

Montanuniversität Leoben

Ferritische Hochtemperaturlegierungen



Die vorliegende Arbeit wurde am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben in Kooperation mit *MTU Aero Engines AG* durchgeführt.

Leoben, September 2015

Eidesstattliche Erklärung:

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit von mir selbständig und nur unter Verwendung der angeführten Literatur erstellt wurde.

Leoben, September 2015

(Christoph Schindelbacher)

Danksagung

Danken möchte ich als erstes meinen Betreuern, Herrn Univ.-Prof. Dr. Helmut Clemens, Leiter des Departments für Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben und Frau Ass.-Prof. Dr. Svea Mayer für die Möglichkeit, diese Arbeit zum Abschluss meines Studiums verfassen zu können. Dank der herausragenden Expertise meiner Betreuer, wurde ich immer gut beraten und begleitet. Zahlreiche Diskussionen im kleineren und größeren Runden bildeten das Fundament für eine interessante Diplomarbeit. Die Zusammenarbeit mit Ihnen und der MTU Aero Engines AG war die erste wissenschaftliche Herausforderung in meinem Werdegang.

Des Weiteren gilt mein Dank den zahlreichen technisch hochversierten Mitarbeitern am Department für Metallkunde und Werkstoffprüfung. Zu erwähnen sind hier im Speziellen Frau Silvia Pölzl, welche mir sehr bei der metallographischen Erarbeitung der Probenpräparation zur Seite stand, als auch bei Herrn Gerhard Hawranek welcher mir bei den Gefügeaufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop half.

Ebenso hilfreich waren die regelmäßigen Besprechungen mit den Kollegen Herrn Dipl.-Ing Thomas Klein, Herrn Dipl.-Ing. Michael Kastenhuber, Herrn Dipl.-Ing., Robert Werner und nicht zuletzt Frau Dipl.-Ing. Flora Godor, welche immer wieder mit neuen richtungsweisenden Vorschlägen und Ideen auf mich zukamen. Ohne die anregenden Diskussionen hätte diese Arbeit nicht den wissenschaftlichen Anspruch der notwendig ist.

Nicht zuletzt gilt ein ganz besonderer Dank meinen Eltern Gerhard und Gertraud und meinen Schwestern Bernadette und Barbara, welche mich über Jahre hinweg immer wieder motivierten und mir ihre volle Unterstützung in jedweder Hinsicht zukommen ließen. Aus tiefsten Herzen nochmal Danke!

Ich möchte an dieser Stelle mit einem Zitat von Johann Wolfgang von Goethe schließen und mich bei allen hier namentlich nicht angeführten Unterstützern während meiner Studienzeit und beim Verfassen dieser Arbeit bedanken.

Wem Dankbarkeit geniert,
der ist übel dran,
denke, der dich erst geführt,
wer für dich getan!

Leoben, September 2015
Christoph Schindelbacher

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Abkürzungsverzeichnis und verwendete Symbole	III
1. Einleitung und Problemstellung.....	1
2. Das System Eisen-Aluminium	3
2.1. Einfluss des Al-Gehalts	4
3. Verfestigungsmechanismen	6
3.1. Mischkristallverfestigung.....	6
3.1.1. Chrom	7
3.2. Inkohärente Ausscheidungshärtung.....	7
3.2.1. Intermetallische Phasen	7
3.2.2. Karbide.....	9
3.3. Kohärente Ausscheidungshärtung.....	9
3.3.1. Fe-Al-Ni-(Cr)	10
3.4. Stabilisierung der Fe ₃ Al-Ordnungsphase mit Titan.....	11
4. Laves-Phasen	13
4.1. Tantal	13
4.2. Niob.....	19
4.3. Zirkon	19
4.4. Laves-Phasen im Vergleich	20
5. Thermodynamische Berechnungen – Thermo-Calc®.....	24
5.1. Berechnung des Systems Fe-Al	24
5.2. Einfluss von Ta und Cr	26
6. Versuchslegierungen.....	28
6.1. Metallographische Aufbereitung.....	28
6.2. REM und qualitative EDX Untersuchung	30
6.2.1. Legierung 1	30
6.2.2. Legierung 2	32
6.2.3. Legierung 3	34
6.2.4. Legierung 4	35
6.2.5. Legierung 5 und Legierung 6	36

6.3. Härtemessung nach Vickers.....	37
6.4. XRD-Untersuchungen.....	39
7. Schlussfolgerungen und Diskussion	44
7.1. Legierungskonzept.....	45
8. Zusammenfassung	46
Literaturverzeichnis.....	48

Abkürzungsverzeichnis und verwendete Symbole

A2	ungeordnete kubisch-raumzentrierte Kristallstruktur (α -Mxx)
at.%	Atomprozent
α -Mxx	ungeordneter Fe-Al Mischkristall
α_2 -Mxx	geordneter Fe-Al Mischkristall
B2	geordnete kubisch-raumzentrierte Kristallstruktur (α_2 -Mxx)
BDDT	Brittle-Ductile-Transition-Temperature (Spröd-Duktil-Übergangstemperatur)
BSE	Back Scattered Electrons (Rückstreuelektronen)
C14	hexagonale Laves-Phase
C15	kubische Laves-Phase
C36	hexagonale Laves-Phase
DO ₃	geordnete kubisch-raumzentrierte Kristallstruktur (Fe ₃ Al)
DTA	Differenz-Thermoanalyse
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
γ	kubisch-flächenzentrierte Matrix in Ni-Basis Superlegierungen
γ'	geordnete Ni ₃ Al-Ausscheidung in Ni-Basis Superlegierungen
γ -Mxx	kubisch-flächenzentrierte Struktur des Eisens (Austenit)
HV10	Härte nach Vickers, 10 N Belastung
kfz	kubisch-flächenzentriert
krz	kubisch-raumzentriert
L2 ₁	Heusler-Phase
m.%	Massenprozent
mol.%	Molprozent
Mxx	Mischkristall
NME	Nichtmetallische Einschlüsse
ODS	Oxide-Dispersion-Strengthening (Oxid-Dispersion-Verstärkung)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronen
T _c	Curie-Temperatur, magnetische Transformation
vol.%	Volumenprozent
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgendiffraktometrie)

