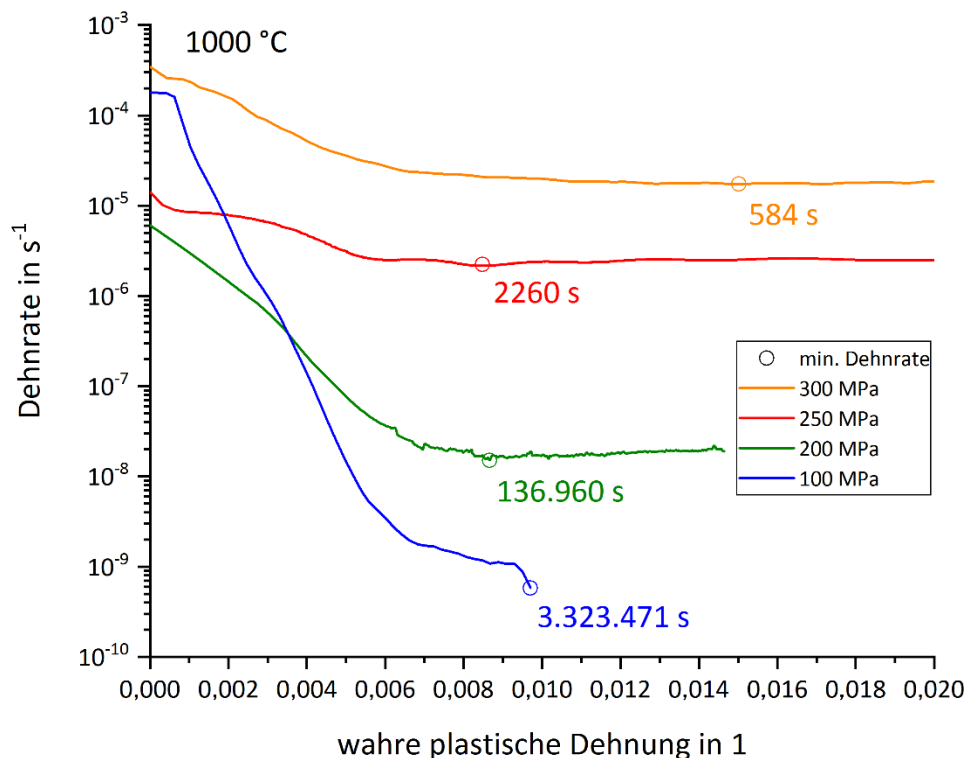


Abbildung 52: Einfluss der Spannung auf die Dehnrates über wahrer plastischer Dehnung von NiAl-33,5Cr-0,5Mo bei 1000 °C



Der Abfall der Dehnrates zu Beginn der Versuche in Abbildung 52 kann als Lastverlagerung zwischen Matrix und Verstärkungsphase verstanden werden. Die Spannung innerhalb der Matrix nimmt ab und die Spannung in der Faser steigt an. Dies wurde experimentell im Artikel von Dudova et al. [13] am Werkstoff NiAl-10Mo gezeigt. Hierbei konnten verformungsverfestigte Bereiche (engl. work hardening zones, WHZ) mittels Transmissionselektronenmikroskopie durch um die Fasern liegende Versetzungen identifiziert werden. Von Kwon et al. [92] wurde die Lage der Versetzungen auf die Grenzfläche zwischen Matrix und Faser präzisiert. Unter der Annahme, dass die Fasern weitestgehend frei von Versetzungen sind bzw. ihre Versetzungsdichte bis zur minimalen Dehnrates gering ist und bleibt, stellt dieses Minimum den Punkt dar, ab welchem Versetzungen in der Faser induziert werden. Somit steigt die Dehnrates nach dem Minimum aufgrund steigender Versetzungsdichte innerhalb der Fasern an.

Der Norton-Plot in Abbildung 53 zeigt die minimalen Dehnrates für die Versuche zwischen 900 und 1100 °C im Spannungsbereich von 100 bis 300 MPa. Bei 200 MPa wurde der Temperatureinfluss untersucht. Die minimale Dehnrates für 900 °C (blau) liegt bei  $2,49 \cdot 10^{-9}$  1/s und steigt für 1000 °C (orange) um fast eine Dekade auf  $1,51 \cdot 10^{-8}$  1/s. Für die höchste untersuchte Temperatur von 1100 °C (rot) liegt die minimale Dehnrates bei  $1,87 \cdot 10^{-6}$  1/s, also zwei Zehnerpotenzen höher als bei 1000 °C. Werden nun die Werte bei 900 und 1100 °C mit der Dehnrates von 1000 °C verglichen, zeigt sich, dass der Temperatureinfluss von 1100 °C auf den Kriechwiderstand deutlich höher ist als der von 900 °C. Alle weiteren Versuche wurden bei 1000 °C durchgeführt und die Spannungsexponenten ermittelt. Für den Bereich von 100 bis 200 MPa liegt dieser bei 4,7, was auf einen versetzungsdominierten Kriechmechanismus hinweist [25], S. 392. Für höhere Spannungen liegt der Spannungsexponent bei 17,6 und das Potenzgesetz beschreibt die spannungsabhängige Dehnrates nicht zutreffend, was als „power-law-breakdown“ bezeichnet werden kann [86], S. 129. Hierbei liegt ein Wechsel von Versetzungsgleiten hin zu kletterdominierenden Versetzungsprozessen vor.

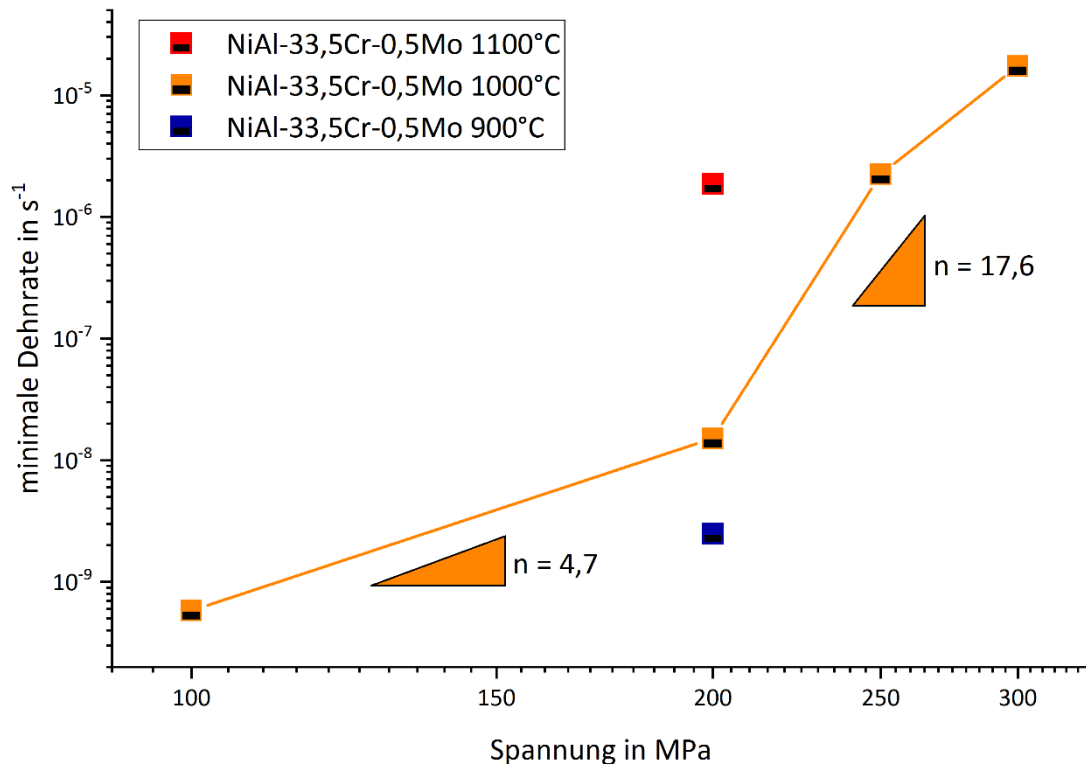


Abbildung 53: Norton-Plot für die Druckkriechversuche von NiAl-33,5Cr-0,5Mo

Die Temperaturabhängigkeit der minimalen Dehnrate bei einer Spannung von 200 MPa ist in Abbildung 54 in Form einer Arrheniusauftragung dargestellt. Hieraus ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 463 kJ/mol über die drei untersuchten Temperaturen 900, 1000 und 1100 °C. Sie liegt im Vergleich zur Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion von binärem NiAl mit 290 kJ/mol [93] deutlich höher und somit eher im Bereich von Chrom mit 442 kJ/mol [94]. Qi et al. [95] berichten für die Legierung NiAl-33,5Cr-0,5Zr im Gusszustand Werte von 520 bis 580 kJ/mol für Spannungen zwischen 85 bis 150 MPa und im Temperaturbereich von 900 bis 1000 °C. Diese vergleichsweise hohen Aktivierungsenergien, welche durch Zugkriechversuche ermittelt wurden, interpretierten die Autoren als Vorherrschen eines versetzungsbasierten Kriechmechanismus in Verbindung mit Erholung und dynamischer Rekristallisation [95].

Für gerichtet erstarrtes NiAl-34Cr berichtete Kolluru [59] für eine Spannung von 90 MPa einen Wert von 360 kJ/mol. Dieser ist etwa 100 kJ/mol geringer als der hier ermittelte Wert für NiAl-33,5Cr-0,5Mo. Da die Legierungen nicht identisch sind und die Spannung deutlich unterhalb der hier aufgebracht ist, kann die Abweichung dadurch erklärt werden.

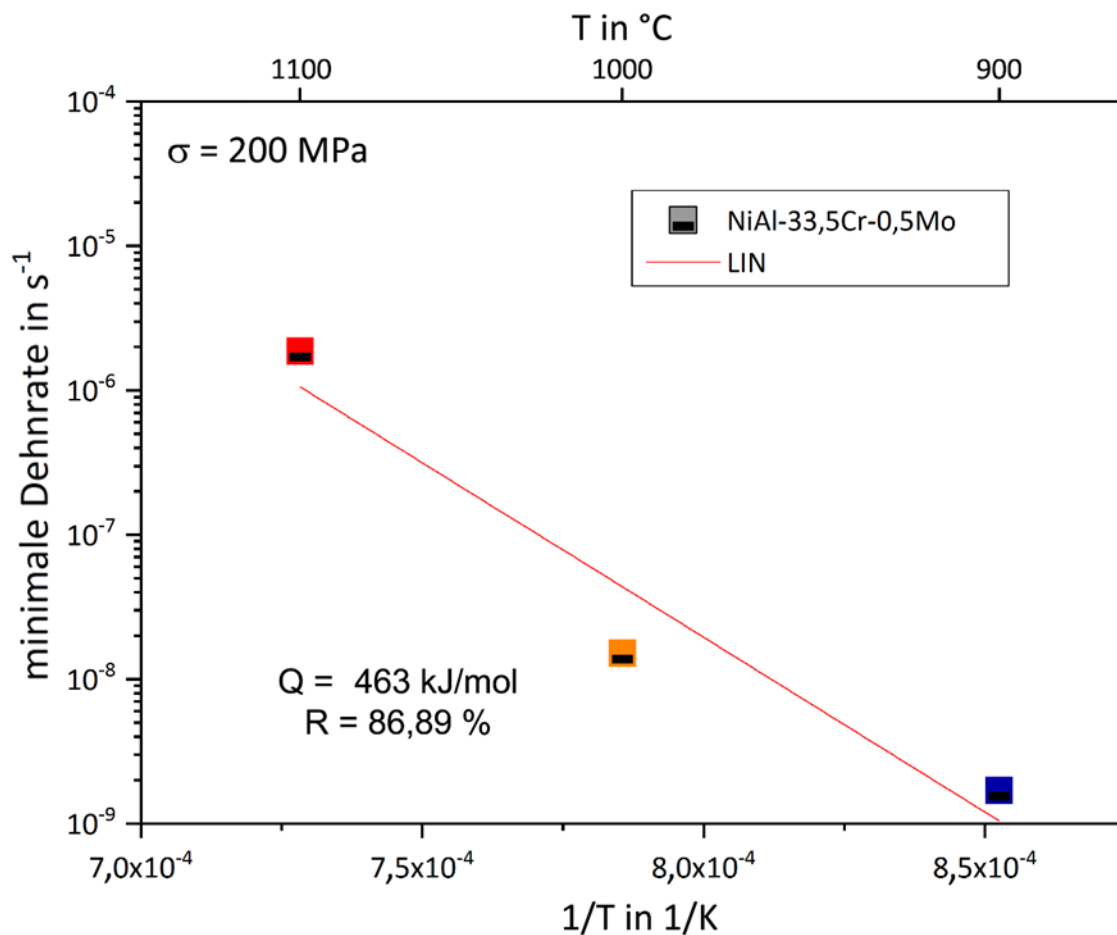


Abbildung 54: Arrheniusauftragung für NiAl-33,5Cr-0,5Mo bei 200 MPa

Zusammenfassend kann für NiAl-33,5Cr-0,5Mo durch den Spannungsexponenten von 4,7 und die Aktivierungsenergie von 463 kJ/mol bei den hier durchgeführten Versuchen auf einen versetzungs-basierten Kriechmechanismus geschlossen werden.

### 4.3.2 Kriechverhalten von NiAl-31Cr-3Mo

Der folgende Abschnitt behandelt das Kriechverhalten der lamellaren Morphologie. Die Legierung konnte in zwei Erstarrungsgeschwindigkeiten, 40 und 102 mm/h, hergestellt werden. Hinsichtlich der Mikrostruktur ergeben sich zwei Werkstoffzustände mit größerer bzw. kleinerer Lamellendicke (vgl. Abschnitt 4.1.3). Bei 102 mm/h wurden zusätzlich winkelabhängige Druckkriechversuche durchgeführt, bei denen Proben in definiertem Winkel in Relation zur Erstarrungsrichtung präpariert wurden (vgl. Abbildung 13).

Der Nortonplot für NiAl-31Cr-3Mo (mit 40 mm/h) ist in Abbildung 55 dargestellt. Die Belastungsrichtung ist hierbei parallel zur Erstarrungsrichtung und somit auch parallel zu den Lamellen. Die Versuche wurden im Spannungsbereich von 100 bis 300 MPa bei Temperaturen von 900 bis 1100 °C durchgeführt.

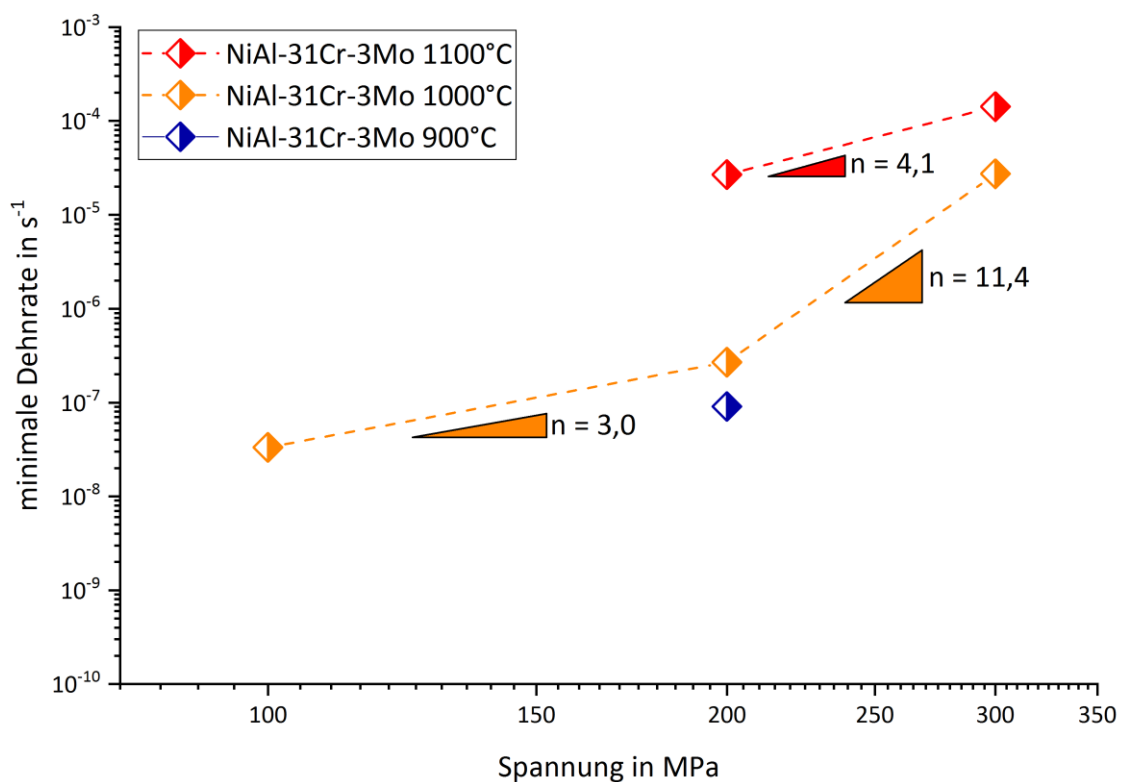


Abbildung 55: Norton-Plot für die Druckkriechversuche von NiAl-31Cr-3Mo (40 mm/h)

Bei 1000 °C in Abbildung 55 ergeben sich als Spannungsexponenten 3,0 für 100 – 200 MPa und 11,4 für 200 – 300 MPa. Der Verlauf ähnelt dem von NiAl-33,5Cr-0,5Mo aus dem vorangegangenen Abschnitt (vgl. Abbildung 53, S. 86) mit einem „Knick“ bei 200 MPa. Whittenberger et al. [96] berichten über Spannungsexponenten von 4,43 bis 6,37 im Temperaturbereich von 927 bis 1127 °C und bis 100 MPa. Der hier ermittelte Spannungsexponent

von 3,0 für den Bereich von 100 bis 200 MPa liegt in akzeptabler Näherung zu Whittenberger et al. [96] und weist auf einen versetzungsbasierten Kriechmechanismus hin [25], S. 392. Für höhere Spannungen mit  $n = 11,4$  liegt „power-law-breakdown“ [86], S. 129 vor und es kann ein Wechsel des zugrunde liegenden Mechanismus angenommen werden.

Bei 1100 °C in Abbildung 55 und im Bereich von 200 bis 300 MPa wurde ein Spannungsexponent von 4,1 ermittelt. Dieser zeigt ebenfalls einen versetzungsbasierten Kriechmechanismus an. Es muss jedoch angemerkt werden, dass der Versuch bei 300 MPa und 1100 °C eine sehr hohe minimalen Dehnrate von  $1,42 \cdot 10^{-4}$  1/s ergab und dadurch ist dieser nur begrenzt aussagekräftig.

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie wurde analog zum vorangegangenen Abschnitt bei 200 MPa ein Versuch bei 900 °C durchgeführt. Die ermittelte minimale Dehnrate liegt bei  $9,08 \cdot 10^{-8}$  1/s. Die Ermittlung der Aktivierungsenergie erfolgt aus der Arrheniusauftragung in Abbildung 56 und wurde zu 374 kJ/mol bestimmt. Whittenberger et al. [97] berichten für die gerichtet erstarrte Legierung NiAl-33Cr-1Mo Aktivierungsenergien zwischen 400,3 und 511,5 kJ/mol. Für NiAl-31Cr-3Mo werden von Whittenberger et al. [96] Aktivierungsenergien von 326,7 kJ/mol für den Gusszustand bis 627,1 kJ/mol für gerichtet erstarrtes Material angegeben. In beiden Veröffentlichungen [96, 97] wurden Erstarrungsgeschwindigkeiten von 7,6 bis 508 mm/h im Temperaturbereich von 927 bis 1127 °C untersucht. Der direkte Vergleich der Erstarrungsgeschwindigkeiten zwischen den hier untersuchten Proben mit 40 mm/h und der Veröffentlichung [96] mit 50,8 mm/h ist nur bedingt möglich. In Abbildung 21 (S.44) wurde gezeigt, dass die Lamellenabstände und -dicken von Raj et al. [80], welche die mikrostrukturellen Eigenschaften von [96] veröffentlichten, deutlich größer waren und signifikant von dem hier untersuchten Material abweichen. Somit wird die Aktivierungsenergie bei 502 mm/h von 451,6 kJ/mol [96] für den Vergleich mit der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten von 374 kJ/mol herangezogen, da die Lamellendicke ähnlich ist. Die Abweichung von 77,6 kJ/mol ist relativ hoch. Allerdings muss auch der niedrige R-Wert von 71,45% der linearen Regression berücksichtigt werden, welcher sich vor allem durch Nähe der Werte der minimalen Dehnraten von 900 und 1000 °C im Vergleich von 1000 zu 1100 °C ergibt (vgl. Abbildung 55).