1. Einleitung und Problemstellung

Im technischen Bestreben des Fortschritts finden sich viele neue Werkstoffe und Legierungssysteme in innovativen Anwendungen. Um diese Entwicklung stetig voranzutreiben, ist eine fundiert wissenschaftliche Grundlagenforschung unerlässlich. Zu Beginn einer Werkstoffneu- oder -weiterentwicklung sind neben ausgedehnten Literaturstudien auch weitreichende experimentelle Untersuchungen unerlässlich, um das Potential des jeweiligen Werkstoffes abschätzen zu können.

Vor allem in der Branche der Luft- und Raumfahrtindustrie stellt die Entwicklung neuer Werkstoffe eine Herausforderung dar. Hohe Standards, engste Toleranzen und nicht zuletzt die immer steigenden Anforderungen im Bereich Leistungsfähigkeit neuer Legierungen treiben die Grenzen des heute technisch Möglichen immer weiter nach vorne.

Intermetallische TiAl-Basislegierungen sind ein Beispiel für moderne Legierungsentwicklung bei Hochleistungskomponenten im zivilen Strahltriebwerksbau im Bereich der Niederdruckturbine. Doch auch diese vielfältige und leichte Werkstoffklasse erreicht im Verlangen nach immer besserer Effizienz ihr Limit. Um die Lücke zu Ni-Basis Superlegierungen besser überbrücken zu können, ist das Interesse an neuen Werkstoffen immens hoch. Gefordert sind neben einer möglichst geringen Dichte, eine entsprechend hohe Kriechfestigkeit sowie eine herausragende Beständigkeit gegen Hochtemperaturoxidation und -korrosion.

Einen möglichen Ansatz für diese Anforderungen findet sich in der Werkstoffklasse der Ferrite, welche sich vor allem durch ihre ausgezeichnete Hochtemperatureigenschaften in Bezug auf Korrosion, Oxidation und Wärmeleitfähigkeit widerspiegelt. Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem möglichen Potential eines ferritischen Werkstoffs für den Einsatz im Hochtemperaturbereich. Neben einer ausgedehnten Literaturrecherche stehen auch *Thermo-Calc*[®]-Berechnungen sowie experimentelle Untersuchungen an sechs verschiedenen Versuchslegierungen im Fokus. Das kubisch-raumzentrierte Kristallgitter der ferritischen Matrix stellt einen großen Nachteil für die Anwendung bei hohen Temperaturen dar. Die im Vergleich zu einem kubisch-flächenzentrierten Gitter geringere Packungsdichte bedingt einen größeren Diffusionskoeffizienten, welcher diffusionsgesteuerte Prozesse (z.B. Kriechen) schneller ablaufen lässt. Die Herausforderung für den technischen Einsatz ist also, wie sich durch geeignete Verfestigungsmechanismen die Hochtemperatureigenschaften verbessern lassen.

Sechs unterschiedliche Legierungen wurden von der *MTU Aero Engines AG* zur Verfügung gestellt. Die Herstellung dieser Legierungen wurde an der *Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg*, am Lehrstuhl *Werkstoffkunde und Technologie für Metalle*, realisiert. Die Matrix dieser Legierungen bildet Fe-Al mit zulegiertem Cr zur Steigerung der

Oxidationsbeständigkeit. Als Verfestigungsmechanismus wurde die Bildung einer intermetallischen Phase (Laves-Phase) mit dem Element Ta gewählt.

Sowohl die Herstellbarkeit als auch die Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien sollen in die Werkstoffneuentwicklung miteinfließen, um eine hohe Designfreiheit und optimierte Werkstoffeigenschaften zu gewährleisten.

Das Verständnis des Gleichgewichtsdiagramms und die daraus resultierenden Eigenschaften der Legierungen sind entscheidend für die Entwicklung der Fe-Al-Basislegierungen zu einem geeigneten Hochtemperaturwerkstoff [1].

Eisenaluminide bilden eine ferritische Matrix, also ein kubisch-raumzentriertes (krz) Kristallgitter aus. Neben dem schon erwähnten Problem des höheren Diffusionskoeffizienten, verglichen mit einem kubisch-flächenzentriert (kfz) Kristall (z.B. Austenit) bei gleicher homologen Temperatur, haben krz Werkstoffe einen Übergangsbereich zwischen sprödem und duktilem Verhalten. Dieser wird mit der Spröd-Duktil-Übergangstemperatur (BDTT) beschrieben. Die auftretenden Strukturen des Fe-Al-Systems sind in **Abb. 2.2** wiedergegeben.

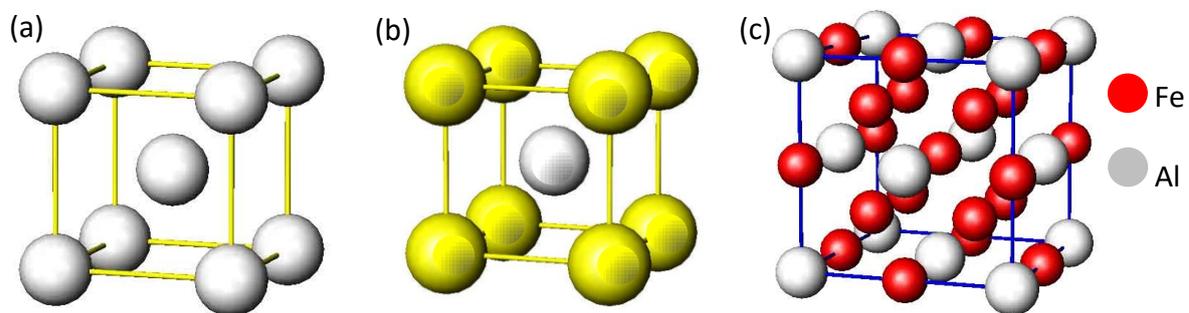


Abb. 2.2: (a) Ungeordnete A2-Struktur (α -Mxx), (b) geordnete B2-Struktur (α_2 -Mxx) und (c) geordnete DO₃-Struktur (Fe₃Al) [3].

2.1. Einfluss des Al-Gehalts

In **Abb. 2.3** ist der Einfluss des Al-Gehalts auf die Fließspannung des binären Systems für verschiedene Temperaturen abgebildet. Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen den geordneten und ungeordneten Phasen zu erkennen, wobei der Effekt der Mischkristallhärtung bis zu einer Temperatur von 500 °C genutzt werden kann. Dies bedeutet, dass der Effekt der Mischkristallverfestigung mit Al bei höheren Anwendungstemperaturen verloren geht und daher zusätzliche mischkristall-härtende Elemente sowie andere Verfestigungsmechanismen in Betracht gezogen werden müssen.

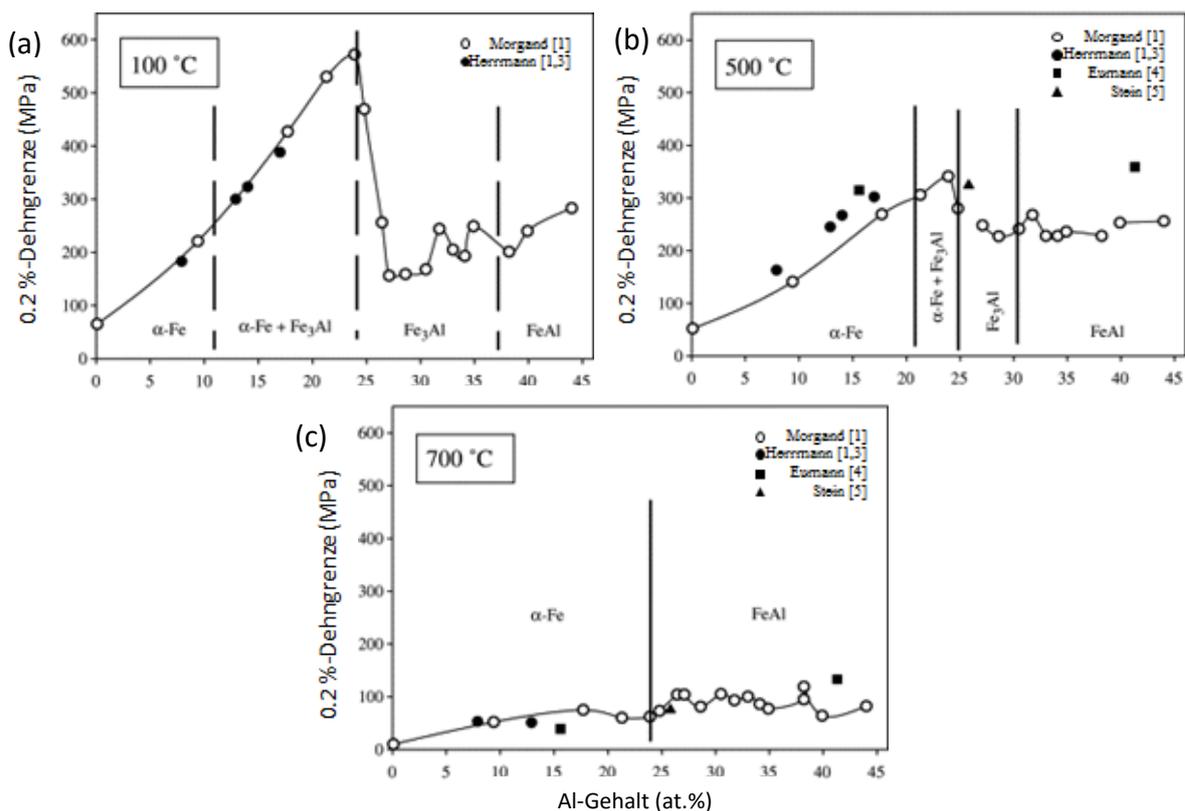


Abb. 2.3: Einfluss des Al-Gehaltes auf die 0.2 %-Dehngrenze ($R_{p0.2}$) bei (a) 100 °C, (b) 500 °C und (c) 700 °C. Die Datenpunkte von [1] stammen aus Zugversuchen mit einer Dehnrates von $1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, die Datenpunkte [3–5] hingegen wurden im Druckversuch mit einer Dehnrates von $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ermittelt.