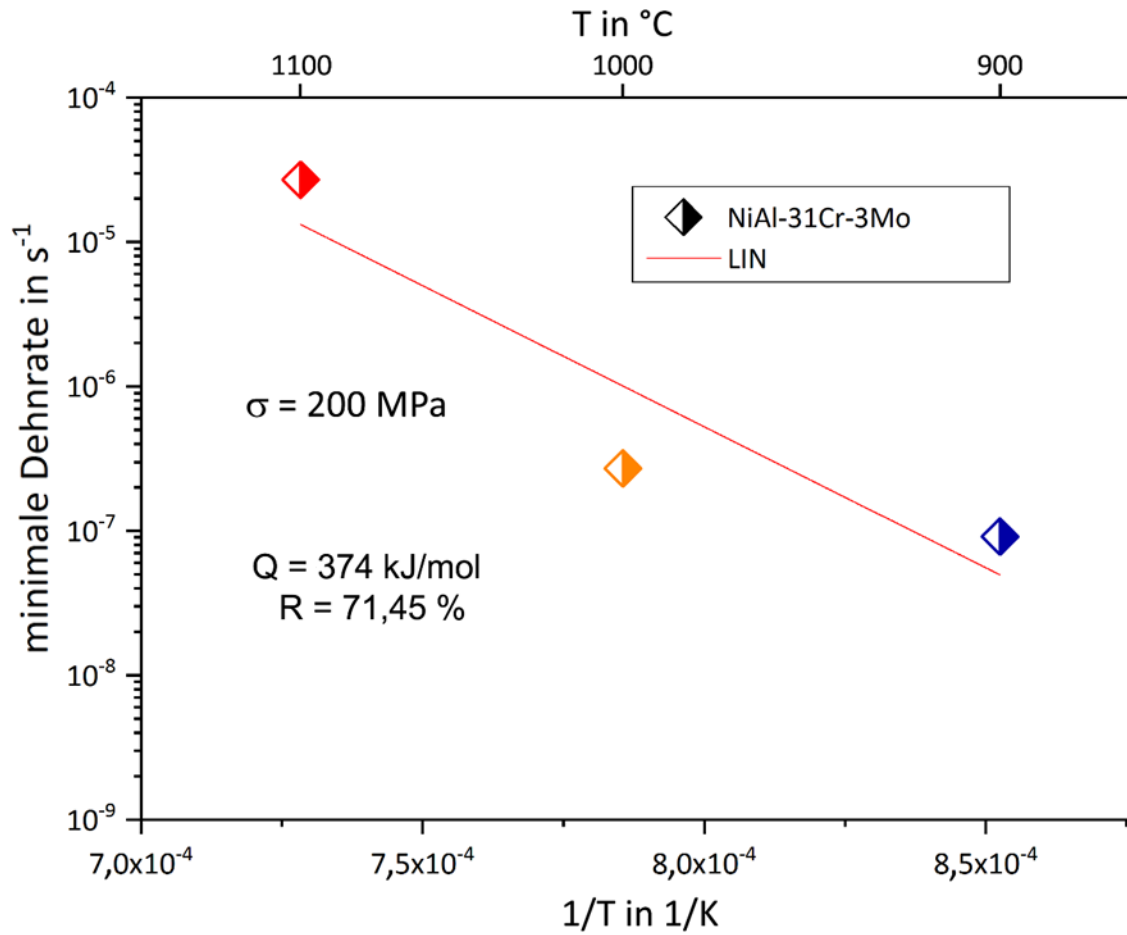


Abbildung 56: Arrheniusauftragung für NiAl-31Cr-3Mo (40 mm/h) bei 200 MPa

### 4.3.3 Winkelabhängiges Kriechverhalten von NiAl-31Cr-3Mo

Nachdem die Kriechergebnisse für die gerichtet erstarrte Legierung NiAl-31Cr-3Mo mit 40 mm/h präsentiert wurden, folgen die Ergebnisse für 102 mm/h mit geringeren Lamellenabständen und -dicken. Die Kriechversuche wurden ausschließlich bei 1000 °C durchgeführt und der Spannungsbereich auf 100 bis 200 MPa eingegrenzt. Somit erfolgt keine Betrachtung der Aktivierungsenergien. Der Fokus bei der Untersuchung des Materials mit 102 mm/h lag auf dem Einfluss der feineren Mikrostruktur auf den Kriechwiderstand und auf der Untersuchung des winkelabhängigen Kriechverhaltens.

Die ermittelten minimalen Dehnraten sind im Nortonplot in Abbildung 57 zu sehen. Zur besseren Einordnung und zum einfacheren Vergleich sind ebenfalls die Werte für 40 mm/h dargestellt und die Belastungsrichtung ist parallel zur Erstarrungsrichtung bzw. parallel zu den Lamellen. Es zeigt sich, dass der Kriechwiderstand für die beiden Erstarrungsgeschwindigkeiten sehr ähnlich ist und diese innerhalb der experimentellen Streuung nicht voneinander unterschieden werden können. Weiterhin folgt daraus, dass die höhere Anzahl an Grenzflächen zwischen Matrix und Lamellen bei 102 mm/h die Versetzungsbewegung nicht ausreichend behindern, um einen signifikanten Beitrag zur Steigerung der Kriechbeständigkeit zu liefern.

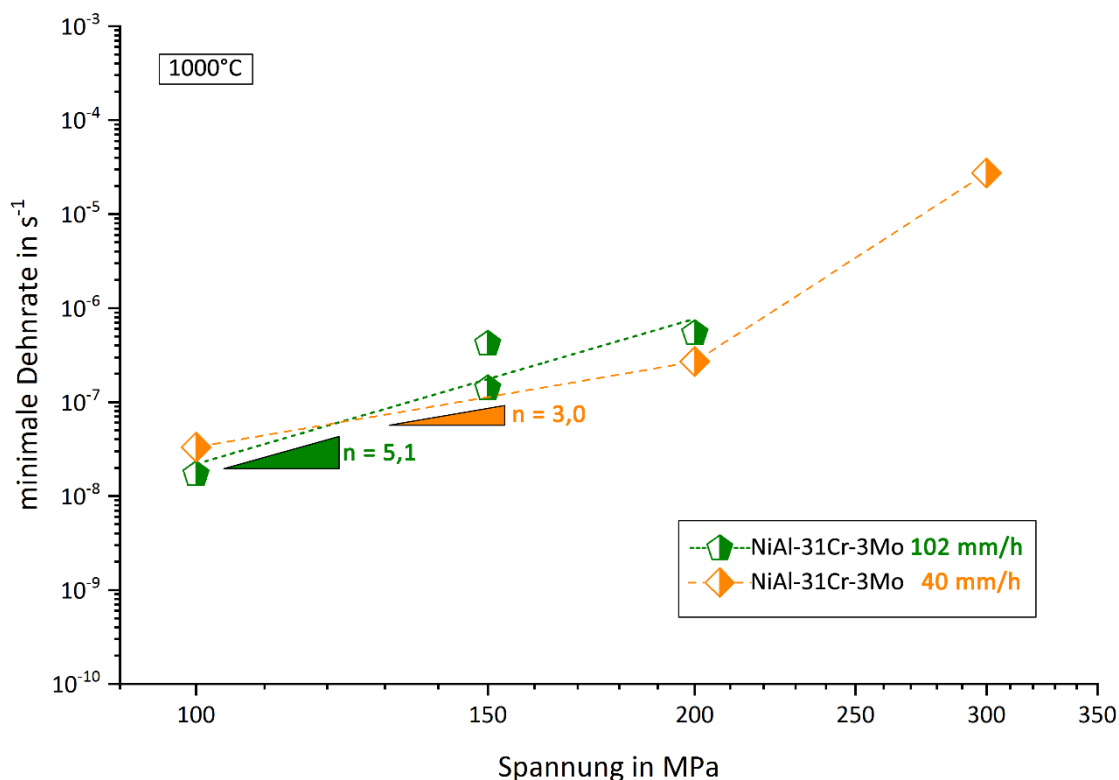


Abbildung 57: Norton-Plot für die Druckkriechversuche von NiAl-31Cr-3Mo für 40 mm/h (orange) und 102 mm/h (grün) bei 1000 °C

Der ermittelte Spannungsexponent von 5,1 liegt in sehr guter Näherung zu den berichteten Werten von 4,43 bis 6,37 [96] und zeigt ebenfalls einen versetzungsbasierten Kriechmechanismus an.

In Abbildung 58 sind die ermittelten minimalen Dehnraten für NiAl-31Cr-3Mo gerichtet erstarrt mit 102 mm/h abhängig vom Winkel (vgl. Abbildung 13) zwischen Erstarrungs- und Belastungsrichtung dargestellt. Den höchsten Kriechwiderstand weisen erwartungsgemäß die Proben, die parallel zur Erstarrungsrichtung (0°) belastet wurden, auf. Die unter 45° belasteten Proben zeigen den geringsten Widerstand bei den hier durchgeführten Versuchen. Dazwischen liegen die Kriechwiderstände für 15 und 90°, welche unter Berücksichtigung der experimentellen Streuung von fast einer Dekade nicht voneinander unterschieden werden können. Es existiert lediglich eine geringere Sensitivität hinsichtlich der aufgeprägten Spannung bei 15° von  $n = 3,0$  im Vergleich zu 90° mit  $n = 5,7$ . Die anderen ermittelten Spannungsexponenten liegen ebenfalls im Bereich zwischen 3 und 8, wodurch auch hier ein versetzungsbasierter Kriechmechanismus vorliegt.

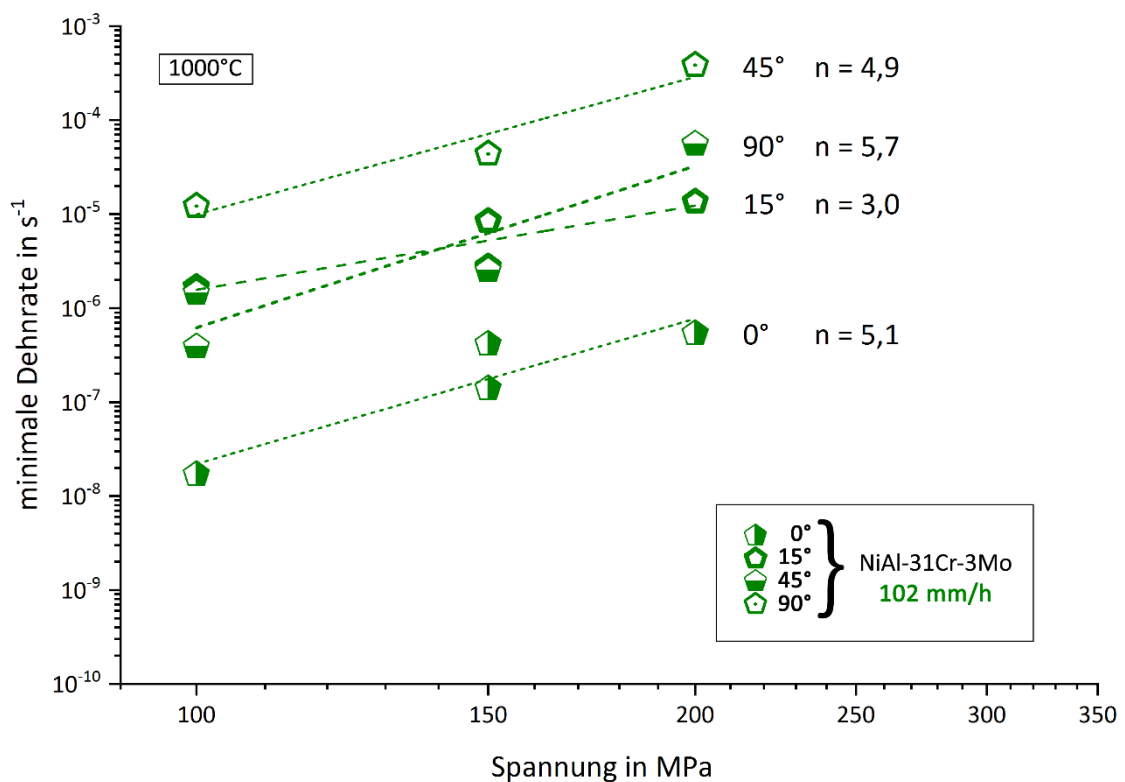


Abbildung 58: Norton-Plot für die Druckkriechversuche von NiAl-31Cr-3Mo und 102 mm/h bei 1000 °C



Zur Klärung, inwieweit sich die Mikrostruktur während der Kriechversuche verändert, wurde eine Probe sowohl vor als auch nach dem Kriechversuch mittels REM untersucht und die Lamellendicken verglichen. Die Mikrostrukturen sind in Abbildung 59 dargestellt. Die Analyse der Lamellendicken lieferte vor dem Versuch  $346 \pm 43$  nm und danach  $322 \pm 47$  nm. Somit kann eine signifikante Vergrößerung der Mikrostruktur, welche einen Einfluss auf das Kriechverhalten hätte, ausgeschlossen werden. Dies entspricht auch der Aussage von Kurz und Sahm [18], nach der sich eutektische Werkstoffe durch eine hohe mikrostrukturelle Stabilität auszeichnen.

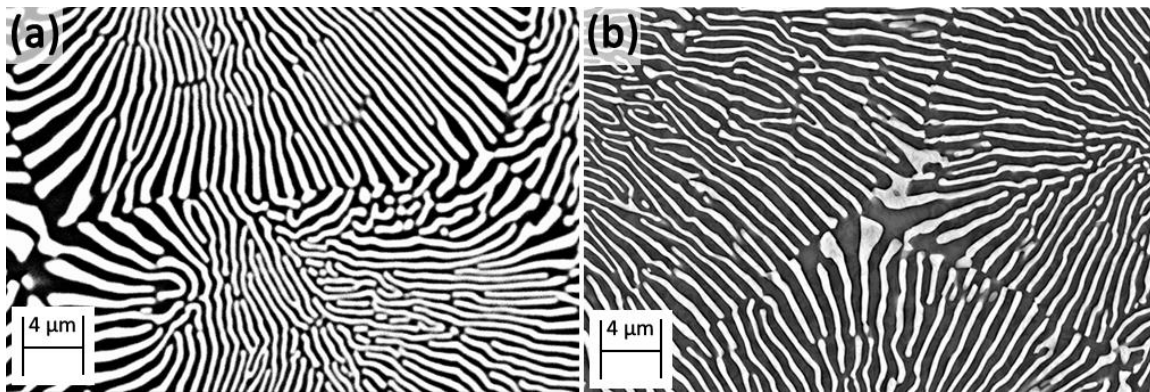


Abbildung 59: Vergleich der Mikrostruktur von NiAl-31Cr-3Mo 102 mm/h a) vor und b) nach dem Kriechversuch bei 150 MPa und 1000 °C mit einer Dauer von ca. 48 h

Zur Erklärung des Kriechverhaltens werden die folgenden Annahmen getroffen:

1. Bis zum Erreichen der minimalen Dehnrates sind die (Cr,Mo)-Lamellen elastisch verformt und die plastische Verformung geschieht ausschließlich in der NiAl-Matrix.
2. Für die plastische Verformung in NiAl wird die Gültigkeit des von Mises-Kriterium vorausgesetzt, welches fünf linear unabhängige Gleitsysteme für eine homogene Gestaltänderung fordert [98]. Sofern die Gleitsystemfamilie mit dem höchsten Schmidfaktor nicht ausreichend linear unabhängige Gleitsysteme aufweist, werden Gleitsysteme mit niedrigerem Schmidfaktor aktiviert, um das Kriterium zu erfüllen.
3. Bei der Versuchstemperatur von 1000 °C ist die Versetzungsmobilität auf den unterschiedlichen Gleitsystemen vergleichbar.
4. Die minimale Dehnrates ist der Punkt, ab dem die in der NiAl-Matrix erzeugten Versetzungen in die Lamellen eindringen oder dort Versetzungen generieren und damit zu einer Erhöhung der Dehnrates führen.

Die erste und die vierte Annahme sind durch die Veröffentlichungen von Dudova et al. [13] und Kwon et al. [92], die im Abschnitt 4.3.1 vorgestellt wurden, motiviert. Die zweite Annahme legitimiert sich durch ihre Gültigkeit für viele metallische Werkstoffe, aber im Falle von NiAl beispielsweise durch [40, 44, 99]. Die dritte Annahme kann nicht direkt belegt werden und muss zunächst als Hypothese akzeptiert werden.

Nachfolgend werden die Gleitsysteme in NiAl betrachtet. Hierbei werden hauptsächlich Burgersvektoren vom Typ  $\langle 100 \rangle$  und  $\langle 111 \rangle$  beobachtet. Hinsichtlich des Typs  $\langle 110 \rangle$  existieren Hinweise, dass diese Versetzungen aufspalten und nicht mobil sind [40]. Von daher werden Gleitsysteme mit dem  $\langle 110 \rangle$ -Burgersvektor hier nicht weiter betrachtet.

Die Gleitebenen für den Typ  $\langle 100 \rangle$  sind die  $\{001\}$ - und  $\{011\}$ -Ebenenscharen. Für die  $\langle 111 \rangle$ -Burgersvektoren sind die  $\{01\bar{1}\}$ ,  $\{11\bar{2}\}$  und  $\{12\bar{3}\}$  die Gleitebenen [40]. Die Gleitsysteme sind in der nachstehenden Tabelle 21 zusammengefasst.

Tabelle 21: Berichtete Gleitsysteme von NiAl

Gleitsystem	Quelle
$\langle 001 \rangle \{100\}$	[99–103]
$\langle 001 \rangle \{110\}$	[99, 102]
$\langle 111 \rangle \{01\bar{1}\}$	[46, 99, 101, 103, 104]
$\langle 111 \rangle \{11\bar{2}\}$	[100, 101]
$\langle 111 \rangle \{12\bar{3}\}$	[99, 103]

Neben den Gleitsystemen sind die Gegebenheiten durch die gerichtete Erstarrung von NiAl-31Cr-3Mo zu berücksichtigen. Cline und Walter berichten in [30] über die Wachstumsrichtung und die Orientierungsbeziehung der Grenzflächen bzw. deren Grenzflächennormalen von NiAl und (Cr,Mo) für NiAl-31Cr-3Mo:

- $\langle 111 \rangle \parallel \langle 111 \rangle$  für die Wachstumsrichtungen der beiden Phasen
- $(11\bar{2}) \parallel (11\bar{2})$  für die Orientierung der Grenzflächen zwischen NiAl und (Cr,Mo)

Für die hier vorliegende Mikrostruktur ist dieser Zusammenhang schematisch in Abbildung 60 dargestellt. Die beiden Richtungen  $\langle 111 \rangle$  und  $\langle 11\bar{2} \rangle$  bilden einen rechten Winkel.

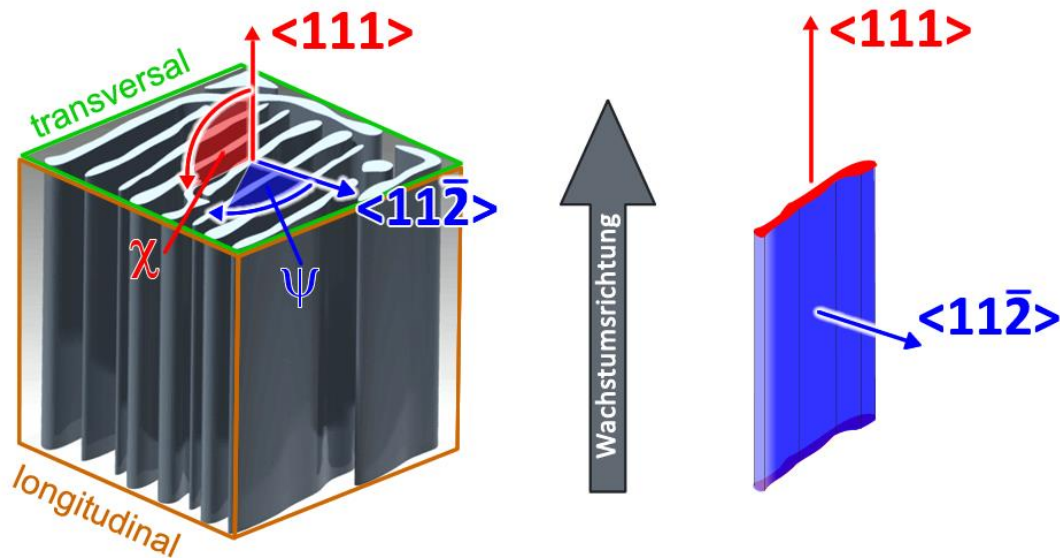


Abbildung 60: Schematische Darstellung der Beziehung zwischen der Wachstumsrichtung  $\langle 111 \rangle$  und der Orientierung der Grenzfläche  $(11\bar{2})$  nach Cline und Walter [30]

Ausgehend von den Gleitsystemen und den Gegebenheiten durch die Orientierungsbeziehung werden im Folgenden die Schmidfaktoren für die einzelnen Gleitsysteme berechnet. Dabei wird sowohl die Verkippung der  $\langle 111 \rangle$  Orientierung durch die unter den verschiedenen Winkeln  $\chi = 0^\circ, 15^\circ, 45^\circ$  und  $90^\circ$  herauspräparierten Proben berücksichtigt als auch die Rotation der Lamellen entlang  $\psi$ .

Für die Versetzungsbewegung bzw. die Aktivität eines Gleitsystems ist die resultierende Schubspannung  $\tau$  ausschlaggebend. Das Gleitsystem mit der höchsten Schubspannung ist aktiv und es gilt nach [105], S. 227:

$$\tau = \sigma \cdot m = \sigma \cdot \cos\phi_1 \cdot \cos\phi_2 \quad (12)$$

Hierbei ist  $\phi_1$  der Winkel zwischen der Belastungsrichtung und der Normalen der Gleitebene und  $\phi_2$  der Winkel zwischen der Belastungsrichtung und der Gleitrichtung. Der Schmidfaktor  $m$  kann nur Werte zwischen 0 und 0,5 annehmen und zeigt die Aktivität eines Gleitsystems unter einer vorgegeben Belastung bzw. Spannung  $\sigma$  und deren Richtung an.

Das Vorgehen für die Berechnung der Schmidfaktoren ist im Anhang im Abschnitt 9.2 beschrieben. Es ergeben sich die Werte für  $m$  für den Punkt 111 (rot) bzw. entlang der Kurven (blau, grün und pink) und wie in der nachfolgenden stereographischen Projektion in Abbildung 61 gezeigt.