Bei 100 °C nimmt die Festigkeit bis zu einem Al-Gehalt von ca. 24 at.% stetig zu, danach folgt ein starker Einbruch, ab etwa 30 at.% Al streuen die Festigkeitswerte. Für den Temperaturbereich bei 500 °C zeigt sich ein ähnliches Bild, allerdings ist der Einbruch bei ca. 24 at.% Al nicht so stark. Der Einbruch der Festigkeit zeigt sich bei beiden Temperaturen beim Übergang vom Zweiphasengebiet α -Fe + Fe_3Al zum Einphasengebiet des reinen Fe_3Al . Bei 700 °C zeigt sich ein leichter Anstieg der Festigkeit mit steigendem Al-Gehalt und kein Einbruch der Festigkeit beim Phasenübergang von α -Fe zu α_2 -Fe [1].

3. Verfestigungsmechanismen

3.1. Mischkristallverfestigung

Zusätzlich zum Mischkristalleffekt durch Al lassen sich auch eine Anzahl anderer Elemente zur Festigkeitssteigerung in das Legierungssystem einbringen. Die Härtungseffekte sind dabei unterschiedlich stark ausgeprägt, abhängig von der Fehlpassung der Fremdatome im Wirtsgitter und der Löslichkeit derselben. In nachstehender **Abb. 3.1** ist der Einfluss der Elemente Cr, V, Mo und Ti auf das Fe-Al System wiedergegeben. Bei 600 °C steigt die Festigkeit durch Zugabe von bis zu 2 at.% Cr, V, Mo oder Ti. Mit weiterem Anstieg der Legierungselemente ist keine Festigkeitssteigerung möglich, nur für Ti ist bis 4 at.% ein positiver wirkender Mischkristalleffekt gegeben. Bei 700 °C nimmt die Festigkeit für die Legierungselemente V, Mo und Ti stetig mit deren Legierungsgehalt zu, bei Cr ist wiederum ein Einbruch der Festigkeit bei 2 at.% Cr zu sehen. Bei 800 °C zeigt sich ein ähnlicher Trend wie bei 700 °C, Cr steigert die Festigkeit wieder nur bis ca. 2 at.% Legierungsanteil [1].

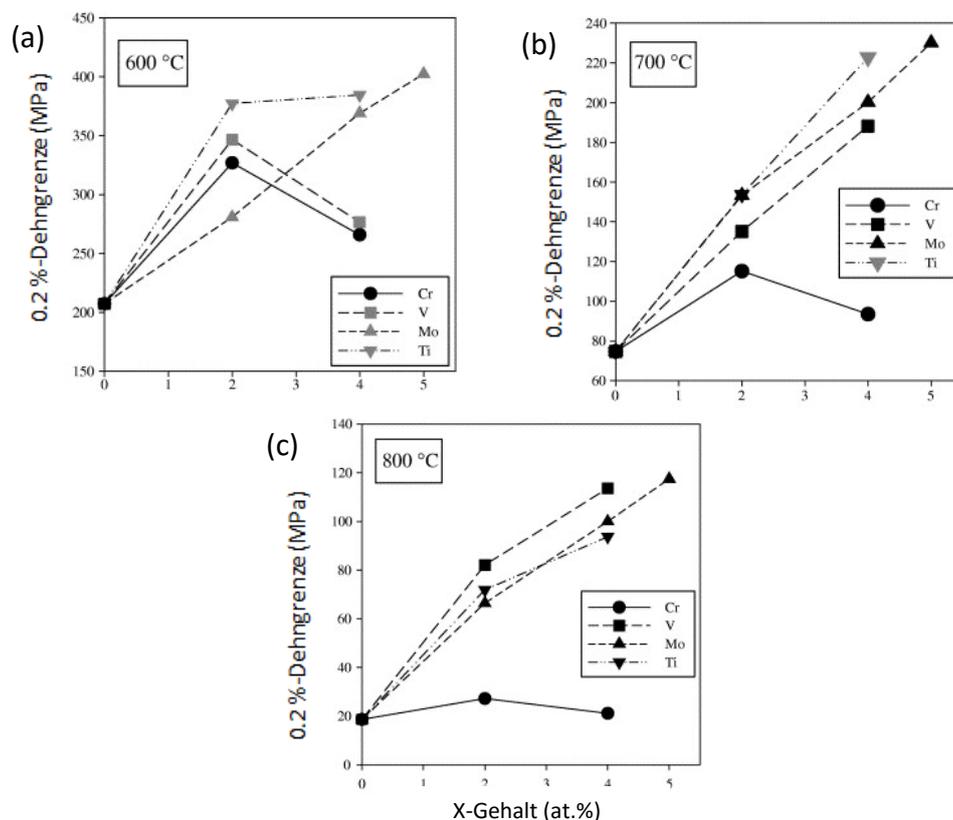


Abb. 3.1: $R_{p0.2}$ -Dehngrenze (Druck mit einer Dehnrates von 10^{-4} s^{-1}) in Abhängigkeit von X für die Legierung Fe-26Al-X ($X = \text{Cr, V, Mo, Ti}$), bei (a) 600 °C, (b) 700 °C und (c) 800 °C. Die schwarzen Symbole zeigen die geordnete B2-Struktur (FeAl), die grauen Symbole stehen für die geordnete D0₃/L₂₁-Struktur (Fe₃Al), wobei L₂₁ den ternären Typus von D0₃ bezeichnet [1].