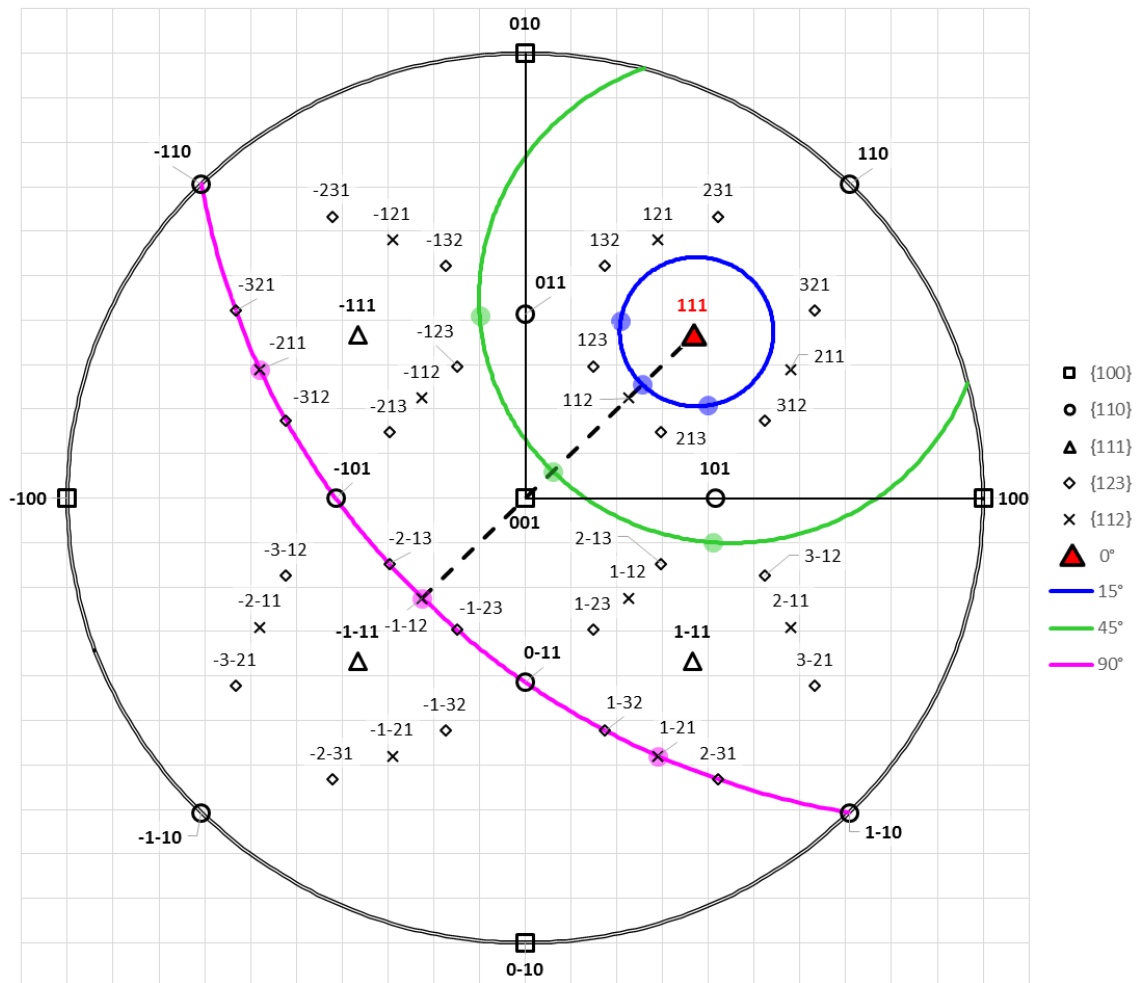


Abbildung 61: Stereographische Projektion zur Veranschaulichung der Lage von  $\chi = 0^\circ, 15^\circ, 45^\circ$  und  $90^\circ$  in Relation zur  $\langle 111 \rangle$ -Richtung

In Abbildung 62 sind die berechneten maximalen Schmidfaktoren in  $1^\circ$ -Schritten für die jeweiligen Belastungsfälle  $\chi = 0^\circ, 15^\circ, 45^\circ$  und  $90^\circ$  über dem Winkel  $\psi$  von  $0^\circ$  bis  $120^\circ$  dargestellt. Die Darstellung von  $0^\circ$  bis  $120^\circ$  ist ausreichend und aus Gründen der Übersichtlichkeit gewählt, da sich die Werte alle  $120^\circ$  wiederholen, was sich durch die dreizählige Symmetrie der  $111$ -Orientierung erklärt. Die Linien zwischen den Punkten dienen der Veranschaulichung. Die zugrundeliegenden Schmidfaktoren der einzelnen Gleitsystemfamilien befinden sich im Anhang (Abschnitt 9.3) für den gesamten Winkelbereich von  $\psi = 0^\circ$  bis  $360^\circ$ . In Abbildung 62 entspricht  $\psi = 60^\circ$  den Schnittpunkten der gestrichelten Linie von der  $111$ -Position hin zur  $\bar{1}\bar{1}2$ -Position bzw. mit den Kreisen aus Abbildung 61. Ebenfalls sind auf den Kurven die Anfangs- und Endpunkte für  $\psi = 0^\circ$  bzw.  $120^\circ$  gekennzeichnet.

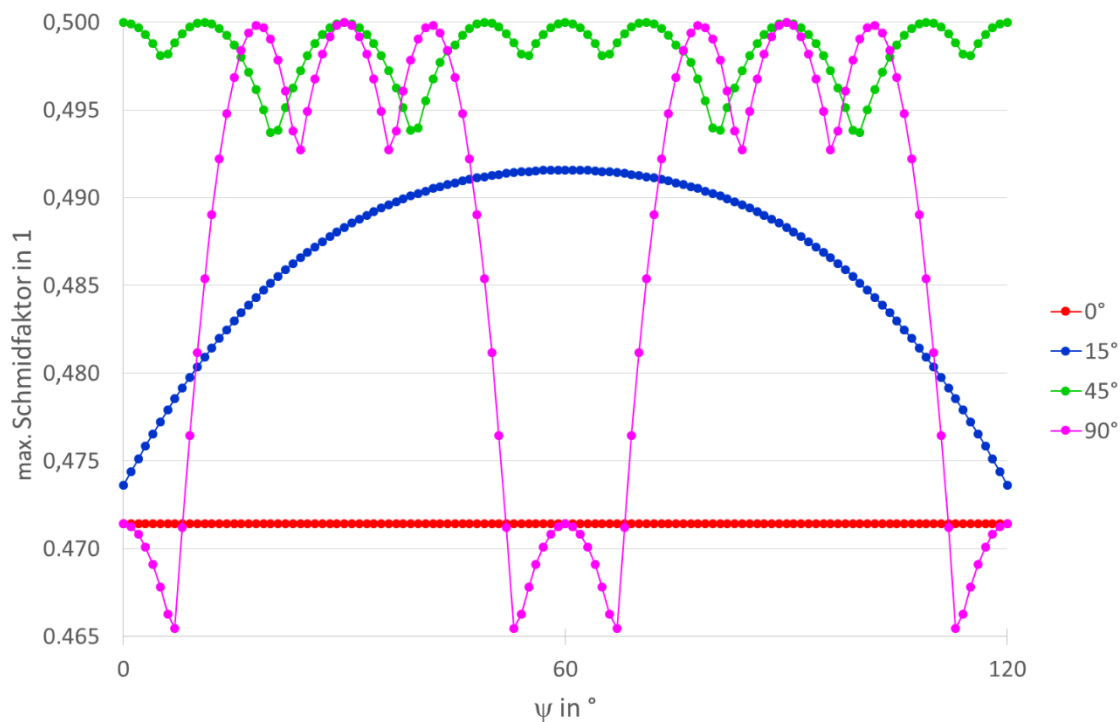


Abbildung 62: Berechnete maximale Schmidfaktoren für die unterschiedlichen Belastungen  $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $45^\circ$  und  $90^\circ$

Aus Abbildung 62 ist ersichtlich, dass für den  $0^\circ$ -Fall der maximale Schmidfaktor ein konstantes Niveau hält, was zu erwarten war, da unabhängig der  $\psi$ -Rotation immer auf die 111-Orientierung abgebildet wird. Für alle anderen Belastungsfälle variieren die Werte über  $\psi$ . In Tabelle 22 sind die minimalen, maximalen sowie die jeweiligen Mittelwerte für die maximalen Schmidfaktoren über  $\psi$  zusammengefasst. Die Werte unterscheiden sich nur geringfügig, zeigen aber bereits eine Tendenz, welche das Kriechverhalten widerspiegelt.

Tabelle 22: Ermittelte max. Schmidfaktoren für die vier Belastungsfälle

Belastung	$0^\circ$	$15^\circ$	$45^\circ$	$90^\circ$
Maximum	0,471	0,492	0,500	0,500
Minimum	0,471	0,474	0,494	0,465
Mittelwert	0,471	0,486	0,498	0,487

Das Maximum, das Minimum und der Mittelwert beziehen sich jeweils auf einen Winkelbereich  $\psi$  von 0 bis  $120^\circ$

An dieser Stelle sei nochmals auf die in Abbildung 60 auf Seite 95 dargestellte Wachstumsbeziehung hingewiesen. Neben der Beziehung als solche ergibt sich prinzipiell dadurch auch eine Einschränkung, bei welchen Werten von  $\psi$  der Schmidfaktor betrachtet werden muss, da die Grenzflächen strenggenommen eine  $\{11\bar{2}\}$ -Orientierung aufweisen müssen. Somit ergeben sich insgesamt sechs äquivalente Flächen  $(11\bar{2})$ ,  $(2\bar{1}\bar{1})$ ,  $(1\bar{2}1)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}2)$ ,  $(\bar{2}11)$  und  $(\bar{1}2\bar{1})$ , welche senkrecht zur 111-Wachstumsrichtung liegen. Diese entsprechen den Winkeln  $0^\circ$  bzw.  $360^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $240^\circ$  und  $300^\circ$ . Es folgt somit eine Betrachtung bei  $\psi = 0^\circ$ ,  $60^\circ$  und  $120^\circ$  aufgrund der Periodizität von  $\psi$  und es werden dabei die Verläufe aus Abbildung 71 bis Abbildung 74 auf den Seiten 130 bis 133 herangezogen. In der Veröffentlichung von Schulz et al. [71] wurde experimentell für NiAl-31Cr-3Mo die Wachstumsrichtung  $\langle 111 \rangle$  bestätigt und die Fehlorientierung zwischen den beiden Phasen zu  $59,9^\circ \pm 0,2^\circ$  bestimmt. Die Autoren in [71] schlussfolgerten weiterhin, dass die vorliegende Orientierungsbeziehung sich durch eine Rotation in  $60^\circ$ -Schritten um die  $\langle 111 \rangle$ -Richtung beschreiben lässt. Dies unterstützt die hier durchgeführte Betrachtung bei bestimmten Winkeln von  $\psi$  im Abstand von  $60^\circ$ .

Die sich ergebenden Werte und die korrespondierenden Gleitsystemfamilien sind im Anhang im Abschnitt 9.3 in Tabelle 25 auf Seite 134 zusammengefasst und nachfolgend hier in Abbildung 63 als Mittelwerte dargestellt. Die Mittelwertbildung erfolgt dann, wenn für einen Winkel  $\psi$  die Gleitsystemfamilie nicht fünf linear unabhängige Gleitsysteme aufweist und dadurch Gleitsysteme mit niedrigerem Schmidfaktor aktiviert werden. Sofern fünf linear unabhängige Gleitsysteme vorhanden sind, wird keine Mittelung durchgeführt.

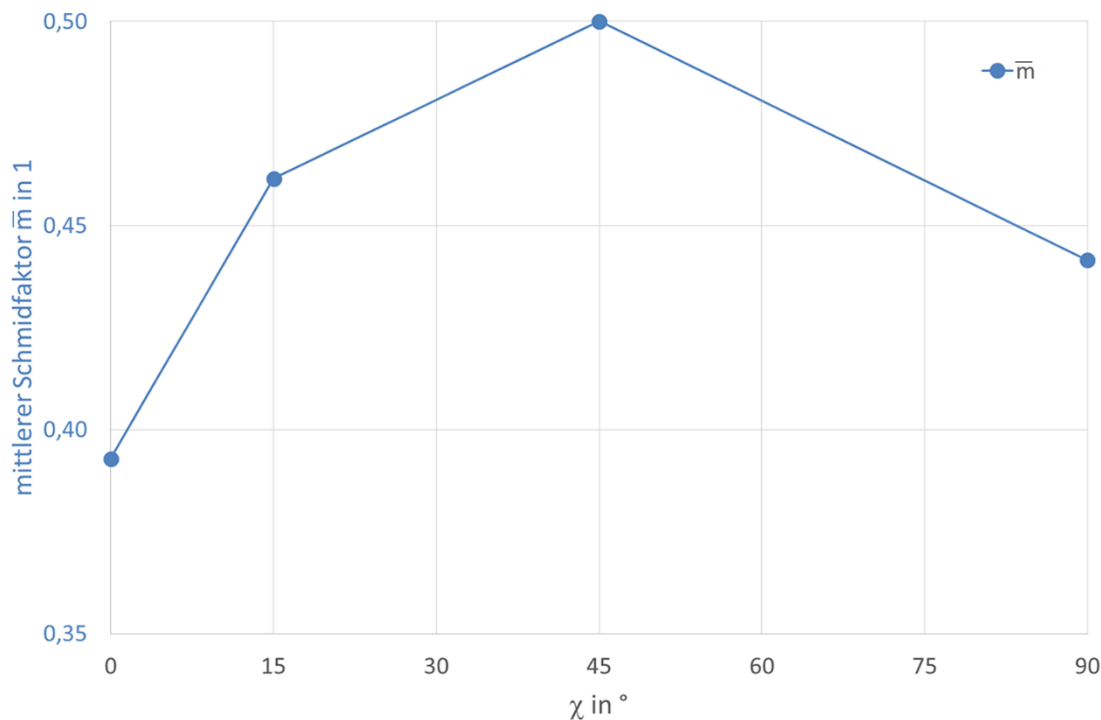


Abbildung 63: Verlauf des mittleren Schmidfaktors über  $\chi$

Im Folgenden wird der mittlere Schmidfaktor verwendet. Über diese Größe soll eine Aussage über die Verformungsaktivität einer Probenorientierung unter Berücksichtigung des von Mises Kriteriums getroffen werden. Das Kriterium besagt, dass für eine allgemeine plastische Verformung eines Kristalls fünf unabhängige Gleitsysteme aktiviert werden müssen [98]. Die Unabhängigkeit ist dann gegeben, wenn die durch Versetzungsbewegung bewirkte Deformation nicht durch eine Kombination anderer Gleitsysteme realisiert werden kann.

Im Fall der  $0^\circ$  sind die Gleitsysteme der  $\langle 001 \rangle \{110\}$ -Familie aktiv. Diese weisen allerdings nur drei unabhängige Gleitsysteme auf und somit müssen weitere Gleitsysteme aus der  $\langle 001 \rangle \{100\}$ -Familie mit einem geringeren Schmidfaktor aktiviert werden, was in einer geringeren Verformungsaktivität resultiert. Der mittlere Schmidfaktor ergibt sich zu 0,393.

Die Betrachtung bei  $15^\circ$  zeigt ebenfalls die Aktivität der  $\langle 001 \rangle \{110\}$ -Familie. Analog müssen weitere Gleitsysteme aus den Familien  $\langle 111 \rangle \{11\bar{2}\}$  und  $\langle 111 \rangle \{12\bar{3}\}$  aktiviert werden und der mittlere Schmidfaktor liegt bei 0,462.

Bei  $45^\circ$  weisen die Gleitsysteme der  $\langle 111 \rangle \{11\bar{2}\}$ -Familie die höchsten Werte von 0,500 und fünf unabhängige Gleitsysteme auf. Somit wird hier keine Mittelung mit anderen Gleitsystemen durchgeführt.

Abschließend, bei  $90^\circ$ , sind die Werte der  $\langle 001 \rangle \{110\}$ -Familie am höchsten und analog müssen weitere Gleitsysteme aus der  $\langle 111 \rangle \{12\bar{3}\}$ -Familie aktiviert werden. Der mittlere Schmidfaktor liegt bei 0,441.

Basierend auf der Verformungsaktivität der Gleitsysteme kann geschlossen werden, dass  $0^\circ$  den höchsten Verformungswiderstand aufweist und  $45^\circ$  den niedrigsten. Weiterhin zeigt sich, dass  $15^\circ$  und  $90^\circ$  zwischen den Extremen auf einem ähnlichen Niveau liegen. Wird nun Abbildung 58 herangezogen und für die drei unterschiedlichen Spannungen 100, 150 und 200 MPa betrachtet, zeigt sich im Wesentlichen genau dieser Verlauf. Dies kann durch eine normierte Betrachtung der minimalen Dehnraten noch verdeutlicht werden. Hierbei werden die ermittelten minimalen Dehnraten auf die geringste Dehnraten für eine Spannung normiert, was  $0^\circ$  in allen Belastungsfällen entspricht. Die normierten minimalen Dehnraten sind in Abbildung 64 mit dem mittleren Schmidfaktor dargestellt. Es zeigt sich eine sehr gute qualitative Übereinstimmung, welche das experimentell ermittelte Kriechverhalten widerspiegelt. Der leicht höhere Kriechwiderstand von  $15^\circ$  im Vergleich zu  $90^\circ$  bei 100 und 150 MPa ist ebenfalls sichtbar.

Der Schmidfaktor  $m$  in Gleichung (12) ist die Größe, welche bei einer konstanten angelegten Spannung  $\sigma$  die Schubspannung  $\tau$  festlegt. Die Schubspannung ist die Triebkraft für die Versetzungsbewegung auf einem Gleitsystem. Unter der Annahme, dass die Versetzungsmobilitäten bei  $1000^\circ\text{C}$  auf den Gleitsystemen ein vergleichbares Niveau aufweisen, kann der Schmidfaktor das Kriechverhalten erklären. In der Literatur wurden für NiAl die Versetzungsmobilität für Stufen bzw. Schraubenversetzungen für verschiedene Gleitsysteme entweder durch eine relative Mobilität oder indirekt durch die Peierls-Spannung untersucht [102, 103, 106–109]. Dabei zeigen sich Unterschiede für einzelne Gleitsysteme und je nachdem ob Stufen bzw. Schraubenversetzungen betrachtet werden. Allerdings wurden diese Berechnungen und Modellierungen entweder temperaturunabhängig oder bei niedrigen Temperaturen durchgeführt. Eine Anwendung auf die hier durchgeführten Versuche ist somit nicht sinnvoll, da insbesondere die Peierls-Spannung, als Maß für den Widerstand gegen Versetzungsgleiten, mit steigender Temperatur abnimmt und oberhalb des 0,15-fachen der Schmelztemperatur vernachlässigbar klein ist [86], S. 85. Hierdurch kann die Annahme mit den vergleichbaren Versetzungsmobilitäten legitimiert und das ermittelte Kriechverhalten kann über die Betrachtung der Schmidfaktoren beschrieben werden.



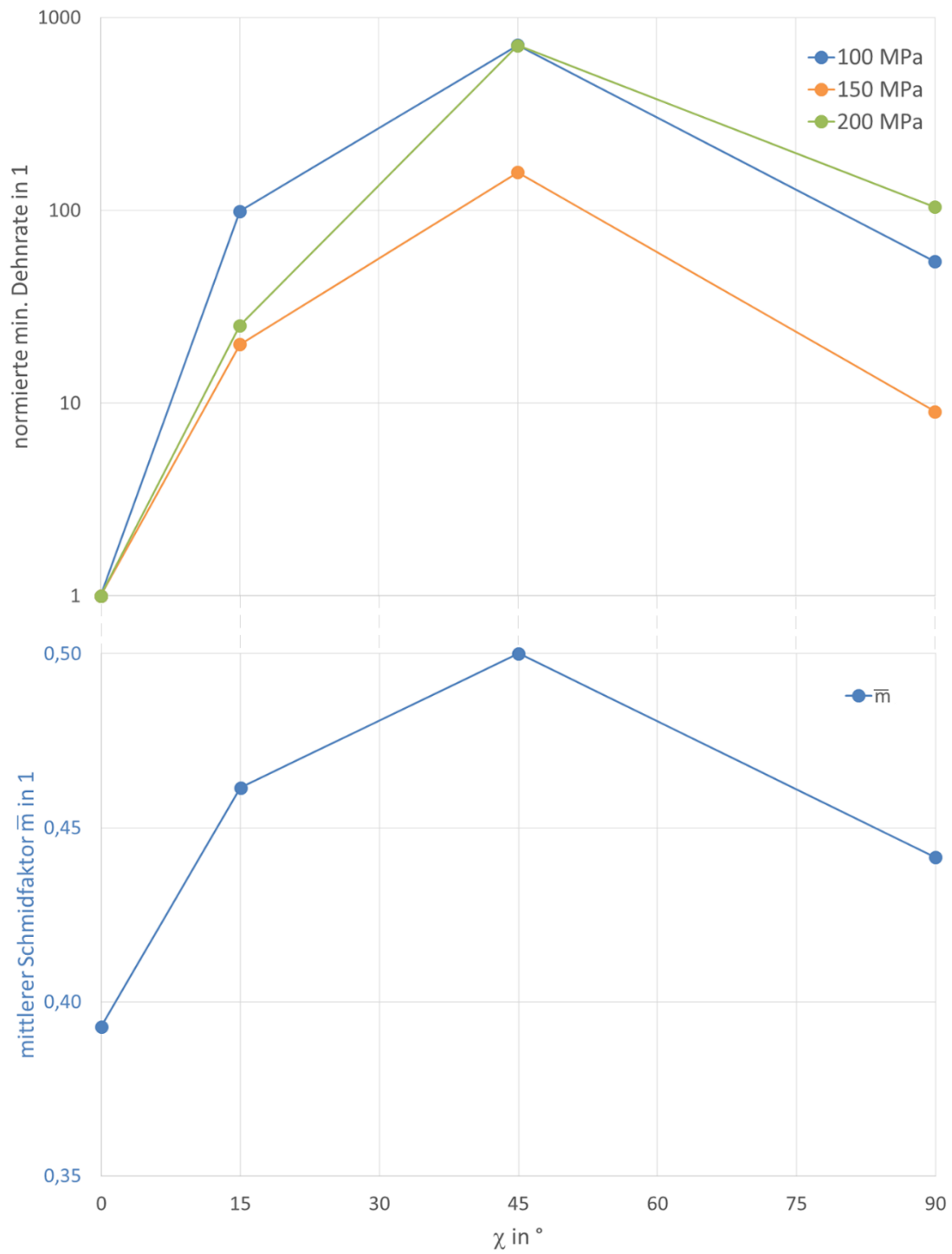


Abbildung 64: Gegenüberstellung der normierten minimalen Dehnraten und dem mittleren Schmidfaktor

#### 4.3.4 Kriechverhalten von NiAl-9Mo

In diesem Abschnitt wird das Kriechverhalten von NiAl-9Mo behandelt. Die Mikrostruktur wurde im Abschnitt 4.1.4 (S. 46-49) vorgestellt. Die Versuche wurden ausschließlich bei 1000 °C durchgeführt, wodurch eine Betrachtung der Aktivierungsenergien nicht möglich ist. Das Kriechverhalten wurde im Spannungsbereich von 100 bis 250 MPa untersucht, wobei die Belastungsrichtung parallel zu den Molybdänfasern war. Die ermittelten minimalen Dehnraten sind in dem Norton-Plot in Abbildung 65 dargestellt. Der Spannungsexponent von 10,6 lässt den Rückschluss auf einen versetzungsbasierten Kriechmechanismus zu. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten minimalen Dehnraten wurden in Albiez et al. [66] und [110] veröffentlicht und bilden die experimentelle Basis für das in [66] vorgestellte Modell zur Beschreibung des Kriechverhaltens.

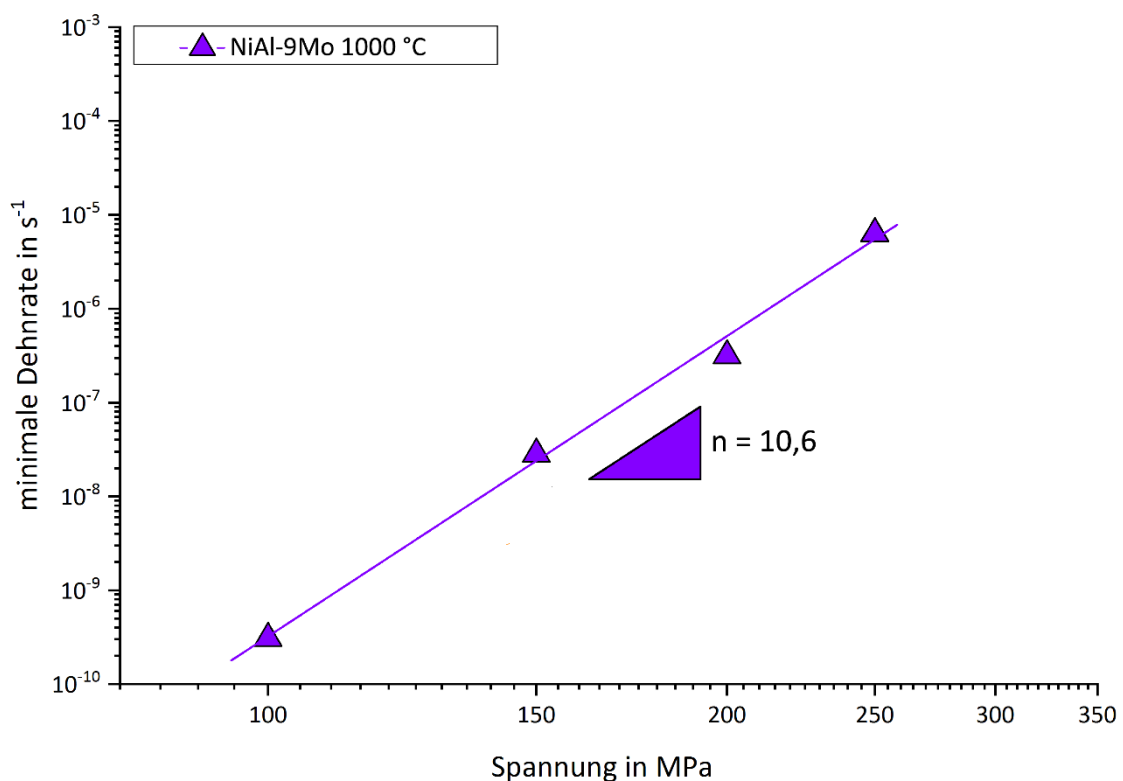


Abbildung 65: Norton-Plot für die Druckkriechversuche von NiAl-9Mo bei 1000 °C. Die Daten wurden in [66] und [110] veröffentlicht

Das Modell, welches bei Albiez et al. [66] zur Anwendung kommt, ist physikalisch motiviert und soll im Folgenden erläutert werden. Die Grundlage ist ein dreidimensionales Finite-Element-Modell. Für die NiAl-Matrix wurde ideal plastisches Verhalten angenommen, da NiAl bei hohen Temperaturen nicht nennenswert verfestigt. Für die Mo-Fasern wurde aufgrund des Größeneffektes bedingt durch den Faserdurchmesser und den Einfluss der anfänglichen Versetzungsdichte auf die Fließspannung ein Verfestigungsmodell

vorgelegt, welches auf physikalischen Messgrößen basiert. Für die Fasern wurde dann die Entwicklung der Versetzungsdichte, basierend auf Versetzungsspeicherung und -annihilation, betrachtet. Durch die Auswahl einer repräsentativen periodischen Mikrostruktur und Ermittlung aller notwendigen Materialparameter, welche auf den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen beruhen, konnte dann das Kriechverhalten simuliert werden. Die Übereinstimmung zwischen der Simulation und den Kriechversuchen ist sehr gut. Dies zeigt sich unter anderem bei den minimalen Dehnraten, welche in Tabelle 23 gegenübergestellt sind. Die Simulation unterschätzt tendenziell den experimentell ermittelten Kriechwiderstand.

*Tabelle 23: Gegenüberstellung der minimalen Dehnraten für NiAl-9Mo bei 1000 °C*

Spannung in MPa	minimale Dehnraten in 1/s	
	Experiment	Simulation [66]
100	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$
150	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$
200	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
250	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$

Durch die Modellierung können Kriechkurven bei verschiedenen Temperaturen, Spannungen und Faserdurchmesser abgebildet bzw. auch vorhergesagt werden.

Das Kriechverhalten bei den hier durchgeführten Versuchen, insbesondere die ausgeprägte minimale Dehnraten, lässt sich durch die Lastverlagerung aus der Matrix in die Fasern erklären (vgl. Abschnitt 4.3.1). Die minimale Dehnraten ist der Punkt, ab dem Versetzungen in die Faser induziert werden. Somit steigt die Dehnraten danach deutlich an, da die Fasern durch die Versetzungen geschwächt wurden.

### 4.3.5 Vergleich der Kriecheigenschaften

In diesem Abschnitt werden die Kriechwiderstände bei 1000 °C der drei Legierungen untereinander und mit Werten aus der Literatur verglichen. In Abbildung 66 sind die ermittelten minimalen Dehnraten aus den vorangegangenen Abschnitten 4.3.1 bis 4.3.4 zusammenfassend dargestellt. Es zeigt sich, dass NiAl-33,5Cr-0,5Mo den höchsten Kriechwiderstand für alle durchgeführten Versuche aufweist. Den zweithöchsten Widerstand zeigt NiAl-9Mo und den niedrigsten besitzt NiAl-31Cr-3Mo unabhängig von der Erstarrungsgeschwindigkeit bzw. der daraus resultierenden Mikrostruktur.

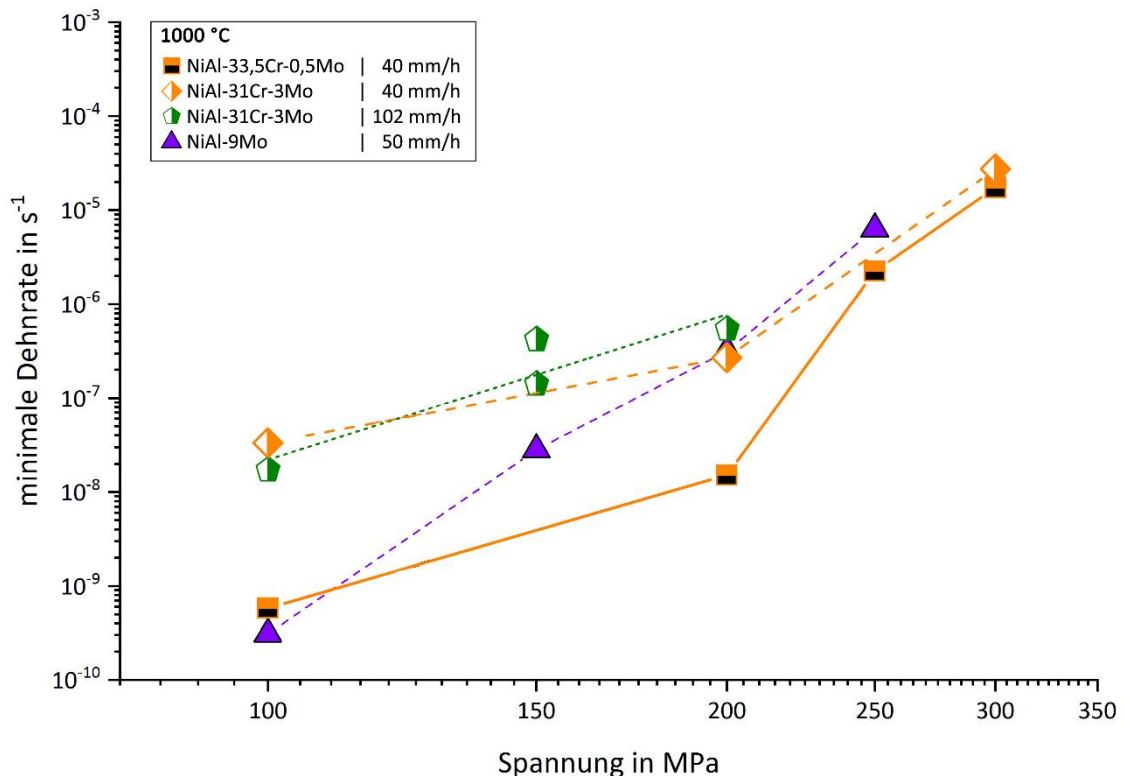


Abbildung 66: Zusammenfassung der ermittelten minimalen Dehnraten für die Legierungen NiAl-33,5Cr-0,5Mo, NiAl-31Cr-3Mo und NiAl-9Mo

Zur besseren Einordnung der ermittelten Dehnraten in die Literatur und zur Verdeutlichung des Potentials der hier untersuchten gerichtet erstarrten Legierungen, wird die angelegte Spannung auf die Dichte der jeweiligen Legierung normiert. Die Dichten wurden ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit durch die archimedische Methode bestimmt und sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

Tabelle 24: Ermittelte Dichten für die untersuchten Legierungen

Legierung	Dichte in g/cm <sup>3</sup>
NiAl-33,5Cr-0,5Mo	6,17
NiAl-31Cr-3Mo	6,30
NiAl-9Mo	6,25

In Abbildung 67 befindet sich der dichtenormierte Norton-Plot. Neben den Legierungen sind drei Bereiche für konventionelle (SL), gerichtet erstarrte (DS) und einkristalline (SX) Superlegierungen zu sehen. Die zugrunde liegenden Daten für die drei Bereiche befinden sich im Anhang auf den Seiten 135 bis 136 in Abbildung 75 und in Tabelle 26. Bei den konventionellen Superlegierungen sei noch angemerkt, dass hierbei auch zwei dispersionsverstärkte Superlegierungen MA 754 und MA 6000 mit einbezogen wurden.

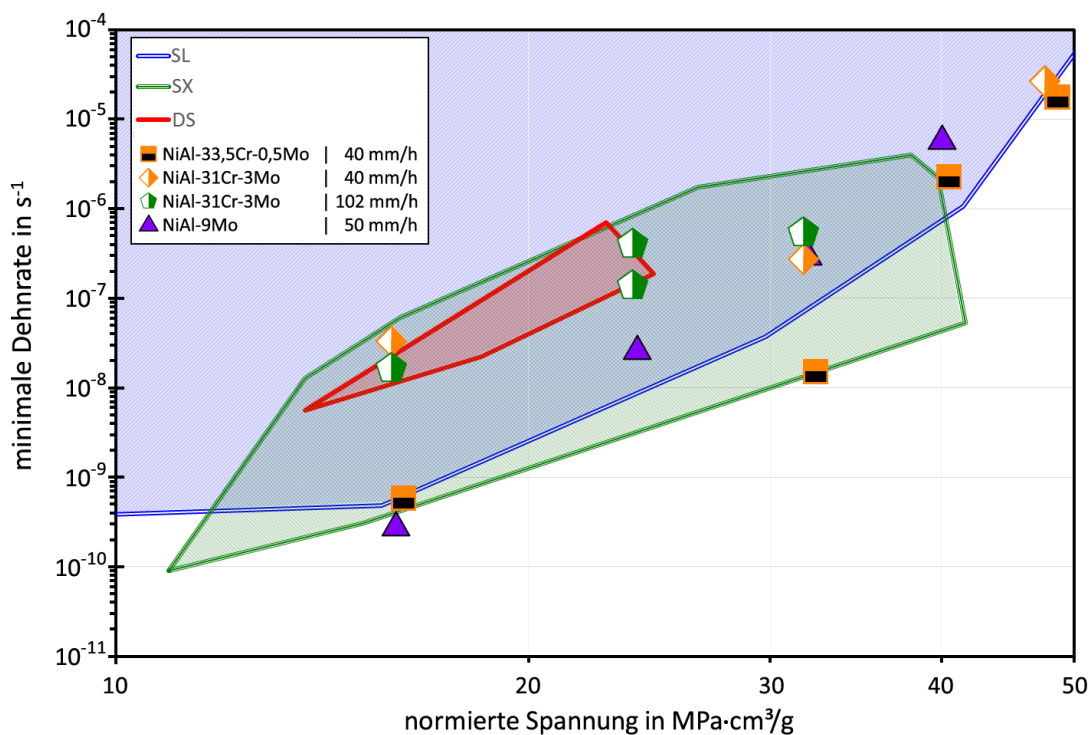


Abbildung 67: Dichtenormierter Nortonplot für NiAl-33,5Cr-0,5Mo, NiAl-31Cr-3Mo und NiAl-9Mo mit den drei Bereichen für Superlegierungen: konventionell (SL, blau), einkristallin (SX, grün) und gerichtet erstarrt (DS, rot)

Der dichtenormierte Vergleich in Abbildung 67 zeigt, dass insbesondere die gerichtet erstarrten faserförmigen Morphologien NiAl-9Mo und NiAl-33,5Cr-0,5Mo im Bereich von 15 bis 32 MPa · cm<sup>3</sup>/g mit einkristallinen Superlegierungen konkurrieren können. Die lamellare Morphologie NiAl-31Cr-3Mo liegt im Bereich der gerichtet erstarrten bzw. der einkristallinen Superlegierungen. Ebenfalls wird klar, dass ein vergleichbarer Kriechwiderstand ohne Zugabe von kostspieligen Legierungselementen wie Hafnium, Rhenium oder Ruthenium möglich ist, was das Potential dieser gerichtet erstarrten eutektischen Legierungen unterstreicht.

Für die in der Einleitung angesprochene Reduzierung des Gewichts kann bei der Betrachtung eines festen Volumens für ein Turbinenbauteil über die Dichte eine Abschätzung des Einsparpotentials erfolgen. Die mittlere Dichte der NiAl-Cr-Mo-Legierungen beträgt 6,24 g/cm<sup>3</sup> (vgl. Tabelle 24) und die der Superlegierungen liegt bei 8,32 g/cm<sup>3</sup> (vgl. Tabelle 26). Dadurch ergibt sich die Möglichkeit 25 % beim Gewicht bspw. bei einer Turbinenschaufel einzusparen und so die spezifische Leistung zu erhöhen.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der tiegellosten gerichteten Erstarrung auf eutektische Legierungen des System NiAl-Cr-Mo untersucht. Hierzu wurden zunächst die entstandenen Mikrostrukturen hinsichtlich ihrer faserförmigen oder lamellaren Morphologie analysiert. Der Einfluss der Erstarrungsgeschwindigkeit, je schneller desto geringere Faser- und Lamellendicken bzw. Abstände, konnte experimentell nachvollzogen werden. Die betrachteten Erstarrungsgeschwindigkeiten lagen für die faserförmigen Morphologien zwischen 20 und 80 mm/h und lieferten mittlere Durchmesser von 670 bis 360 nm mit Abständen von 1150 bis 580 nm und einem Faservolumenanteil von 30 - 40 %. Bei der Legierung NiAl-31Cr-3Mo, mit lamellaren Morphologie, wurden die beiden Erstarrungsgeschwindigkeiten 40 und 102 mm/h untersucht. Hierbei zeigten sich mittlere Lamellendicken von 600 bis 350 nm und mittlere Abstände von 1650 bis 700 nm bei einem Lamellenvolumengehalt zwischen 40 und 45 %. Hinsichtlich der Legierungszusammensetzung zeigte sich bei NiAl-33,5Cr-0,5Mo, dass die Zugabe von 0,5 at.% Mo zu tendenziell größeren Faserdurchmessern und -abständen führt, aber die Morphologie faserförmig bleibt. Eine Zugabe von über 0,6 at.% Mo, wie bei NiAl-31Cr-3Mo, verändert die Morphologie von faserförmig zu lamellar, was auch zur Aussage von Cline und Walter [30] passt.

Das Hochtemperaturverhalten wurde im Bereich von 900 bis 1100 °C durch Oxidationsexperimente und durch Kriechversuche an den drei Legierungen NiAl-33,5Cr-0,5Mo, NiAl-31Cr-3Mo und NiAl-9Mo untersucht.

Durch die Oxidationsversuche konnte gezeigt werden, dass die chromhaltigen Legierungen im Vergleich zu NiAl-9Mo einen höheren Oxidationswiderstand aufweisen. Nur bei NiAl-33,5Cr-0,5Mo konnte ein parabolisches Oxidationsverhalten über alle Versuche festgestellt werden. Diese Legierung wies durch die Ausbildung einer dichten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht auch den höchsten Oxidationswiderstand bei 1000 und 1100 °C auf. Bei 900 °C ist der Widerstand im Vergleich zur lamellaren Morphologie allerdings geringer. Durch die Hinweise auf die Bildung von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ab 1000 °C kann das temperaturabhängige Verhalten erklärt werden. Im Fall von NiAl-31Cr-3Mo wurde bei 900 und 1000 °C eine parabolische Oxidation durch die Ausbildung von Aluminiumoxid beobachtet. Somit können die (Cr,Mo)-Lamellen durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> überwachsen und die Bildung von Chromoxid weitestgehend unterdrückt werden. Für 1100 °C zeigte sich ein annähernd lineares Oxidationsverhalten, da die Oxidschicht aus Aluminium- und Chromoxid deutliche Risse aufwies und somit das Grundmaterial nicht ausreichend schützen konnte. Den geringsten Oxidationswiderstand zeigte NiAl-9Mo bei allen Versuchen. Der Hauptgrund hierfür ist die Bildung von volatilem MoO<sub>3</sub> aus den Mo Fasern, was zu anfänglichen Massenverlusten führt und das Überwachsen durch eine dichte Oxidschicht erschwert bzw. verhindert. Zusätzlich

konnten die großvolumigen Oxidverbindungen  $\text{NiMoO}_4$  und  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  mittels XRD nachgewiesen werden. Diese begünstigen eine Schädigung und das Abplatzen der Oxidschicht. Abschließend wurde bei  $1100\text{ °C}$  das gesamte Grundmaterial oxidiert und es konnte im untersuchten Querschnitt kein Grundwerkstoff mehr nachgewiesen werden. Basierend auf den hier durchgeführten Untersuchungen würde für die Anwendung als Turbinenwerkstoff nur  $\text{NiAl-33,5Cr-0,5Mo}$  in Frage kommen. Dieser erfüllt die Anforderungen bezüglich des Oxidationswiderstand bei hohen Temperaturen ( $>1000\text{ °C}$ ) am besten.

Die Oxidationsversuche sollten um die nachfolgenden Bereiche ergänzt werden. Im Temperaturbereich von  $900$  bis  $1000\text{ °C}$  sollte eine detailliertere Untersuchung erfolgen, da hier bei  $\text{NiAl-33,5Cr-0,5Mo}$  eine erhöhte Oxidation festgestellt wurde. Durch Betrachtung verschiedener Temperaturen kann so der Punkt, ab dem sich das Verhalten bzw. der Mechanismus ändert identifiziert werden. Ebenso könnten in situ XRD Untersuchungen Aufschluss darüber geben, wie der Mechanismus genau abläuft. Generell sind auch Versuche denkbar, welche den Einfluss von Durchmesser/ Dicke und Abstand von Fasern oder Lamellen bei einer Legierung auf den Oxidationswiderstand analysieren. Abschließend sollte der Hochtemperaturkorrosionswiderstand bei Einwirken von Wasserdampf, Salzen, Halogenen und Schwefelverbindungen genauer analysiert werden [88], S. 480-496.

Die durchgeführten Kriechversuche zeigen das Potential der gerichtet erstarrten Legierungen aus dem System  $\text{NiAl-Cr-Mo}$  im Vergleich zu eingesetzten Superlegierungen durch ähnliche Kriechwiderstände. Ihre Dichte, im Bereich zwischen  $6,17$  und  $6,30\text{ g/cm}^3$ , liegt ca.  $25\%$  unter der von Nickelbasis-Superlegierungen mit Dichten zwischen  $7,75$  bis  $8,97\text{ g/cm}^3$  und würde deutliche Gewichtseinsparungen ermöglichen. Bei  $1000\text{ °C}$  und im Spannungsbereich von  $100$  bis  $200\text{ MPa}$  zeigte die Legierung  $\text{NiAl-33,5Cr-0,5Mo}$  den höchsten Kriechwiderstand mit minimalen Dehnraten zwischen  $5,8 \cdot 10^{-10}$  bis  $1,5 \cdot 10^{-8}\text{ 1/s}$ . Im Vergleich lag  $\text{NiAl-9Mo}$  bei  $3,1 \cdot 10^{-10}$  bis  $3,2 \cdot 10^{-7}\text{ 1/s}$ . Den niedrigsten Kriechwiderstand lieferte  $\text{NiAl-31Cr-3Mo}$  mit Werten zwischen  $1,7 \cdot 10^{-8}$  bis  $5,4 \cdot 10^{-7}\text{ 1/s}$ . An dieser Legierung konnte auch gezeigt werden dass der Kriechwiderstand innerhalb der experimentellen Streuung unabhängig von der Lamellendicke bzw. dem -abstand ist. Ebenso wurde der signifikante Einfluss der Belastungsrichtung in Relation zur Wachstumsrichtung auf den Kriechwiderstand bei  $\text{NiAl-31Cr-3Mo}$  nachgewiesen und quantifiziert. Die minimalen Dehnraten für eine Belastung unter  $0^\circ$  (parallel zu den Lamellen) lagen im Bereich von  $1,7 \cdot 10^{-8}$  bis  $5,4 \cdot 10^{-7}\text{ 1/s}$  und unter  $45^\circ$  bei  $1,2 \cdot 10^{-5}$  bis  $3,8 \cdot 10^{-4}\text{ 1/s}$ , was einem Unterschied von drei Dekaden entspricht. Zwischen diesen beiden Extremen lagen die Werte für  $15^\circ$  und  $90^\circ$  mit minimalen Dehnraten von  $3,9 \cdot 10^{-7}$  und  $5,6 \cdot 10^{-5}\text{ 1/s}$ . Die Ergebnisse konnten über eine Betrachtung der



Schmidfaktoren für verschiedene Gleitsysteme von NiAl für die unterschiedlichen Belastungsrichtungen und unter Berücksichtigung der Wachstumsbeziehung [30] zwischen Matrix und Lamellen erklärt werden.