3.1.1. Chrom

Im isothermen Schnitt des ternären Zustandsdiagramms Fe-Al-Cr bei 1000 °C (siehe **Abb. 3.2**) zeigt sich über weite Bereiche ein stabiler Mischkristall. Die Unterscheidung zwischen ungeordnetem α -Mxx und geordnetem α_2 -Mxx (FeAl) ist nicht bekannt. Die strichlierte Linie in **Abb. 3.2**. soll den möglichen Verlauf dieser Phasengrenze andeuten [1]. Ähnlich zu konventionellen Stählen liegt die Vermutung nahe, dass eine Cr_2O_3 -Passivschicht gebildet werden kann. Des Weiteren sollte Cr aufgrund seiner krz-Kristallstruktur die ferritische Matrix stabilisieren. Berechnungen mit *Thermo-Calc*® sollen diese aufgestellten Vermutungen bestätigen, dazu wird auf **Abschnitt 5** verwiesen.

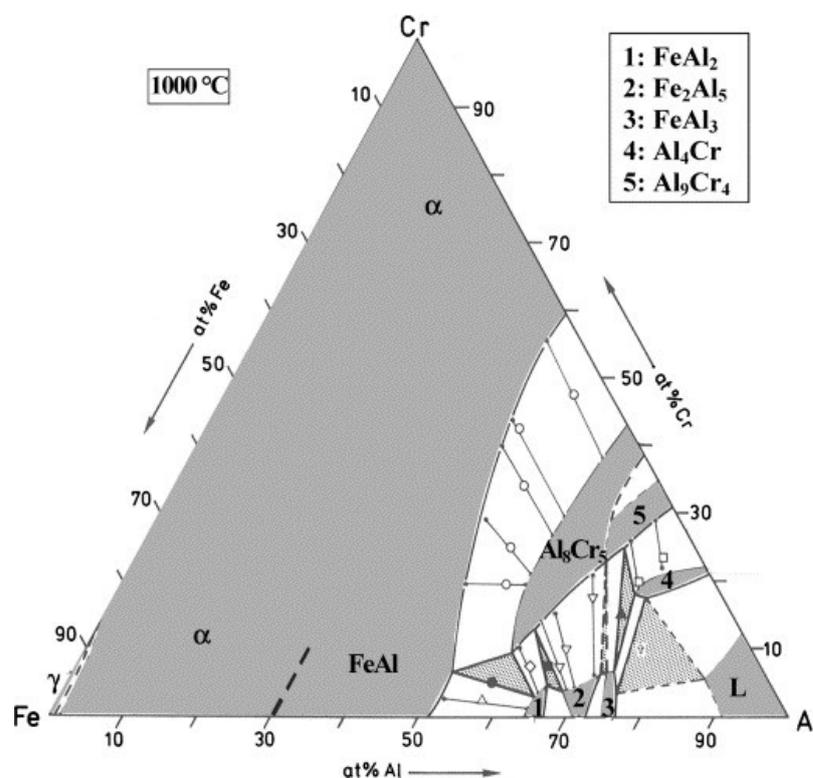


Abb. 3.2: Isothermer Schnitt durch das ternäre System Fe-Al-Cr bei 1000 °C [1].

3.2. Inkohärente Ausscheidungshärtung

3.2.1. Intermetallische Phasen

In vielen Fe-Al-X Systemen ist die Löslichkeit in der festen Phase stark eingeschränkt, dies führt bei der Abkühlung aus der Schmelze zur Bildung von intermetallischen Ausscheidungen. Eine der bevorzugten intermetallischen Phasen ist die sogenannte Laves-

Phase, welche sich bei der Zugabe von X (z.B.: X=Ti, Zr, Nb und Ta) ausbildet [1]. Näheres zu Laves-Phasen ist in **Abschnitt 4** beschrieben.

Das Element Mo kann bei höheren Gehalten (> 5 at.%) neben der Mischkristallverfestigung auch die Ausbildung intermetallischer Phasen bewirken. Welche Phase auftritt, ist abhängig vom Al-Gehalt, vom Mo-Gehalt und nicht zuletzt von der Temperatur. In **Abb. 3.3** sind Ausschnitte des ternären Zustandsdiagramms für Fe-Al-Mo für verschiedene Temperaturen (800 °C, 1000 °C und 1150 °C) abgebildet.