Das anisotrope Werkstoffverhalten sollte ebenfalls für die faserförmigen Morphologien untersucht werden, da ein richtungsabhängiger und um drei Dekaden niedrigerer Kriechwiderstand bei der Auslegung von Turbinenbauteilen berücksichtigt werden muss. Ebenfalls wäre zu klären, ob der Faserdurchmesser und Abstand wie bei NiAl-31Cr-3Mo, nur einen geringen Einfluss auf die minimale Dehnrage haben. Abschließend würde eine umfassende Untersuchung mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Aufschluss über die sich bildenden Versetzungsstrukturen geben. Durch geeignete Versuchsführung könnten auch die Zustände vor, bei und nach dem Erreichen der minimalen Dehnrage detailliert untersucht werden, um den Schädigungsmechanismus weiter zu klären.

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit wird NiAl-33,5Cr-0,5Mo zusammenfassend als vielversprechender Kandidat für den Einsatz als Turbinenwerkstoff vorgeschlagen.



## 6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Turbinenschaufeln: polykristallin mittels konventionellem Gießen (a), gerichtet erstarrt (b) und einkristallin (c) hergestellt nach [19], S. 243.....	5
Abbildung 2: Entwicklung von Nickelbasis-Superlegierungen anhand des Parameters 1000 h Zeitstandfestigkeit über die Jahre nach [21] .....	6
Abbildung 3: Schematische Gegenüberstellung der entstehenden Mikrostrukturen beim Gießen (a) und bei der gerichteten Erstarrung (b) .....	8
Abbildung 4: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Erstarrungsgeschwindigkeit $v$ und dem Temperaturgradienten $G$ nach [28].....	9
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Vorgänge bei der konstitutionellen Unterkühlung nach [31], S. 21-22 und [28], S. 50-53: Vereinfachtes Phasendiagramm (a), Konzentrationsunterschiede an der Erstarrungsfront (b) und Auswirkung der Unterkühlung auf die Erstarrungsfront (c-e) .....	11
Abbildung 6: (a) Phasendiagramm von Ni-Al mit eingezeichneter stöchiometrischer Zusammensetzung [32] und (b) Elementarzellen der Phasen $B_2$ , $\gamma$ und $\gamma'$ .....	13
Abbildung 7: Liquidusprojektion (a) für Ni-Al-Cr und (b) quasibinärer Schnitt NiAl-Cr mit Vergrößerung um den eutektischen Punkt. Die schwarzen durchgezogenen Linien stammen aus [53] und sind mit Peng (2016) gekennzeichnet. Die gestrichelten Linien stellen die Arbeit von Dupin et al. (2001) [54] dar. Der quasibinäre eutektische Punkt „e“ wurde von Kornilov et al.(1953) berichtet [55] .....	17
Abbildung 8: Liquidusprojektion (a) für Ni-Al-Mo und (b) quasibinärer Schnitt NiAl-Mo. Die schwarzen durchgezogenen Linien sind aus [53] entnommen und mit Peng (2016) gekennzeichnet. Der quasibinäre eutektische Punkt ist mit „e“ gekennzeichnet .....	19
Abbildung 9: Partielle Liquidusprojektion für das System NiAl-Cr-Mo nach [68] und in der Grafik mit „Peng (2016)“ bezeichnet. Die angegebenen Temperaturen für die Isothermen sind in Kelvin angegeben. Die experimentell untersuchten eutektischen Zusammensetzungen von Cline und Walter [30] sind mit grünen Symbolen dargestellt und mit „Cline und Walter (1970)“ gekennzeichnet.....	21
Abbildung 10: Lichtbogenofen Edmund Bühler AM0,5 (a) und schematische Darstellung der Kammer (b) .....	23
Abbildung 11: Schematische Darstellung des „Drop-Castings“: fester Knopf (a), Herabfließen des aufgeschmolzenen Materials (b) und reale Darstellung eines hergestellten Stabes (c) .....	24

Abbildung 12: Schematische Darstellung der gerichteten Erstarrung beim Zonenschmelzen (a) und Prozesskammer der experimentellen Zonenschmelzanlage in Karlsruhe hergestellt von der Firma Systec Vacuum Systems GmbH & Co. KG (b).....	26
Abbildung 13: Probenentnahme für die Kriechproben für die Belastungsrichtung parallel zur Wachstumsrichtung (a) und für winkelabhängige Versuche (b).....	29
Abbildung 14: Bestimmung von Durchmessern/ Dicken $a$ und Abständen $\lambda$ der Fasern (a) und Lamellen (b) an transversalen Querschnitten mit korrespondierenden dreidimensionalen schematischen Darstellungen..	32
Abbildung 15: Schematische transversale Darstellung der Faserformen und -anordnungen mit daraus abhängigen Flächenanteilen (a-d). Für die lamellare Morphologie ist der Zusammenhang in (e) dargestellt.....	33
Abbildung 16: Mikrostrukturen im Elektronenrückstreukontrast von gerichtet erstarrtem NiAl-34Cr mit den beiden Phasen NiAl (dunkel) und Cr (hell).....	35
Abbildung 17: Graphische Darstellung der Werte für Durchmesser (blau) und Abstände (rot) der Fasern für die Legierung NiAl-34Cr und Einordnung in die Literatur aus folgenden Quellen: Haenschke et al. (2010) [12], Misra et al. (2000) [79] und Walter et al. (1970) [56] .....	36
Abbildung 18: Mikrostruktur im Elektronenrückstreukontrast von gerichtet erstarrtem NiAl-33,5Cr-0,5Mo mit den beiden Phasen NiAl (dunkel) und (Cr,Mo) (hell).....	38
Abbildung 19: Graphische Darstellung der Werte für Durchmesser (blau) und Abstände (rot) der Fasern für die Legierung NiAl-33,5Cr-0,5Mo und Vergleich mit der Legierung NiAl-34Cr aus dem Abschnitt 4.1.1 .....	39
Abbildung 20: Mikrostruktur im Elektronenrückstreukontrast von gerichtet erstarrtem NiAl-31Cr-3Mo mit den beiden Phasen NiAl (dunkel) und (Cr,Mo) (hell).....	41
Abbildung 21: Graphische Darstellung der Werte für Lamellendicke (blau) und -abstände (rot) für die Legierung NiAl-31Cr-3Mo und Einordnung in die Literatur aus folgenden Quellen: Raj et al. (2002) [80], Heredia et al. (1993) [83], Whittenberger et al. (1999) [85], Yang et al. (1996) [84] und Shang et al. (2018) [81] .....	44
Abbildung 22: Mikrostruktur im Elektronenrückstreukontrast von gerichtet erstarrtem NiAl-9Mo mit den beiden Phasen NiAl (dunkel) und Mo (hell).....	46

Abbildung 23: Graphische Darstellung der Werte für Durchmesser (blau) und Abstände (rot) der Fasern für die Legierung NiAl-9Mo und Einordnung in die Literatur aus folgenden Quellen: Haenschke et al. (2010) [12], Misra et al.(2000) [79], Dudova et al.(2011) [13], Zhang et al. (2013) [65], Brady et al. (2014) [67], Heredia et al. (1993) [83] und Bei et al. (2005) [14].....	47
Abbildung 24: Im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Durchmesser/ Dicken und Abstände für die untersuchten Legierungen.....	49
Abbildung 25: Schematische Darstellung der faserförmigen (a) und lamellaren (b) Morphologie zur Veranschaulichung der Unterschiede der zu überwachsenden Flächen grün und lila .....	50
Abbildung 26: Temperaturabhängige Werte für parabolische Oxidationskonstanten für verschiedene Metalloxide [89].....	53
Abbildung 27: Schematische Darstellung einer Probe mit Oxidschicht zur Veranschaulichung der Schichtdicke $z$ und der Probenoberfläche $A_0$ .....	54
Abbildung 28: Normierte Massenänderung $\Delta m/A$ (a) und quadratische, normierte Massenänderung $(\Delta m/A)^2$ (b) über der Oxidationszeit $t$ bei 900 °C.....	55
Abbildung 29: Vergleich der ermittelten Oxidationskonstanten mit Literaturwerten von Grabke [90], Zhang et al. [72] und Peng et al. [61] Die dargestellten Bereiche für Aluminium- und Chromoxid basieren auf der detaillierteren Darstellung in Abbildung 68 im Anhang S. 127.....	58
Abbildung 30: Normierte Massenänderungen $\Delta m/A$ über der Oxidationszeit $t$ bei 900°C und zyklischer Versuchsführung.....	59
Abbildung 31: Quadratische Auftragung der normierten Massenänderung $\Delta m/A$ über der Oxidationszeit $t$ bei 900 °C und zyklischer Versuchsführung ...	61
Abbildung 32: Quadratische Auftragung der normierten Massenänderung $\Delta m/A$ über der Oxidationszeit $t$ bei 900 °C und zyklischer Versuchsführung für NiAl-33,5Cr-0,5Mo .....	61
Abbildung 33: Quadratische Auftragung der normierten Massenänderung $\Delta m/A$ über der Oxidationszeit $t$ bei 900 °C und zyklischer Versuchsführung für NiAl-31Cr-3Mo .....	62
Abbildung 34: Quadratische Auftragung der normierten Massenänderung $\Delta m/A$ über der Oxidationszeit $t$ bei 900 °C und zyklischer Versuchsführung für NiAl-9Mo.....	62
Abbildung 35: Vergleich zwischen den ermittelten $k_p$ -Werten und zyklischer Oxidation im Vergleich zur isothermen Versuchsführung und Einordnung in der Literatur von Grabke [90], Zhang et al. [72], Brady et al. [67] und Peng et al. [61] für 900°C. Die Bereiche für Aluminium- und Chromoxid basieren auf Abbildung 68 im Anhang S. 127 .....	64
Abbildung 36: XRD-Spektren und Phasenzuordnung der drei Legierungen, welche bei 900 °C zyklisch oxidiert wurden .....	65

Abbildung 37: Normierte Massenänderungen $\Delta m/A$ über der Oxidationszeit $t$ bei 1000 °C und zyklischer Versuchsführung.....	66
Abbildung 38: Quadratische Auftragung der normierten Massenänderung $\Delta m/A$ über der Oxidationszeit $t$ bei 1000 °C und zyklischer Versuchsführung für NiAl-33,5Cr-0,5Mo .....	67
Abbildung 39: Quadratische Auftragung der normierten Massenänderung $\Delta m/A$ über der Oxidationszeit $t$ bei 1000 °C und zyklischer Versuchsführung für NiAl-31Cr-3Mo.....	67
Abbildung 40: Vergleich zwischen den ermittelten $k_p$ -Werten und zyklischer Oxidation im Vergleich zur isothermen Versuchsführung und Einordnung in die Literatur für 1000 °C (vgl. Abbildung 68 im Anhang S. 127) .....	69
Abbildung 41: XRD-Spektren und Phasenzuordnung der drei Legierungen, welche bei 1000 °C zyklisch oxidiert wurden.....	70
Abbildung 42: Ermittelte Elementverteilung im Bereich der Oxidschicht für die zyklisch oxidierten Proben bei 1000 °C .....	71
Abbildung 43: Normierte Massenänderungen $\Delta m/A$ über der Oxidationszeit $t$ bei 1100 °C und zyklischer Versuchsführung.....	72
Abbildung 44: Quadratische Auftragung der normierte Massenänderung $\Delta m/A$ über der Oxidationszeit $t$ bei 1100 °C und zyklischer Versuchsführung für NiAl-33,5Cr-0,5Mo .....	73
Abbildung 45: Quadratische Auftragung der normierte Massenänderung $\Delta m/A$ über der Oxidationszeit $t$ bei 1100 °C und zyklischer Versuchsführung für NiAl-31Cr-3Mo .....	74
Abbildung 46: Quadratische Auftragung der normierte Massenänderung $\Delta m/A$ über der Oxidationszeit $t$ bei 1100 °C und zyklischer Versuchsführung für NiAl-9Mo.....	74
Abbildung 47: Vergleich zwischen den ermittelten $k_p$ -Werten bei zyklischer Oxidation und Einordnung in der Literatur für 1100 °C (vgl. Abbildung 68) .....	76
Abbildung 48: XRD-Spektren und Phasenzuordnung der drei Legierungen, welche bei 1100 °C zyklisch oxidiert wurden.....	77
Abbildung 49: Ermittelte Elementverteilung und dazugehörige Aufnahme im Elektronenrückstreukontrast im Bereich der Oxidschicht für die zyklisch oxidierten Proben bei 1100 °C .....	78
Abbildung 50: Darstellung der Dehnung über der Zeit (a) und Dehnrates über Dehnung (b) für die beiden Fälle: Bereich mit konstanter Dehnrates (rot) und ausgeprägte minimale Dehnrates (blau).....	82

Abbildung 51: Nortonplot zur Ermittlung des Spannungsexponenten $n$ (a) und Arrheniusplot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie $Q$ (b) jeweils schematisch.....	83
Abbildung 52: Einfluss der Spannung auf die Dehnrates über wahrer plastischer Dehnung von NiAl-33,5Cr-0,5Mo bei 1000 °C.....	84
Abbildung 53: Norton-Plot für die Druckkriechversuche von NiAl-33,5Cr-0,5Mo .....	86
Abbildung 54: Arrheniusauftragung für NiAl-33,5Cr-0,5Mo bei 200 MPa .....	87
Abbildung 55: Norton-Plot für die Druckkriechversuche von NiAl-31Cr-3Mo (40 mm/h).....	88
Abbildung 56: Arrheniusauftragung für NiAl-31Cr-3Mo (40 mm/h) bei 200 MPa .....	90
Abbildung 57: Norton-Plot für die Druckkriechversuche von NiAl-31Cr-3Mo für 40 mm/h (orange) und 102 mm/h (grün) bei 1000 °C.....	91
Abbildung 58: Norton-Plot für die Druckkriechversuche von NiAl-31Cr-3Mo und 102 mm/h bei 1000 °C.....	92
Abbildung 59: Vergleich der Mikrostruktur von NiAl-31Cr-3Mo 102 mm/h a) vor und b) nach dem Kriechversuch bei 150 MPa und 1000 °C mit einer Dauer von ca. 48 h .....	93
Abbildung 60: Schematische Darstellung der Beziehung zwischen der Wachstumsrichtung $\langle 111 \rangle$ und der Orientierung der Grenzfläche (112) nach Cline und Walter [30].....	95
Abbildung 61: Stereographische Projektion zur Veranschaulichung der Lage von $\chi = 0^\circ, 15^\circ, 45^\circ$ und $90^\circ$ in Relation zur $\langle 111 \rangle$ -Richtung .....	96
Abbildung 62: Berechnete maximale Schmidfaktoren für die unterschiedlichen Belastungen $0^\circ, 15^\circ, 45^\circ$ und $90^\circ$ .....	97
Abbildung 63: Verlauf des mittleren Schmidfaktors über $\chi$ .....	99
Abbildung 64: Gegenüberstellung der normierten minimalen Dehnrates und dem mittleren Schmidfaktor .....	101
Abbildung 65: Norton-Plot für die Druckkriechversuche von NiAl-9Mo bei 1000 °C. Die Daten wurden in [66] und [110] veröffentlicht.....	102
Abbildung 66: Zusammenfassung der ermittelten minimalen Dehnrates für die Legierungen NiAl-33,5Cr-0,5Mo, NiAl-31Cr-3Mo und NiAl-9Mo .....	104
Abbildung 67: Dichtenormierter Nortonplot für NiAl-33,5Cr-0,5Mo, NiAl-31Cr-3Mo und NiAl-9Mo mit den drei Bereichen für Superlegierungen: konventionell (SL, blau), einkristallin (SX, grün) und gerichtet erstarrt (DS, rot) .....	105
Abbildung 68: Zusammenfassung und detaillierte Darstellung der Oxidationskonstanten basierend auf Hindam et al. [111], Goward [112], Giggins et al. [113], Rybicky et al. [52], Grabke [90], Hutchings et al. [114], Pieraggi et al. [115] und Zhang et al. [72] .....	127

Abbildung 69: Darstellung der Vektoren und der Rotation .....	128
Abbildung 70: Bestimmung der X-Koordinate eines Vektors für eine stereographische Projektion.....	129
Abbildung 71: Schmidfaktoren für die Gleitsysteme für die 0°-Belastung.....	130
Abbildung 72: Schmidfaktoren für die Gleitsysteme für die 15°-Belastung.....	131
Abbildung 73: Schmidfaktoren für die Gleitsysteme für die 45°-Belastung.....	132
Abbildung 74: Schmidfaktoren für die Gleitsysteme für die 90°-Belastung.....	133
Abbildung 75: Literaturübersicht (vgl. Tabelle 26) zu Kriechwiderständen von Superlegierungen in verschiedenen Zuständen konventionell (blau), einkristallin (grün) und gerichtet erstarrt (rot) .....	135



## 7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften verschiedener Phasen des Systems Ni-Al.....	14
Tabelle 2: Aufstellung der verwendeten Elemente.....	23
Tabelle 3: Eigenschaften der verwendeten Kriechanlagen.....	29
Tabelle 4: Gemittelte Werte von NiAl-34Cr für Durchmesser, Abstand und Flächenanteil der Chromfasern für die verschiedenen Erstarrungsgeschwindigkeiten (bereits veröffentlicht in [76]).....	34
Tabelle 5: Gegenüberstellung von ermittelten und berechneten Flächenanteilen für NiAl-34Cr.....	37
Tabelle 6: Gemittelte Werte von NiAl-33,5Cr-0,5Mo für Durchmesser, Abstand und Flächenanteil der (Cr,Mo)-Fasern für die Erstarrungsgeschwindigkeit von 40 mm/h.....	38
Tabelle 7: Gegenüberstellung von ermittelten und berechneten Faserflächenanteilen von NiAl-33,5Cr-0,5Mo.....	40
Tabelle 8: Gemittelte Werte von NiAl-31Cr-3Mo für Lamellendicke, Abstand und Flächenanteil der (Cr,Mo)-Lamellen für zwei Erstarrungsgeschwindigkeiten.....	42
Tabelle 9: Gegenüberstellung des ermittelten und berechneten Lamellenflächenanteils für NiAl-31Cr-3Mo.....	45
Tabelle 10: Gemittelte Werte von NiAl-9Mo für Durchmesser, Abstand und Flächenanteil der Molybdän-Fasern für eine Erstarrungsgeschwindigkeit von 50 mm/h.....	46
Tabelle 11: Gegenüberstellung des ermittelten und berechneten Faserflächenanteils von NiAl-9Mo.....	48
Tabelle 12: Berechnete PBV-Werte. Daten für M und $\rho$ aus [38].....	52
Tabelle 13: Ermittelte parabolische Oxidationskonstanten und Volumenanteile.....	57
Tabelle 14: Vergleich der normierten Massenänderungen bei 100 h zwischen isothermer und zyklischer Versuchsführung bei 900°C.....	60
Tabelle 15: Gegenüberstellung der ermittelten $k_p$ -Werte für zyklische Oxidation bei 900 °C.....	63
Tabelle 16: Gegenüberstellung der ermittelten $k_p$ -Werte für zyklische Oxidation bei 1000 °C.....	68
Tabelle 17: Oxidschichtdicken für die Versuche bei 1000°C.....	71
Tabelle 18: Gegenüberstellung der ermittelten $k_x$ -Werte für zyklische Oxidation bei 1100 °C.....	75
Tabelle 19: Oxidschichtdicken für die Versuche bei 1100 °C.....	79

Tabelle 20: Spannungsexponenten n und vorherrschende Kriechmechanismen zusammengefasst aus [25], S. 388-397, [86], S. 89-140 und [91], S. 445- 449 .....	82
Tabelle 21: Berichtete Gleitsysteme von NiAl .....	94
Tabelle 22: Ermittelte max. Schmidfaktoren für die vier Belastungsfälle .....	97
Tabelle 23: Gegenüberstellung der minimalen Dehnraten für NiAl-9Mo bei 1000 °C... ..	103
Tabelle 24: Ermittelte Dichten für die untersuchten Legierungen .....	105
Tabelle 25: Gegenüberstellung der ermittelten maximalen und gemittelten Schmidfaktoren.....	134
Tabelle 26: Verwendete Literaturstellen in Abbildung 75.....	136

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] Kohler, S., Agricola A.-C, Seidl, H.: dena-Netzstudie II - Integration erneuerbarer Energien in die deutsche Stromversorgung im Zeitraum 2015-2020 mit Ausblick auf 2025. [https://www.dena.de/fileadmin/dena/Dokumente/Pdf/9106\\_Studie\\_dena-Netzstudie\\_II\\_deutsch.PDF](https://www.dena.de/fileadmin/dena/Dokumente/Pdf/9106_Studie_dena-Netzstudie_II_deutsch.PDF) (2010), Zuletzt geprüft: 28.04.2022.
- [2] Mischinger, S., Hader, P., Mennel, T., Müller, A. R. D., Seidl, H., dos Santos, Y. S.: dena-Netzstudie III – Stakeholderdialog zur Weiterentwicklung der Planungsverfahren für Energieinfrastrukturen auf dem Weg zum klimaneutralen Energiesystem. [https://www.dena.de/fileadmin/dena/Publikationen/PDFs/2022/Abschlussbericht\\_dena-Netzstudie\\_III.pdf](https://www.dena.de/fileadmin/dena/Publikationen/PDFs/2022/Abschlussbericht_dena-Netzstudie_III.pdf) (2022), Zuletzt geprüft: 28.04.2022.
- [3] Clarke, D. R., Phillpot, S. R.: Thermal barrier coating materials. *Materials Today* 8 (2005), S. 22–29.
- [4] Perepezko, J. H.: The hotter the engine, the better. *Science* 326 (2009), S. 1068–1069.
- [5] Miracle, D. B.: Overview No. 104 The physical and mechanical properties of NiAl. *Acta Metallurgica et Materialia* 41 (1993), S. 649–684.
- [6] Daniel Whittenberger, J.: Slow plastic strain rate compressive flow in binary CoAl intermetallics. *Materials Science and Engineering* 73 (1985), S. 87–96.
- [7] Deevi, S. C., Sikka, V. K.: Nickel and iron aluminides. An overview on properties, processing, and applications. *Intermetallics* 4 (1996), S. 357–375.
- [8] Yu, Z., Hass, D. D., Wadley, H. N. G.: NiAl bond coats made by a directed vapor deposition approach. *Materials Science and Engineering: A* 394 (2005), S. 43–52.
- [9] Reuss, S., Vehoff, H.: Temperature dependence of the fracture toughness of single phase and two phase intermetallics. *Scripta Metallurgica et Materialia* 24 (1990), S. 1021–1026.
- [10] Noebe, R. D., Bowman, R. R., Nathal, M. V.: Physical and mechanical properties of the B2 compound NiAl. *International Materials Reviews* 38 (1993), S. 193–232.
- [11] Joslin, S. M., Chen, X. F., Oliver, B. F., Noebe, R. D.: Fracture behavior of directionally solidified NiAl-Mo and NiAl-V eutectics. *Materials Science and Engineering: A* 196 (1995), S. 9–18.
- [12] Haenschke, T., Gali, A., Heilmaier, M., Krüger, M., Bei, H., George, E. P.: Synthesis and characterization of lamellar and fibre-reinforced NiAl-Mo and NiAl-Cr. *Journal of Physics: Conference Series* 240 (2010), 12063.
- [13] Dudová, M., Kuchařová, K., Barták, T., Bei, H., George, E. P., Somsen, C., Dlouhý, A.: Creep in directionally solidified NiAl-Mo eutectics. *Scripta Materialia* 65 (2011), S. 699–702.
- [14] Bei, H., George, E. P.: Microstructures and mechanical properties of a directionally solidified NiAl-Mo eutectic alloy. *Acta Materialia* 53 (2005), S. 69–77.
- [15] Hu, L., Hu, W., Gottstein, G., Bogner, S., Hollad, S., Bührig-Polaczek, A.: Investigation into microstructure and mechanical properties of NiAl-Mo composites produced by directional solidification. *Materials Science and Engineering: A* 539 (2012), S. 211–222.
- [16] Johnson, D. R., Chen, X. F., Oliver, B. F., Noebe, R. D., Whittenberger, J. D.: Processing and mechanical properties of in-situ composites from the NiAl-Cr and the NiAl-(Cr,Mo) eutectic systems. *Intermetallics* 3 (1995), S. 99–113.