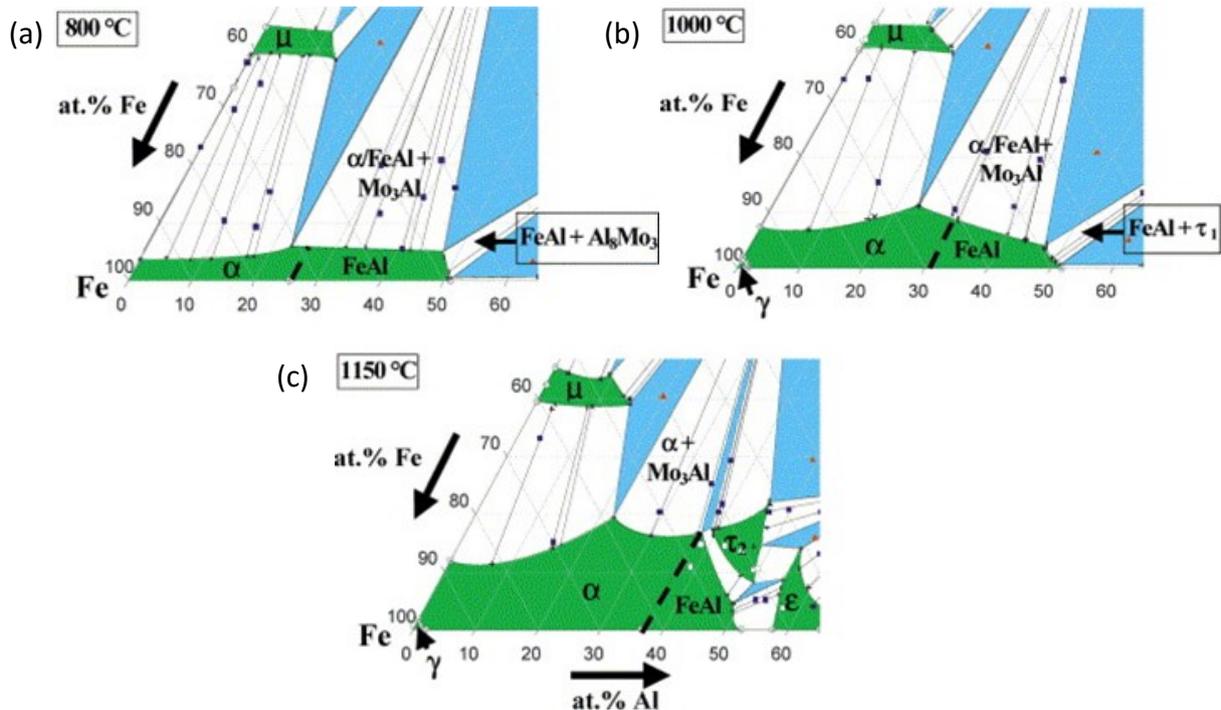


Abb. 3.3: Isothermer Schnitt des ternären Systems Fe-Al-Mo bei (a) 800 °C, (b) 1000 °C und (c) 1150 °C. Die exakte Position der Phasengrenze zwischen dem ungeordneten α -Fe und dem geordneten α_2 -FeAl wurde nicht bestimmt und ist durch die strichlierte Linie angedeutet. Sinngemäß gilt dasselbe für die Grenze α -Mxx- und FeAl+Mo₃Al-Phasenfeld [1].

Folgende intermetallische Verbindungen treten in den gezeigten Ausschnitten auf der Fe-reichen Seite auf [1, 5]:

- Fe₇Mo₆: μ -Phase mit kubischer A15-Struktur
- Al₈Mo₃: intermetallische Phase mit einem monoklinen Gitter (unbekannte Struktur)
- Al₈FeMo₃: τ_1 -Phase mit tetragonaler D0₂₂-Struktur, ab 1000 °C und Al-Gehalten über 48 at.%. Diese Verbindung kann auch als kubische A2-Struktur auftreten und trägt dann die Bezeichnung τ_2 -Phase
- Al₈Cr₅: ϵ -Phase mit hexagonaler Struktur, tritt oberhalb von 1150 °C auf.

Aufgrund der vielen Phasenumwandlungen bis 1150 °C würde eine gezielte Herstellung erschwert werden, denn leichte Variationen der chemischen Zusammensetzung bedingen mögliche unerwünschte Phasen.

3.2.2. Karbide

Eine zweite Möglichkeit der inkohärenten Ausscheidungshärtung stellt die Karbidbildung dar. Ausschnitte aus dem ternären Zustandsdiagramm Fe-Al-C sind in nachfolgender **Abb. 3.4** für zwei verschiedene Temperaturen (800 °C und 1000 °C) dargestellt [7]. Bei beiden Temperaturen steht die kubische K-Phase (Fe_3AlC) im Gleichgewicht mit dem α -Mxx und dem geordneten FeAl. Bei der Verwendung von Karbiden zur Steigerung der Festigkeit sind zwei Faktoren maßgeblich: Zum einen die thermische Stabilität der gebildeten Karbide bei erhöhter Anwendungstemperatur, zum anderen die hohe Diffusivität des C-Atoms [1, 6].

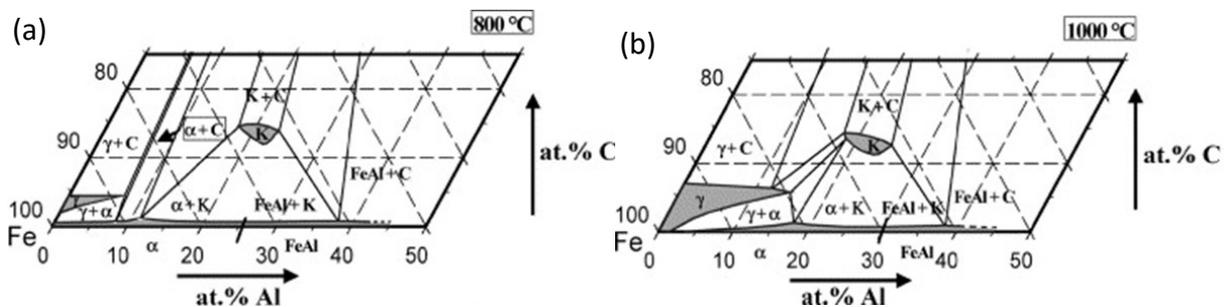


Abb. 3.4: Ausschnitte aus dem ternären System Fe-Al-C bei (a) 800 °C und (b) 1000 °C. Die Gleichgewichtsgrenze zwischen dem α -Mxx- und FeAl-Phasenfeld ist nicht genau bekannt, daher wurde die Grenze aus dem binären System Fe-Al übernommen und als schwarze Markierung angegeben [1].