- [17] *Frommeyer, G., Rablbauer, R.*: High Temperature Materials Based on the Intermetallic Compound NiAl Reinforced by Refractory Metals for Advanced Energy Conversion Technologies. *steel research international* 79 (2008), S. 507–512.
- [18] *Kurz, W., Sahm, P. R.*: Gerichtet erstarrte eutektische Werkstoffe. Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen von In-situ-Verbundwerkstoffen: Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1975.
- [19] *Callister, W. D.*: Materials science and engineering. An introduction. New York: John Wiley & Sons 2007.
- [20] *Lacaze, J., Hazotte, A.*: Directionally Solidified Materials: Nickel-base Superalloys for Gas Turbines. *Textures and Microstructures* 13 (1990), S. 1–14.
- [21] *Koizumi, Y., Kobayashi, T., Yokokawa, T., Zhang, J., Osawa, M., Harada, H., Aoki, Y., Arai, M.*: Development of Next-Generation Ni-Base Single Crystal Superalloys. In: Green, K. A. (Hg.): *Superalloys 2004: Proceedings of the Tenth International Symposium on Superalloys*. Warrendale, Pa.: TMS. 2004, S. 35–43.
- [22] *Rösler, J., Konter, M., Tönnes, C.*: On the Castability of Corrosion Resistant DS-Superalloys. In: Kissinger, D. J., Deye, D. L., Anton, D. L., Cetel, A. D., Nathal, M. V., Pollock, T. M., Woodford, D. A. (Hg.): *Superalloys 1996: Proceedings of the Eighth International Symposium on Superalloys*. Warrendale, PA. 1996, S. 515–522.
- [23] *Batty, G.*: Controlled Directional Solidification. *Journal of the American Society for Naval Engineers* 46 (1934), S. 299–315.
- [24] *Straumanis, M., Brakšs, N.*: Der Aufbau des Zink – Cadmium-Eutektikums. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 30B (1935), S. 117–131.
- [25] *Rösler, J., Bäker, H., Bäker, M.*: Mechanisches Verhalten der Werkstoffe. Mit 34 Aufgaben mit Lösungen. Wiesbaden: Vieweg + Teubner 2008.
- [26] *Liu, K., Jiang, Z., Zhao, J., Zou, J., Chen, Z., Lu, D.*: Effect of directional solidification rate on the microstructure and properties of deformation-processed Cu-7Cr-0.1Ag in situ composites. *Journal of Alloys and Compounds* 612 (2014), S. 221–226.
- [27] *Versnyder, F. I., Shank, M. E.*: The development of columnar grain and single crystal high temperature materials through directional solidification. *Materials Science and Engineering* 6 (1970), S. 213–247.
- [28] *Kurz, W., Fisher, D. J.*: Fundamentals of solidification. Uetikon-Zürich: Trans Tech Publications 1998.
- [29] *Jackson, K. A., Hunt, J. D.*: Lamellar and Rod Eutectic Growth. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 236 (1966), S. 1129–1142.
- [30] *Cline, H. E., Walter, J. L.*: The Effect of Alloy Additions on the Rod-Plate transition in the eutectic NiAl-Cr. *Metallurgical Transactions* 1 (1970), 2907–2917.
- [31] *Bargel, H.-J., Hilbrans, H., Hübner, K.-H., Krüger, O., Schulze, G.*: *Werkstoffkunde*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 2005.
- [32] *Baker, H.* (Hg.): *Alloy phase diagrams*. Materials Park, Ohio: ASM International 1999.
- [33] *Ansara, I., Dupin, N., Lukas, H. L., Sundman, B.*: Thermodynamic assessment of the Al-Ni system. *Journal of Alloys and Compounds* 247 (1997), S. 20–30.
- [34] *Taylor, A., Floyd R.W.*: The constitution of nickel-rich alloys of the nickel-titanium-aluminum system. *Journal of the Institute of Metals* 81 (1952), S. 25–32.
- [35] *Willemsin, P., Durand-Charre, M.*: The nickel-rich corner of the Ni-Al-Ti system. *Journal of Materials Science* 25 (1990), S. 168–174.
- [36] *Taylor, A., Doyle, N. J.*: Further studies on the nickel-aluminium system. I.  $\beta$ -NiAl and  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> phase fields. *Journal of Applied Crystallography* 5 (1972), S. 201–209.

- [37] *Tonejc, A., Ročák, D., Bonefačić, A.*: Mechanical and structural properties of Al-Ni alloys rapidly quenched from the melt. *Acta Metallurgica* 19 (1971), S. 311–316.
- [38] *Haynes, W. M.*: CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data. Boca Raton, Fla.: CRC Press 2015.
- [39] *Terada, Y., Ohkubo, K., Mohri, T., Suzuki, T.*: Thermal Conductivity of Intermetallic Compounds with Metallic Bonding. *Materials Transactions* 43 (2002), S. 3167–3176.
- [40] *Baker, I.*: A review of the mechanical properties of B2 compounds. *Materials Science and Engineering: A* 192-193 (1995), S. 1–13.
- [41] *Russel, S. M., Law, C. C., Blackburn, M. J., Clapp, P. C., Pease, D. M.*: Lightweight Disk Alloy Development. <https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/ADA237064.pdf> (1991), Zuletzt geprüft: 28.04.2022.
- [42] *Kumar, K. S., Mannan, S. K., Viswanadham, R. K.*: Fracture toughness of NiAl and NiAl-based composites. *Acta Metallurgica et Materialia* 40 (1992), S. 1201–1222.
- [43] *Chang, K.-M., Darolia, R., Lipsitt, H. A.*: Fracture of B2 Aluminide Single Crystals. *MRS Proceedings* 213, Pittsburgh, PA (1990), S. 597–602.
- [44] *Ball, A., Smallman, R.E.*: The deformation properties and electron microscopy studies of the intermetallic compound NiAl. *Acta Metallurgica* 14 (1966), S. 1349–1355.
- [45] *Forbes, K. R., Glatzel, U., Darolia, R., Nix, W. D.*: High-Temperature deformation properties of NiAl Single Crystals. *Metallurgical and Materials Transactions A* 27 (1996), S. 1229–1240.
- [46] *Darolia, R.*: Structural Applications of NiAl. *Journal of Materials Science and Technology* 10 (1994), S. 157–169.
- [47] *Locci, I. E., Dickerson, R., Bowman, R. R., Whittenberger, J. D., Nathal, M. V., Darolia, R.*: Microstructure and Mechanical Properties of Cast, Homogenized and Aged NiAl Single Crystal Containing Hf. *MRS Proceedings* 288, Pittsburgh, PA (1992), S. 685–690.
- [48] *Whittenberger, J.D., Nathal, M. V., Raj, S. V., Pathare, V. M.*: Slow strain rate 1200-1400 K compressive properties of NiAl-1Hf. *Materials Letters* 11 (1991), S. 267–272.
- [49] *Arzt, E., Grahle, P.*: High temperature creep behavior of oxide dispersion strengthened NiAl intermetallics. *Acta Materialia* 46 (1998), S. 2717–2727.
- [50] *Whittenberger, J.D., Grahle, P., Behr, R., Arzt, E., Hebsur, M. G.*: Elevated temperature compressive strength properties of oxide dispersion strengthened NiAl after cryomilling and roasting in nitrogen. *Materials Science and Engineering: A* 291 (2000), S. 173–185.
- [51] *Pettit, F. S.*: Oxidation Mechanisms for Nickel-Aluminium Alloys at Temperatures Between 900 and 1300°C. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 239 (1967), S. 1296–1305.
- [52] *Rybicki, G. C., Smialek, J. L.*: Effect of the  $\theta$ - $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transformation on the oxidation behavior of  $\beta$ -NiAl + Zr. *Oxidation of Metals* 31 (1989), S. 275–304.
- [53] *Peng, J.*: Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Al-Cr-Mo-Ni system and its sub-systems. Dissertation. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie 2016.
- [54] *Dupin, N., Ansara, I., Sundman, B.*: Thermodynamic re-assessment of the ternary system Al-Cr-Ni. *Calphad* 25 (2001), S. 279–298.
- [55] *Kornilov, I. I., Mints, R. S.*: Phase Diagram of the Cr–NiAl System. *Izv. Sect. Fiz.-Khim. Anal. Akad. Nauk. SSSR* (1953), S. 111–116.

- [56] *Walter, J. L., Cline, H. E.*: The effect of solidification rate on structure and high-temperature strength of the eutectic NiAl-Cr. *Metallurgical Transactions* 1 (1970), 1221-1229.
- [57] *Walter, J. L., Cline, H. E., Koch, E. F.*: Interface dislocations in directionally solidified NiAl-Cr eutectic. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 245 (1969), 2073-2079.
- [58] *Cline, H.E., Walter, J.L., Koch, E.F., Osika, L.M.*: The variation of interface dislocation networks with lattice mismatch in eutectic alloys. *Acta Metallurgica* 19 (1971), S. 405-414.
- [59] *Kolluru, D. V.*: The Creep Deformation of Directionally Solidified NiAl-Cr and NiAl-Cr(Mo) Eutectics. Dissertation. Pittsburgh, Carnegie Mellon University 1997.
- [60] *Brumm, M. W., Grabke, H. J.*: The oxidation behaviour of NiAl-I. Phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys. *Corrosion Science* 33 (1992), S. 1677-1690.
- [61] *Peng, J., Fang, X., Qu, Z., Wang, J.*: Isothermal oxidation behavior of NiAl and NiAl-(Cr,Mo) eutectic alloys. *Corrosion Science* 151 (2019), S. 27-34.
- [62] *Bei, H., George, E. P., Brown, D. W., Pharr, G. M., Choo, H., Porter, W. D., Bourke, M. A. M.*: Thermal-expansion behavior of a directionally solidified NiAl-Mo composite investigated by neutron diffraction and dilatometry. *Journal of Applied Physics* 97 (2005), 123503.
- [63] *Chen, X. F., Joslin, S. M., Oliver, B. F., Brooks, C. R.*: The slip vectors in an NiAl-9Mo directionally solidified eutectic alloy. *Scripta Metallurgica et Materialia* 29 (1993), S. 1439-1444.
- [64] *Seemüller, C., Heilmaier, M., Haenschke, T., Bei, H., Dlouhy, A., George, E. P.*: Influence of fiber alignment on creep in directionally solidified NiAl-10Mo in-situ composites. *Intermetallics* 35 (2013), S. 110-115.
- [65] *Zhang, J.-F., Shen, J., Shang, Z., Wang, L., Fu, H.-Z.*: Directional solidification and characterization of NiAl-9Mo eutectic alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 23 (2013), S. 3499-3507.
- [66] *Albiez, J., Sprenger, I., Seemüller, C., Weygand, D., Heilmaier, M., Böhlke, T.*: Physically motivated model for creep of directionally solidified eutectics evaluated for the intermetallic NiAl-9Mo. *Acta Materialia* 110 (2016), S. 377-385.
- [67] *Brady, M. P., Bei, H., Meisner, R. A., Lance, M. J., Tortorelli, P. F.*: Effect of Mo dispersion size and water vapor on oxidation of two-phase directionally solidified NiAl-9Mo in-situ composites. *Scripta Materialia* 80 (2014), S. 33-36.
- [68] *Peng, J., Franke, P., Seifert, H. J.*: Experimental Investigation and CALPHAD Assessment of the Eutectic Trough in the System NiAl-Cr-Mo. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 37 (2016), S. 592-600.
- [69] *Chen, X. F., Johnson, D. R., Noebe, R. D., Oliver, B. F.*: Deformation and fracture of a directionally solidified NiAl-28Cr-6Mo eutectic alloy. *Journal of Materials Research* 10 (1995), S. 1159-1170.
- [70] *Schulz, C. A.*: Struktur-Gefüge-Eigenschaftsbeziehungen in eutektischen Legierungen des NiAl-Cr-Mo-Systems. Dissertation. Karlsruhe 2021.
- [71] *Schulz, C., Kauffmann, A., Laube, S., Kellner, M., Nestler, B., Heilmaier, M.*: Role of orientation relationship for the formation of morphology and preferred orientation in NiAl-(Cr,Mo) during directional solidification. *Acta Materialia* 231 (2022), 117857.

- [72] Zhang, G., Zhang, H., Guo, J., Ye, H.: Oxidation Behavior of NiAl-30.75Cr-3Mo-0.25Ho Alloy at High Temperatures. *Journal of Rare Earths* 24 (2006), S. 97–102.
- [73] Schindelin, J., Arganda-Carreras, I., Frise, E., Kaynig, V., Longair, M., Pietzsch, T., Preibisch, S., Rueden, C., Saalfeld, S., Schmid, B., Tinevez, J.-Y., White, D. J., Hartenstein, V., Eliceiri, K., Tomancak, P., Cardona, A.: Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nature methods* 9 (2012), S. 676–682.
- [74] Goldstein, J., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., Joy, D. C.: Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. New York, NY: Springer 2018.
- [75] Macherauch, E., Zoch, H.-W.: *Praktikum in Werkstoffkunde. 91 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik; mit 23 Tabellen.* Wiesbaden: Vieweg + Teubner 2011.
- [76] Kellner, M., Sprenger, I., Steinmetz, P., Hötzer, J., Nestler, B., Heilmaier, M.: Phase-field simulation of the microstructure evolution in the eutectic NiAl-34Cr system. *Computational Materials Science* 128 (2017), S. 379–387.
- [77] Choudhury, A., Nestler, B.: Grand-potential formulation for multicomponent phase transformations combined with thin-interface asymptotics of the double-obstacle potential. *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics* 85 (2012), 21602.
- [78] Plapp, M.: Unified derivation of phase-field models for alloy solidification from a grand-potential functional. *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics* 84 (2011), 31601.
- [79] Misra, A., Gibala, R.: Plasticity in multiphase intermetallics. *Intermetallics* 8 (2000), S. 1025–1034.
- [80] Raj, S. V., Salem, J. A., Locci, I. E., Pawlik, R. J.: Effect of directionally solidified microstructures on the room-temperature fracture-toughness properties of Ni-33(at. pct)Al-33Cr-1Mo and Ni-33(at. pct)Al-31Cr-3Mo eutectic alloys grown at different solidification rates. *Metallurgical and Materials Transactions A* 33 (2002), S. 597–612.
- [81] Shang, Z., Shen, J., Liu, G., Xu, Y. H.: Microstructure evolution of directionally solidified NiAl-28Cr-6Mo eutectic alloy under different withdrawal rates. *Materials Science and Technology* 34 (2018), S. 1839–1846.
- [82] Kaya, H., Cadurli, E., Gunduz, M.: Effect of Growth Rates and Temperature Gradients on the Spacing and Undercooling in the Broken-Lamellar Eutectic Growth (Sn-Zn Eutectic System). *Journal of Materials Engineering and Performance* 12 (2003), S. 456–469.
- [83] Heredia, F. E., He, M. Y., Lucas, G. E., Evans, A. G., Dève, H. E., Konitzer, D.: The fracture resistance of directionally solidified dual-phase NiAl reinforced with refractory metals. *Acta Metallurgica et Materialia* 41 (1993), S. 505–511.
- [84] Yang, Y. M., Jeng, S. M., Bain, K., Amato, R. A.: Microstructure and mechanical behavior of in-situ directional solidified NiAl/Cr(Mo) eutectic composite. *Acta Materialia* 45 (1997), S. 295–308.
- [85] Whittenberger, J.D., Raj, S. V., Locci, I. E., Salem, J. A.: Effect of growth rate on elevated temperature plastic flow and room temperature fracture toughness of directionally solidified NiAl-31Cr-3Mo. *Intermetallics* 7 (1999), S. 1159–1168.
- [86] Maier, H. J., Niendorf, T., Bürgel, R.: *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik.* Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden 2015.
- [87] Jones, E. S., Mosher, J. F., Speiser, R., Spretnak, J. W.: The Oxidation of Molybdenum. *Corrosion* 14 (1958), S. 20–26.

- [88] *Gialanella, S., Malandrucolo, A.*: Aerospace Alloys. Cham: Springer International Publishing 2020.
- [89] *Birks, N., Pettit, F. S., Meier, G. H.*: Introduction to the high-temperature oxidation of metals. Cambridge: Cambridge University Press 2006.
- [90] *Grabke, H.J.*: Oxidation of NiAl and FeAl. *Intermetallics* 7 (1999), S. 1153–1158.
- [91] *Dieter, G. E., Bacon, D.*: Mechanical metallurgy. London: McGraw-Hill 1988.
- [92] *Kwon, J., Bowers, M. L., Brandes, M. C., McCreary, V., Robertson, I. M., Phani, P. S., Bei, H., Gao, Y. F., Pharr, G. M., George, E. P., Mills, M. J.*: Characterization of dislocation structures and deformation mechanisms in as-grown and deformed directionally solidified NiAl–Mo composites. *Acta Materialia* 89 (2015), S. 315–326.
- [93] *Divinski, S., Herzig, C.*: On the six-jump cycle mechanism of self-diffusion in NiAl. *Intermetallics* 8 (2000), S. 1357–1368.
- [94] *Mundy, J. N., Hoff, H. A., Pelleg, J., Rothman, S. J., Nowicki, L. J., Schmidt, F. A.*: Self-diffusion in chromium. *Physical Review B* 24 (1981), S. 658–665.
- [95] *Qi, Y. H., Guo, J. T., Cui, C. Y.*: Tensile creep behaviour of NiAl–Cr(Zr) multiphase intermetallic alloy. *Materials Science and Technology* 19 (2003), S. 399–402.
- [96] *Whittenberger, J. D., Raj, S. V., Locci, I. E.*: Effect of Microstructure on Creep in Directionally Solidified NiAl–31Cr–3Mo. <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20020038582/downloads/20020038582.pdf> (2001), Zuletzt geprüft: 28.04.2022.
- [97] *Whittenberger, J. D., Raj, S. V., Locci, I. E., Salem, J. A.*: Elevated temperature strength and room-temperature toughness of directionally solidified Ni–33Al–33Cr–1Mo. *Metallurgical and Materials Transactions A* 33 (2002), S. 1385–1397.
- [98] *Mises, R. V.*: Mechanik der plastischen Formänderung von Kristallen. *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* 8 (1928), S. 161–185.
- [99] *Pascoe, R. T., Newey, C. W. A.*: Deformation Modes of the Intermediate Phase NiAl. *Physica Status Solidi (b)* 29 (1968), S. 357–366.
- [100] *Cotton, J. D., Noebe, R. D., Kaufman, M. J.*: The effects of chromium on NiAl intermetallic alloys: Part II. Slip systems. *Intermetallics* 1 (1993), S. 117–126.
- [101] *Loretto, M. H., Wasilewski, R. J.*: Slip systems in NiAl single crystals at 300°K and 77°K. *Philosophical Magazine* 23 (1971), S. 1311–1328.
- [102] *Ball, A., Smallman, R.E.*: The operative slip system and general plasticity of NiAl–II. *Acta Metallurgica* 14 (1966), S. 1517–1526.
- [103] *Lautenschlager, E.P., Hughes, T., Brittain, J.O.*: Slip in hard-sphere CsCl models. *Acta Metallurgica* 15 (1967), S. 1347–1357.
- [104] *Ungár, T., Nyilas, K., Skrotzki, W.*: Dislocation densities in soft and hard oriented grains of compression deformed textured NiAl polycrystals. *International Journal of Materials Research* 99 (2008), S. 725–733.
- [105] *Gottstein, G.*: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 2007.
- [106] *Potter, D. I.*: Prediction of the operative slip system in CsCl type compounds using anisotropic elasticity theory. *Materials Science and Engineering* 5 (1970), S. 201–209.
- [107] *Mendiratta, M. G., Law, C. C.*: Dislocation energies and mobilities in B2-ordered Fe–Al alloys. *Journal of Materials Science* 22 (1987), S. 607–611.
- [108] *Schroll, R., Gumbsch, P., Vitek, V.*: Atomistic Study of Structure and Mobility of Dislocations in NiAl 39, S. 349–354.



- [109] Parthasarathy, T. A., Rao, S. I., Dimiduk, D. M.: Molecular statics simulations of core structures and motion of dislocations in NiAl. *Philosophical Magazine A* 67 (1993), S. 643–662.
- [110] Albiez, J., Sprenger, I., Heilmaier, M., Böhlke, T.: One-dimensional simulation of the creep behavior of directionally solidified NiAl-9Mo. *Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics* 15, Wiley-VCH, (2015), S. 269–270.
- [111] Hindam, H., Whittle, D. P.: Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys. *Oxidation of Metals* 18 (1982), S. 245–284.
- [112] Goward, G. W.: Current Research on the Surface Protection of Superalloys for Gas Turbine Engines. *JOM* 22 (1970), S. 31–39.
- [113] Giggins, C. S., Pettit, F. S.: Oxidation of Ni-Cr-Al Alloys between 1000° and 1200°C. *Journal of The Electrochemical Society* 118 (1970), S. 1782–1790.
- [114] Hutchings, R., Loretto, M. H., Smallman, R. E.: Oxidation of intermetallic compound NiAl. *Metal Science* 15 (2013), S. 7–13.
- [115] Pieraggi, B., Dabosi, F.: High-temperature oxidation of a single crystal Ni-base superalloy. *Materials and Corrosion* 38 (1987), S. 584–590.
- [116] Heilmaier, M., Reppich, B.: Creep lifetime prediction of oxide-dispersion-strengthened nickel-base superalloys: A micromechanically based approach. *Metallurgical and Materials Transactions A* 27 (1996), S. 3861–3870.
- [117] Clark, J., Tye, R.: Thermophysical properties reference data for some key engineering alloys. *High Temperatures - High Pressures* 35/36 (2003), S. 1–14.
- [118] Kim, W.-G., Yin, S.-N., Kim, Y.-W., Chang, J.-H.: Creep characterization of a Ni-based Hastelloy-X alloy by using theta projection method. *Engineering Fracture Mechanics* 75 (2008), S. 4985–4995.
- [119] Cverna, F. (Hg.): ASM ready reference: Thermal properties of metals. Materials Park, Ohio: ASM International 2002.
- [120] Kim, W.-G., Park, J.-Y., Ekaputra, I. M. W., Kim, S.-J., Kim, M.-H., Kim, Y.-W.: Creep deformation and rupture behavior of Alloy 617. *Engineering Failure Analysis* 58 (2015), S. 441–451.
- [121] Rai, A. K., Trpathy, H., Hajra, R. N., Raju, S., Saroja, S.: Thermophysical properties of Ni based super alloy 617. *Journal of Alloys and Compounds* 698 (2017), S. 442–450.
- [122] Nickel Institute - International Nickel: Engineering Properties of IN-100 ALLOY. [https://nickelinstitute.org/media/1707/in\\_100alloyengineeringproperties\\_483\\_.pdf](https://nickelinstitute.org/media/1707/in_100alloyengineeringproperties_483_.pdf) (o.D.), Zuletzt geprüft: 28.04.2022.
- [123] Dennison, J. P., Holmes, P. D., Wilshire, B.: The creep and fracture behaviour of the cast, nickel-based superalloy, IN100. *Materials Science and Engineering* 33 (1978), S. 35–47.
- [124] Lee, P. W. (Hg.): Powder metal technologies and applications. Materials Park, Ohio: ASM International 2002.
- [125] Nathal, M. V., Ebert, L. J.: Elevated temperature creep-rupture behavior of the single crystal nickel-base superalloy NASAIR 100. *Metallurgical Transactions* 16 (1985), S. 427–439.
- [126] Yamagata, T., Harada, H., Nakagawa, Y. G., Nakazawa, S., Yamazaki, M.: Alloys design for high strength Nickel-Base single crystal alloys. In: Gell, M., Kortovich, C. S., Bricknell, R. H., Kent, W. B., Radvich, J. F. (Hg.): *Superalloys 1984: Proceedings of the Fifth International Symposium on Superalloys*. Warrendale, PA: TMS. 1984, S. 157–166.

- [127] *Walston, W. S., O'Hara, K. S., Ross, E. W., Pollock, T. M., Murphy, W. H.*: Third Generation Single Crystal Superalloy. *Superalloys 1996* (1996), S. 27–34.
- [128] *Walston, W. S., Ross, E. W., Pollock, T. M., O'Hara, K. S., Murphy, W. H.* (1995): Nickel-base Superalloy And Article With High Temperature Strength And Improved Stability (US 5455120 A). <https://ppubs.uspto.gov/pubwebapp/>.
- [129] *Ma, A., Dye, D., Reed, R. C.*: A model for the creep deformation behaviour of single-crystal superalloy CMSX-4. *Acta Materialia* 56 (2008), S. 1657–1670.
- [130] *Harris, K., Erickson, G. L.* (1987): Single Crystal Alloy Technology (US 4643782 A). <https://ppubs.uspto.gov/pubwebapp/>.
- [131] *Nathal, M. V., Ebert, L. J.*: Influence of composition on the microstructure and mechanical properties of a nickel-base superalloy single crystal. NASA technical memorandum (1984), S. 125–133.
- [132] *Harris, K., Erickson, G. L., Schwer, R. E.*: MAR M 247 Derivations - CM 247 LC DS alloy CMSX single crystal alloys Properties & Performance. In: *Gell, M., Kortovich, C. S., Bricknell, R. H., Kent, W. B., Radvich, J. F.* (Hg.): *Superalloys 1984: Proceedings of the Fifth International Symposium on Superalloys*. Warrendale, PA: TMS. 1984, S. 221–230.
- [133] *Yu, H., Su, Y., Tian, N., Tian, S., Li, Y., Yu, X., Yu, L.*: Microstructure evolution and creep behavior of a [111] oriented single crystal nickel-based superalloy during tensile creep. *Materials Science and Engineering: A* 565 (2013), S. 292–300.
- [134] *Wang, W. Z., Jin, T., Jia, J. H., Liu, J. L., Hu, Z. Q.*: Effects of cobalt on creep rupture properties and dislocation structures in nickel base superalloys. *Materials Science and Engineering: A* 624 (2015), S. 220–228.
- [135] *Basoalto, H., Sondhi, S. K., Dyson, B. F., McLean, M.*: A Generic Microstructure-Explicit Model of Creep in Nickel-Base Superalloys. In: *Green, K. A.* (Hg.): *Superalloys 2004: Proceedings of the Tenth International Symposium on Superalloys*. Warrendale, Pa.: TMS. 2004, S. 897–906.
- [136] *Kermanpur, A., Rappaz, M., Varahram, N., Davami, P.*: Thermal and grain-structure simulation in a land-based turbine blade directionally solidified with the liquid metal cooling process. *Metallurgical and Materials Transactions B* 31 (2000), S. 1293–1304.
- [137] *Ibanez, A. R., Srinivasan, V. S., Saxena, A.*: Creep deformation and rupture behaviour of directionally solidified GTD 111 superalloy. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials and Structures* 29 (2006), S. 1010–1020.
- [138] *Biondo, C., Strohl, J. P., Samuelson, J. W., Fuchs, G. E., Wlodek, S. T.* (2006): Nickel-base alloy for gas turbine applications (US9322089B2). <https://ppubs.uspto.gov/pubwebapp/>.
- [139] *Dadkhah, A., Kermanpur, A.*: On the precipitation hardening of the directionally solidified GTD-111 Ni-base superalloy: Microstructures and mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A* 685 (2017), S. 79–86.

## 9 Anhang

### 9.1 Oxidationskonstanten

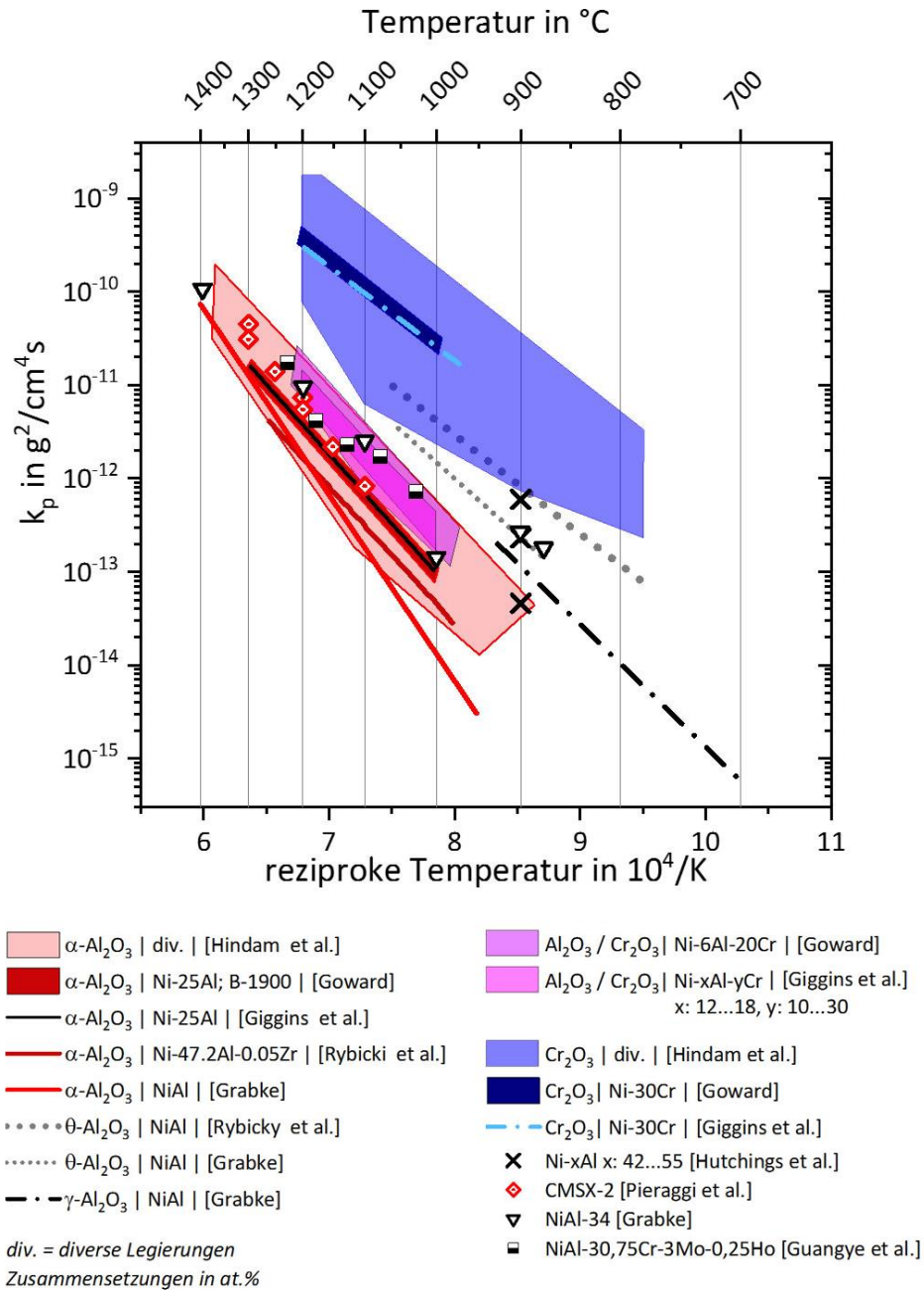


Abbildung 68: Zusammenfassung und detaillierte Darstellung der Oxidationskonstanten basierend auf Hindam et al. [111], Goward [112], Giggins et al. [113], Rybicky et al. [52], Grabke [90], Hutchings et al. [114], Pieraggi et al. [115] und Zhang et al. [72]

## 9.2 Vorgehen zur Bestimmung der Schmidfaktoren

Das Vorgehen wird nachfolgend beschrieben:

1. Bestimmung aller Permutationen für eine Gleitsystemfamilie  $\langle u v w \rangle \{ h k l \}$  unter der Bedingung  $[u v w] \cdot (h k l) = 0$  mit der Gleitrichtung  $[u v w]$  und der Gleitebene  $(h k l)$ .
2. Bestimmung des Vektors, der senkrecht auf  $[111]$  und  $[11\bar{2}]$  steht, über Bildung des Kreuzproduktes  $[111] \times [11\bar{2}] = [\bar{1}10]$ . Dies ist wichtig, um die Gegebenheiten der Wachstumsbeziehung [30] bei der Rotation der Lamellen innerhalb des transversalen Schnittes beizubehalten.
3. Rotation des  $[\bar{1}10]$ -Vektors um  $[111]$ -Drehachse in  $1^\circ$ -Schritten entlang  $\psi = 0^\circ \dots 360^\circ$ .
4. Die unter 3. ermittelten Vektoren (vgl. Abbildung 69) werden nun als neue Drehachsen verwendet, um die Belastungsrichtungen in definierten Winkeln  $\chi = 0^\circ, 15^\circ, 45^\circ$  und  $90^\circ$  zur  $[111]$ -Orientierung zu ermitteln.

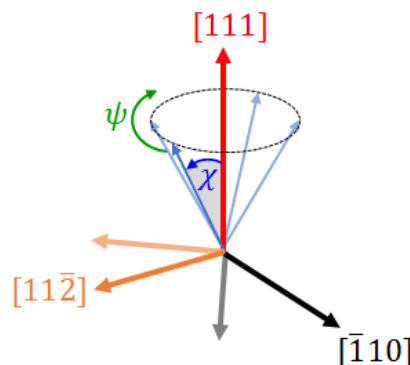


Abbildung 69: Darstellung der Vektoren und der Rotation

5. Für die unter 4. ermittelten Belastungsrichtungen  $\vec{L} = [L_1 L_2 L_3]$  werden die Koordinaten ( $X_s$  und  $Y_s$ ) in der stereographischen Projektion bestimmt. Dies erfolgt über die Formeln für eine winkeltreue Projektion  $X_s = \frac{L_1}{1+L_3}$  und  $Y_s = \frac{L_2}{1+L_3}$  und ist in Abbildung 70 exemplarisch für  $X_s$  dargestellt. Analog ist das Vorgehen für  $Y_s$

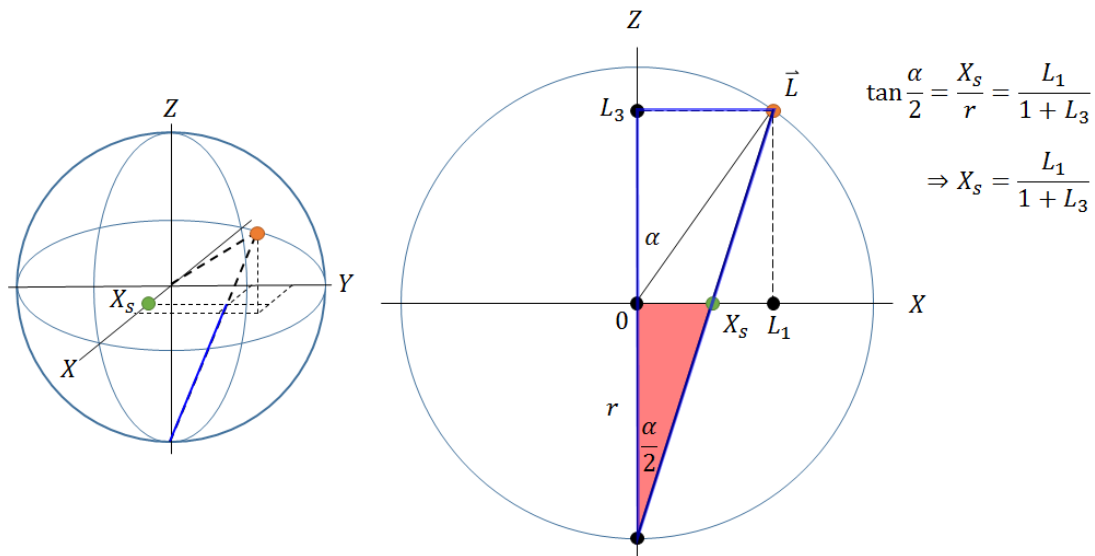


Abbildung 70: Bestimmung der X-Koordinate eines Vektors für eine stereographische Projektion

6. Nachfolgend werden die Schmidfaktoren für die Gleitsysteme aus 1. mit den aus 4. bestimmten Belastungsrichtungen berechnet. Die erfolgt über die vektorielle Form des schmidischen Schubspannungsgesetzes:

$$m = \frac{(R_1 \cdot L_1) + (R_2 \cdot L_2) + (R_3 \cdot L_3)}{\sqrt{R_1^2 + R_2^2 + R_3^2} \cdot \sqrt{L_1^2 + L_2^2 + L_3^2}} \cdot \frac{(E_1 \cdot L_1) + (E_2 \cdot L_2) + (E_3 \cdot L_3)}{\sqrt{E_1^2 + E_2^2 + E_3^2} \cdot \sqrt{L_1^2 + L_2^2 + L_3^2}} \quad (13)$$