3.3. Kohärente Ausscheidungshärtung

In einigen Fe-Al-X Systemen ($X=\text{Ti}, \text{Ni}$) tritt eine Mischungslücke zwischen $A2/B2$ oder $A2/L2_1$, also zwischen den geordneten und ungeordneten Strukturen des Mischkristalls auf. Dadurch ist die Ausscheidung kohärenter Phasen möglich [1]. Beim ternären System Fe-Al-Ni liegt diese Mischungslücke zwischen dem ungeordneten α -Mxx ($A2$ -Struktur) und der geordneten NiAl-Ausscheidung ($B2$ -Struktur) unterhalb von 1200 °C. Eine vergleichbare zweiphasige Mikrostruktur bildet sich mit $A2+L2_1$ im System Fe-Al-Ti [1].

Im System Fe-Al-Ni zeigen die kohärenten Ausscheidungen einen starken Verfestigungseffekt. Die Mikrostruktur kann insofern variiert werden, dass die harte (Ni,Al)Fe-Phase entweder die Matrix bildet oder als Ausscheidung in der α -Matrix vorliegt [7, 8].

3.3.1. Fe-Al-Ni-(Cr)

Die Gitterkonstante von α -Fe (0.28665 nm) und jene von NiAl (0.28864 nm) zeigen wenig Abweichung. Diese NiAl-Ausscheidungen liegen daher kohärent im α -Mxx vor. Dabei kann die Mikrostruktur des Gefüges durch exakte Wahl der Legierungskomposition und einer entsprechenden Wärmebehandlung sehr ähnlich dem bekannten γ/γ' -Gefüge von Nickelbasis-Superlegierungen eingestellt werden [8]. Ein Beispiel dafür sind Fe-Ni-Al-(Co) Systeme (Alnico-Legierungen), die als Hartmagnete verwendet werden.

Ausschnitte des ternären Systems Fe-Al-Ni sind für zwei Temperaturen (900 °C und 1000 °C) in nachfolgender **Abb. 3.5** gezeigt. Die B2-Phase tritt bereits ab Ni-Gehalten von ca. 10 at.% auf, der Volumenanteil der kohärenten NiAl-Ausscheidungen nimmt mit steigenden Ni-Gehalt zu.

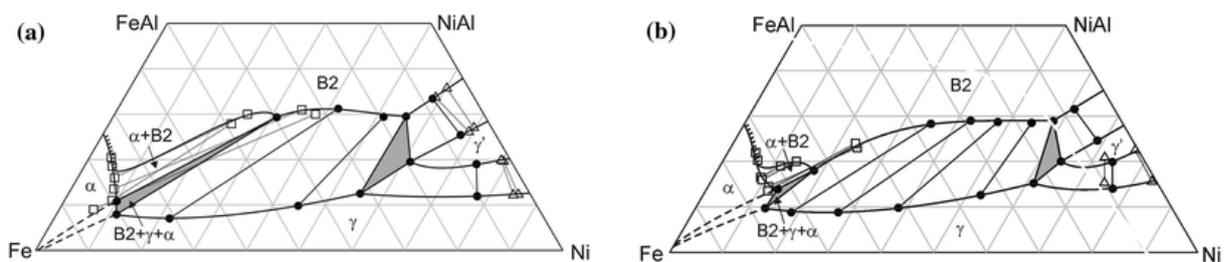


Abb. 3.5: Ternäres Zustandsdiagramm Fe-Al-Ni, partieller isothermer Schnitt bei (a) 900 °C und (b) 1000 °C [9].

Limitierende Faktoren bei der Verwendung kohärenter Ausscheidungen zur Steigerung der Festigkeit liegen zum einen in der Gefahr der Rücklösung der kohärenten NiAl-Ausscheidungen in die Matrix und zum anderen in der Vergrößerung dieser ausgeschiedenen Teilchen bei höheren Temperaturen [8].

Die Festigkeitssteigerung mit kohärenten NiAl-Ausscheidungen, im Vergleich zu konventionellen, hitzebeständigen Stählen und Ni-Basis Superlegierungen, ist in **Abb. 3.6** dargestellt. Jenseits einer Temperatur von 400 °C sinkt die Festigkeit markant, eine Ausnahme ist die Ni-Basis Superlegierung Inconel 718 Bar. Daraus lässt sich schließen, dass diese Art der Festigkeitssteigerung für Hochtemperaturanwendungen nicht ausreichend ist.