$$\text{Gleitrichtung } \vec{R} = (R_1, R_2, R_3)$$

$$\text{Gleitebene } \vec{E} = (E_1, E_2, E_3)$$

$$\text{Belastungsrichtung } \vec{L} = (L_1, L_2, L_3)$$

### 9.3 Schmidfaktoren für die Gleitsysteme

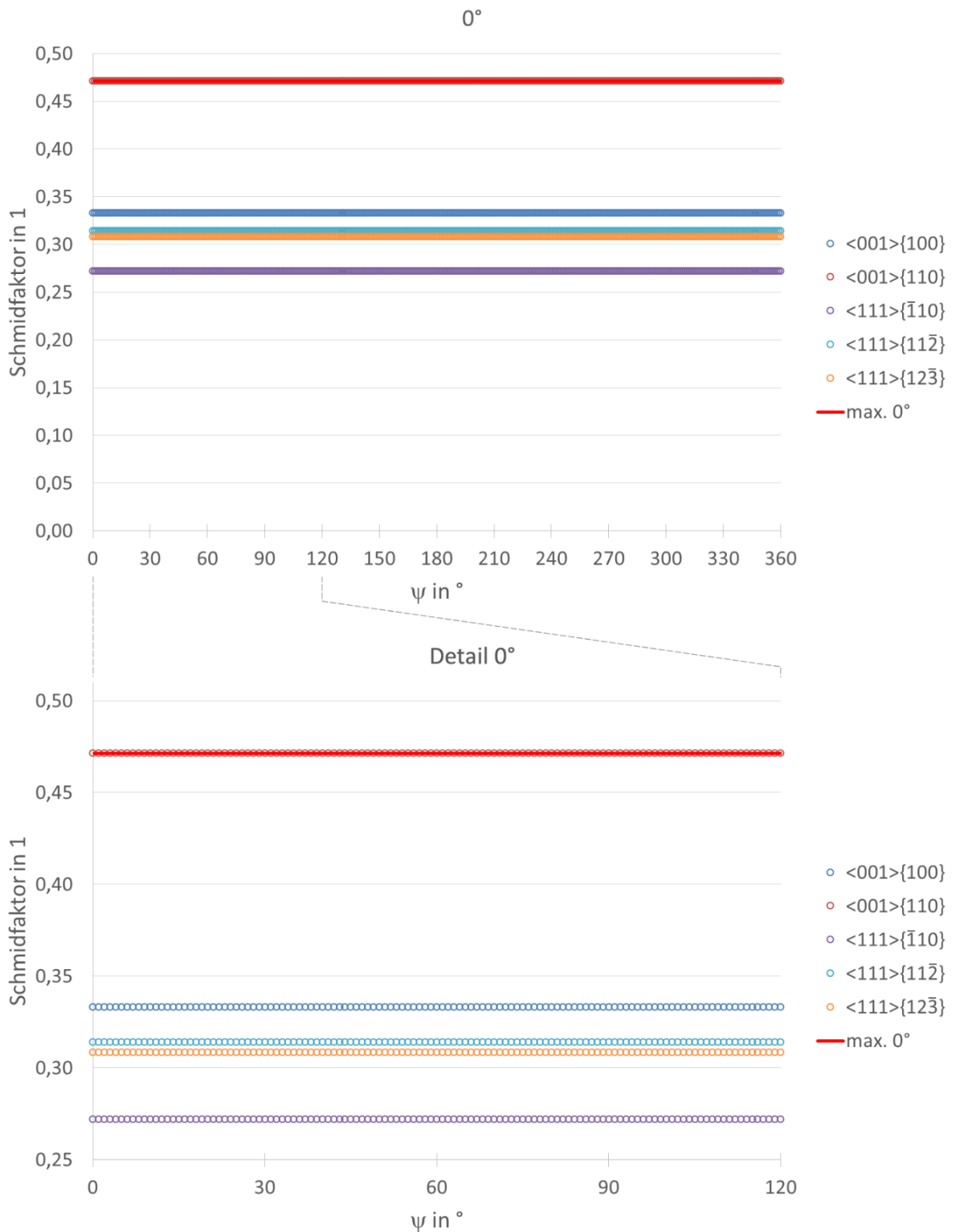


Abbildung 71: Schmidfaktoren für die Gleitsysteme für die 0°-Belastung

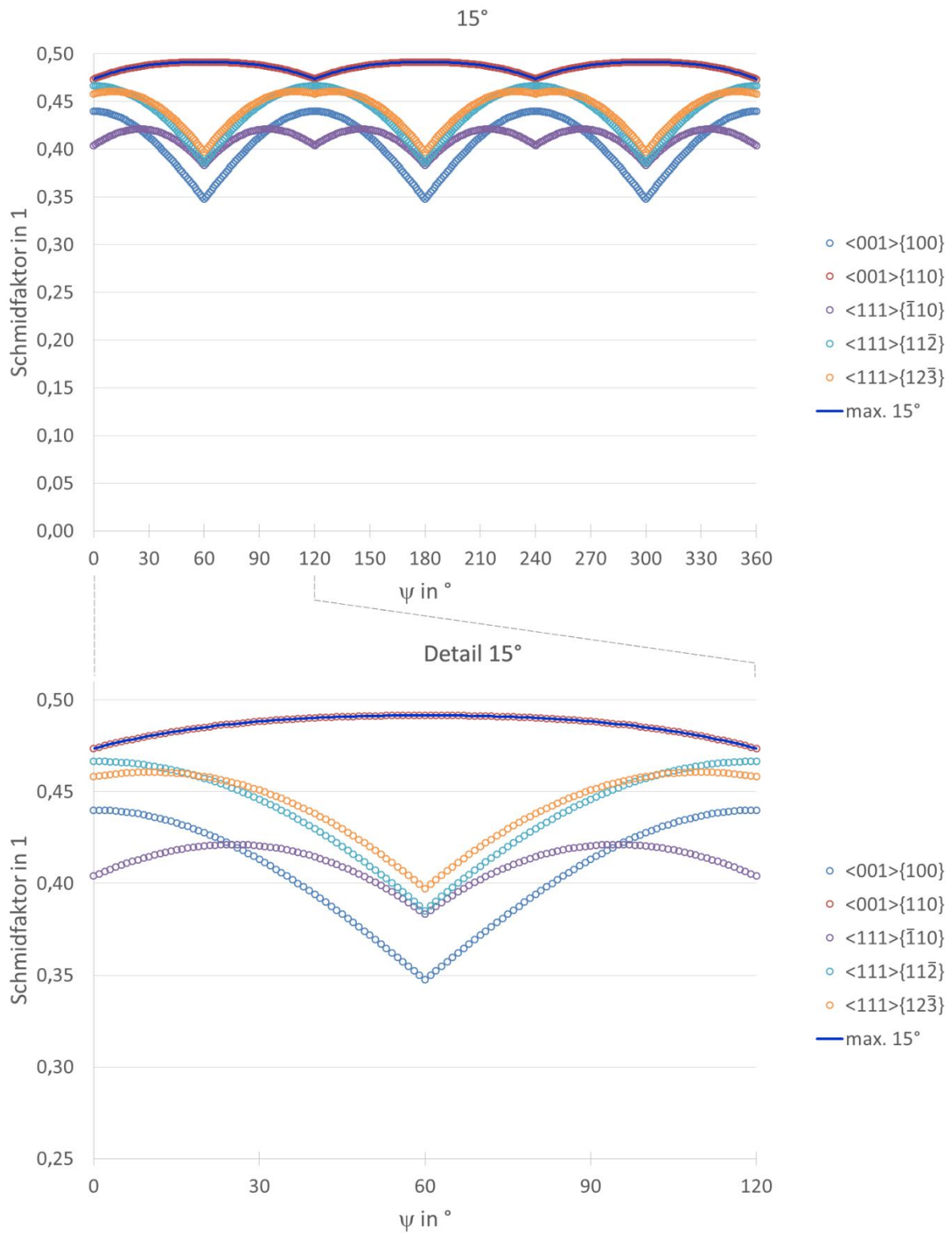


Abbildung 72: Schmidfaktoren für die Gleitsysteme für die 15°-Belastung

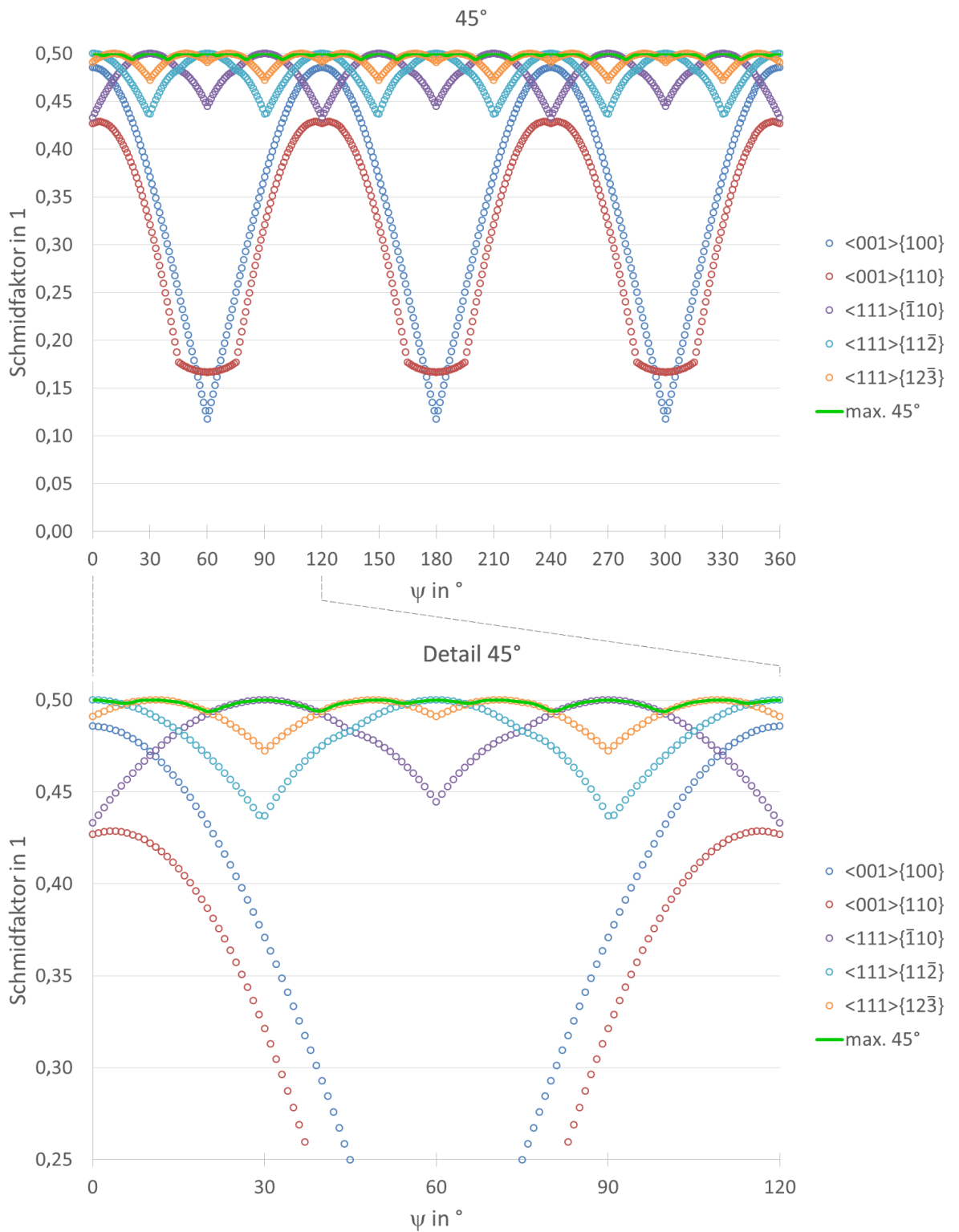


Abbildung 73: Schmidfaktoren für die Gleitsysteme für die 45°-Belastung



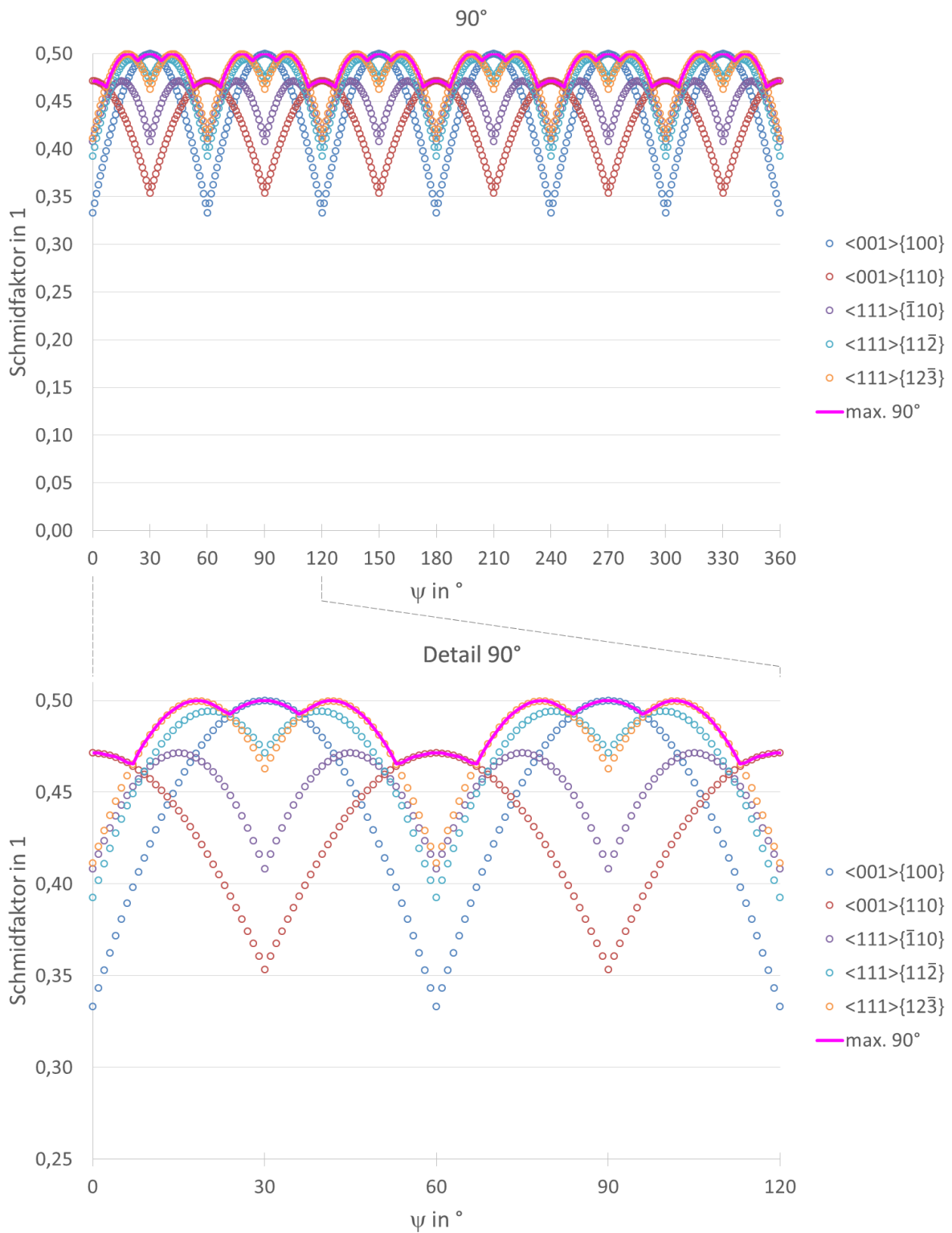


Abbildung 74: Schmidfaktoren für die Gleitsysteme für die 90°-Belastung

Tabelle 25: Gegenüberstellung der ermittelten maximalen und gemittelten Schmidfaktoren

$\chi$ in $^\circ$	$\psi$ in $^\circ$	1. GSF	$m_{max}$	2. GSF	$m_{max}$	$\bar{m}(\psi)$	$\bar{m}$
0	0	$\langle 001 \rangle \{110\}$	0,471	$\langle 111 \rangle \{11\bar{2}\}$	0,314	0,393	0,393
	60	$\langle 001 \rangle \{110\}$	0,471	$\langle 111 \rangle \{11\bar{2}\}$	0,314	0,393	
	120	$\langle 001 \rangle \{110\}$	0,471	$\langle 111 \rangle \{11\bar{2}\}$	0,314	0,393	
15	0	$\langle 001 \rangle \{110\}$	0,474	$\langle 111 \rangle \{11\bar{2}\}$	0,467	0,470	0,462
	60	$\langle 001 \rangle \{110\}$	0,492	$\langle 111 \rangle \{12\bar{3}\}$	0,397	0,444	
	120	$\langle 001 \rangle \{110\}$	0,474	$\langle 111 \rangle \{11\bar{2}\}$	0,467	0,470	
45	0	$\langle 111 \rangle \{11\bar{2}\}$	0,500	-	-	-	0,500
	60	$\langle 111 \rangle \{11\bar{2}\}$	0,500	-	-	-	
	120	$\langle 111 \rangle \{11\bar{2}\}$	0,500	-	-	-	
90	0	$\langle 001 \rangle \{110\}$	0,471	$\langle 111 \rangle \{12\bar{3}\}$	0,411	0,441	0,441
	60	$\langle 001 \rangle \{110\}$	0,471	$\langle 111 \rangle \{12\bar{3}\}$	0,411	0,441	
	120	$\langle 001 \rangle \{110\}$	0,471	$\langle 111 \rangle \{12\bar{3}\}$	0,411	0,441	

### 9.4 Kriechwiderstände aus der Literatur

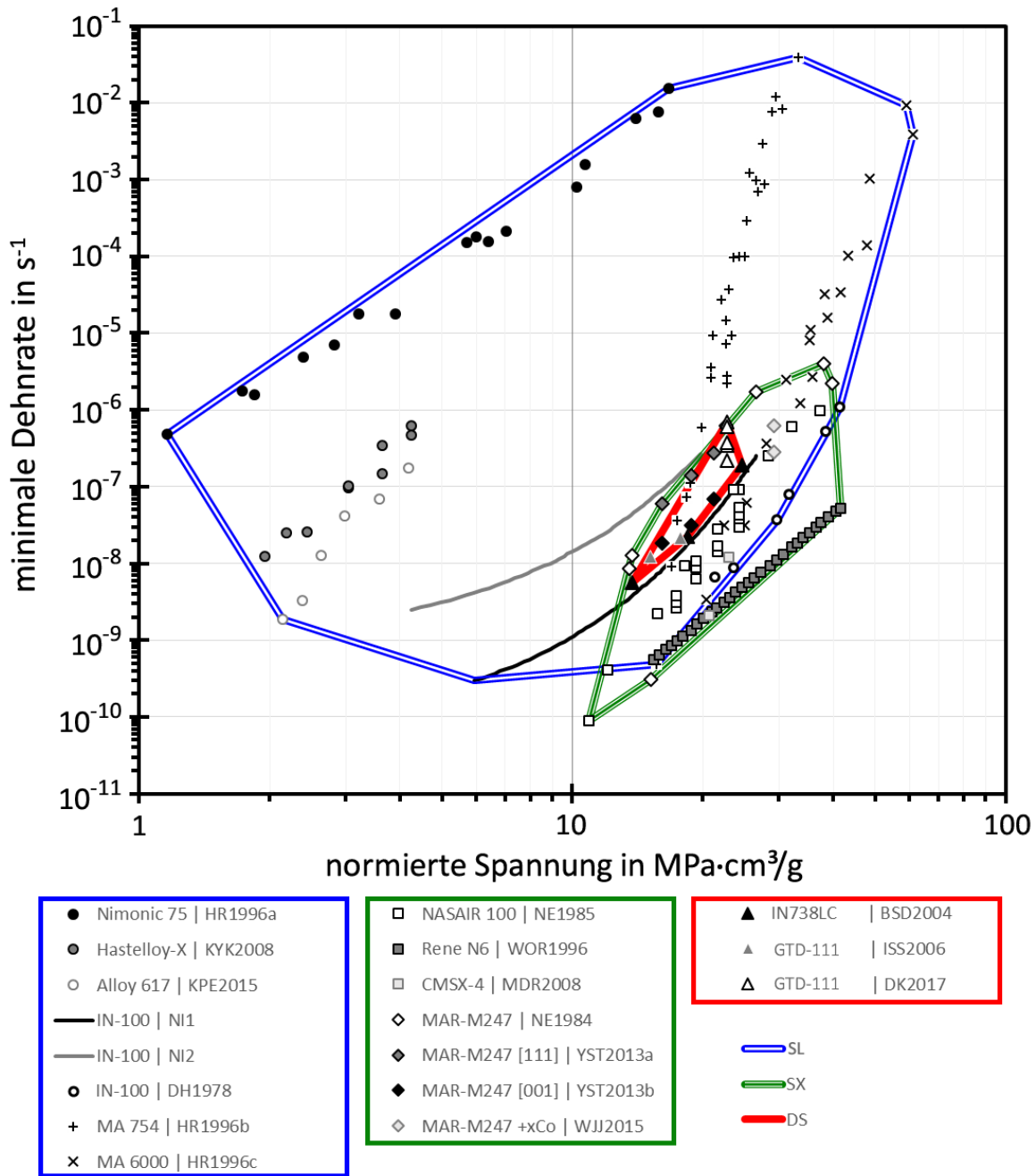


Abbildung 75: Literaturübersicht (vgl. Tabelle 26) zu Kriechwiderständen von Superlegierungen in verschiedenen Zuständen konventionell (blau), einkristallin (grün) und gerichtet erstarrt (rot)

Tabelle 26: Verwendete Literaturstellen in Abbildung 75

	Legierung	Bezeichnung in Abbildung 75	Temperatur in °C	Quelle	Dichte in g/cm <sup>3</sup>
●	Nimonic 75	HR1996a	1000	[116]	8,36 [117]
●	Hastelloy-X	KYK2008	950	[118]	8,22 [119]
○	Alloy 617	KPE2015	950	[120]	8,32 [121]
—	IN-100	NI1	982	[122]	7,75 [122]
—	IN-100	NI2	1038	[122]	7,75 [122]
○	IN-100	DH1978	950	[123]	7,75 [122]
+	MA 754	HR1996b	1000	[116]	8,30 [124]
×	MA 6000	HR1996c	1000	[116]	8,11 [124]
□	NASAIR 100	NE1985	1000	[125]	8,59 [126]
■	Rene N6	WOR1996	982	[127]	8,97 [128]
■	CMSX-4	MDR2008	1000	[129]	8,70 [130]
◇	MAR-M247	NE1984	1000	[131]	8,54 [132]
◆	MAR-M247 [111]	YST2013a	1040	[133]	8,54 [132]
◆	MAR-M247 [001]	YST2013b	1040	[133]	8,54 [132]
◆	MAR-M247 + xCo	WJJ2015	1010	[134]	8,54 [132]
▲	IN738LC	BSD2004	950	[135]	8,11 [136]
▲	GTD-111	ISS2006	982	[137]	8,30 [138]
△	GTD-111	DK2017	982	[139]	8,30 [138]

---

## Veröffentlichungen

*Albiez, J., Sprenger, I., Heilmaier, M., Böhlke, T.:* One-dimensional simulation of the creep behavior of directionally solidified NiAl-9Mo. Proc. Appl. Math. Mech. 15, Wiley-VCH, (2015), S. 269–270

*Albiez, J., Sprenger, I., Seemüller, C., Weygand, D., Heilmaier, M., Böhlke, T.:* Physically motivated model for creep of directionally solidified eutectics evaluated for the intermetallic NiAl-9Mo. Acta Mat. 110, (2016), S. 377–385.

*Albiez, J., Sprenger, I., Weygand, D., Heilmaier, M., Böhlke, T.:* Validation of the applicability of a creep model for directionally solidified eutectics with a lamellar microstructure. Proc. Appl. Math. Mech. 16, Wiley-VCH, (2016), S. 297–298.

*Kellner, M., Sprenger, I., Steinmetz, P., Hötzer, J., Nestler, B., Heilmaier, M.:* Phasefield simulation of the microstructure evolution in the eutectic NiAl-34Cr system. Comput. Mat. Sci. Vol. 128, (2017), S. 379–387

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

*Gabel, S., Giese, S., Merle, B., Sprenger, I., Heilmaier, M., Neumeier, S., Bitzek, E., Göken, M.:* Microcantilever Fracture Tests on Eutectic NiAl-Cr(Mo) In Situ Composites. Adv. Eng. Mater. 23, (2021), 2001464

---

## Danksagung

Ich bedanke mich bei meinem Betreuer und Erstgutachter Prof. Dr.-Ing. Martin Heilmaier für die Möglichkeit meine Dissertation in einem sehr guten wissenschaftlichen Umfeld anfertigen zu können. Die fachlichen Gespräche haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ich bedanke mich für sein Vertrauen, Verständnis und die Möglichkeit, auch meine eigenen Ideen verfolgen zu können.

Prof. Dr. Anton Möslang danke ich für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens und die Unterstützung sowie die fachlichen Gespräche im Graduierten Kolleg.

Mein Dank geht an die Helmholtz Gemeinschaft und das Graduiertenkolleg Integrated materials development for novel high temperature alloys (IMD) in dessen Rahmen diese Dissertation thematisch eingebettet war. Ich bedanke mich insbesondere bei Dr. Heinz Riesch-Oppermann für die Koordination und Unterstützung.

Ebenfalls bedanke ich mich bei allen Mitgliedern der PhM, welche zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Dr. Katharina von Klinski-Berger danke ich für ihre Anleitung. Dr. Alexander Kaufmann danke ich für die generelle fachliche Unterstützung und den Arbeiten am REM. Dr. Christoph Seemüller und Dr. Sascha Seils danke ich für die auflockernden Gespräche, den fachlichen Austausch und ihre Kollegialität. Dr. Florian Gang danke ich für die unzähligen Gespräche und Diskussionen rund um die Zonenschmelzanlage(n), für seine Freundschaft und Unterstützung und das er mir vergeben hat, dass er beim „Tasting“ in seiner Nachverteidigung Scotch mit Cola trinken musste. Für die Unterstützung bei der metallographischen Präparation danke ich ganz besonders Nadira Hadzic, Adelheit Ohl und Michaela Nagel. Ebenfalls bedanke ich mich bei allen HiWis, die mich unterstützt haben. Ich bedanke mich beim IAM-WK, insbesondere bei der Werkstatt und bei den Technikern. Weiterhin danke ich dem IAM-AWP. Für die Möglichkeit und Durchführung von Kriechversuchen am MPIE Düsseldorf danke ich Dr. Frank Stein.

Meinen Freunden, die Korrektur gelesen und mir in sämtlichen Bereichen geholfen haben, danke ich ganz besonders: Arco, Gesilla, Simon, Simon, Susi, Tobias, Anky, Jürgen, Alex, Aldin, Ajla, Vassili und Evelyn. Meiner Vertrauten Ulla, auf die ich mich immer verlassen kann, danke ich ganz besonders für Ihre Hilfe und Unterstützung und ihr Verständnis - vor allem in den herausfordernden Phasen. Ich bedanke mich bei Ingrid und Klauspeter. Ich danke Zoi, Dimi und Esther für den Zuspruch, die Hilfe und die schönen Abende bei gutem Essen. Ebenfalls danke ich meinen Großeltern Vassiliki und Ioannis Georgini für Ihre Unterstützung.

Abschließend gilt mein größter Dank meiner Mutter Elissavet Georgini-Sprenger für ihre bedingungslose Unterstützung und den Rückhalt den sie mir gab.