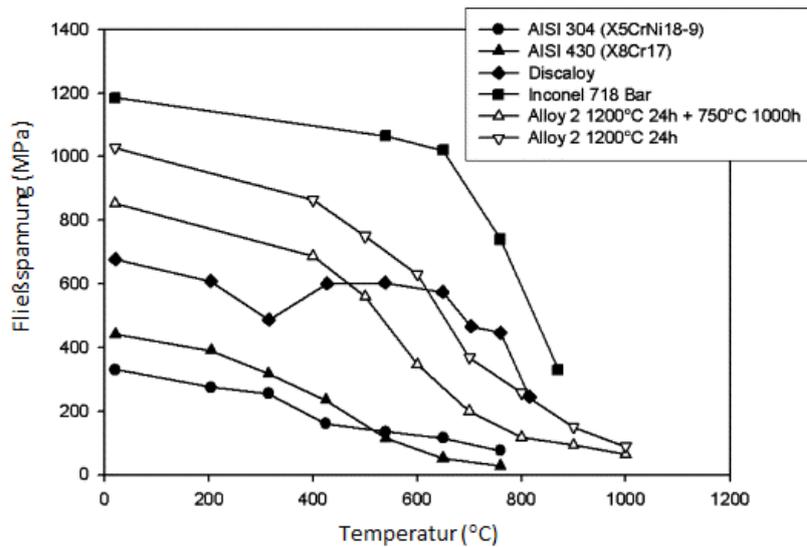


Abb. 3.6: Fließspannung der „Alloy 2“ (56.04 m.% Fe, 21.46 m.% Ni, 12.49 m.% Al, 10.00 m.% Cr) im Vergleich zu verschiedenen hitzebeständigen Stählen (ferritischer AISI 430 und austenitischer AISI 304) sowie einer Ni-Basis Superlegierungen (Inconel 718 Bar) und einer Fe-Basis Legierung (Discaloy) [10].

3.4. Stabilisierung der Fe_3Al -Ordnungsphase mit Titan

Durch die Stabilisierung der geordneten $D0_3$ ($L2_1$)-Struktur lässt sich die Festigkeit des Systems Fe-Al ebenfalls erhöhen. Dabei wird die Umwandlungstemperatur von $D0_3$ zu B2 zu höheren Temperaturen verschoben. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je größer die Fehlpassung des Substitutionselements im Vergleich zu Fe im Wirtsgitter ist [11]. Da die Löslichkeit in der Matrix allerdings begrenzt ist, kann die Umwandlung nicht beliebig zu höheren Temperaturen verschoben werden. Mit Ti lässt sich die $D0_3$ ($L2_1$)-Struktur am effektivsten stabilisieren [1]. Partielle Ausschnitte des ternären Systems Fe-Al-Ti sind für zwei Temperaturen (800 °C und 1000 °C) in **Abb. 3.7** ersichtlich.

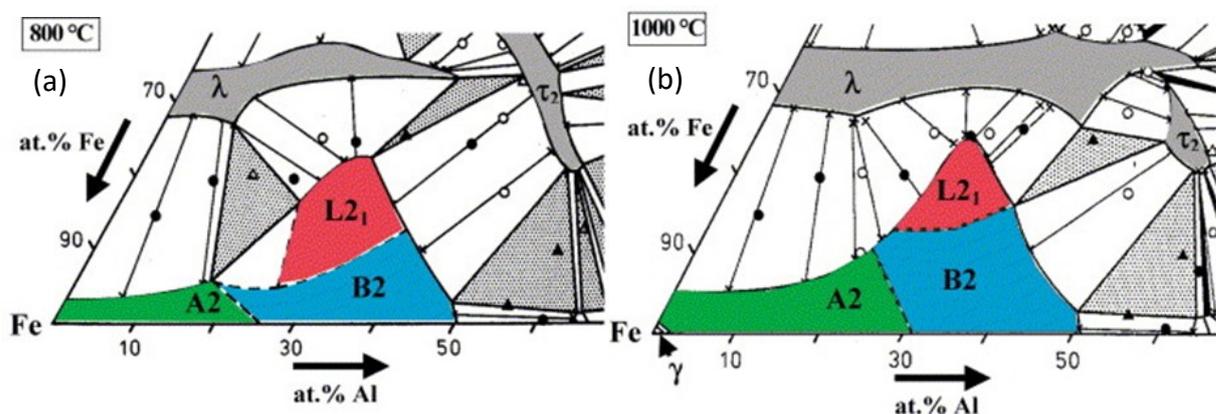


Abb. 3.7: Ausschnitte des ternären Systems Fe-Al-Ti bei (a) 800 °C und (b) 1000 °C. Der α -Mxx ist in grün (ungeordnete A2-Struktur), die FeAl-Phase in blau (geordnete B2-Struktur) und die Fe_2TiAl -Phase in rot (geordnete $L2_1$ -Struktur) dargestellt [1].

Neben den Ordnungsstrukturen (B2/L2₁) können bei höheren Ti-Gehalten (< 30 at.%) zusätzlich noch Laves-Phasen auftreten, wie zum Beispiel (Fe,Al)₂Ti in C14-Struktur (hexagonal). Das Legierungselement Ti erhöht die BDTT stark und auch die Verformbarkeit, vor allem bei Raumtemperatur (RT), nimmt stark ab [12].

4. Laves-Phasen

Bei den intermetallischen Phasen bilden die Laves-Phasen die größte Gruppe mit mehr als 1400 binären und ternären Verbindungen. Sie zählen zu den Phasen hoher Raumfüllung und haben die Zusammensetzung AB_2 . Die vorkommenden Typen reichen von der hexagonalen C14- über die kubische C15- bis zur hexagonalen C36-Struktur. Drei typische Vertreter dazu sind: $MgZn_2$ (C14), $MgCu_2$ (C15) und $MgNi_2$ (C36) [13]. Die schematische Darstellung dieser Strukturtypen ist in **Abb. 4.1** zu sehen.

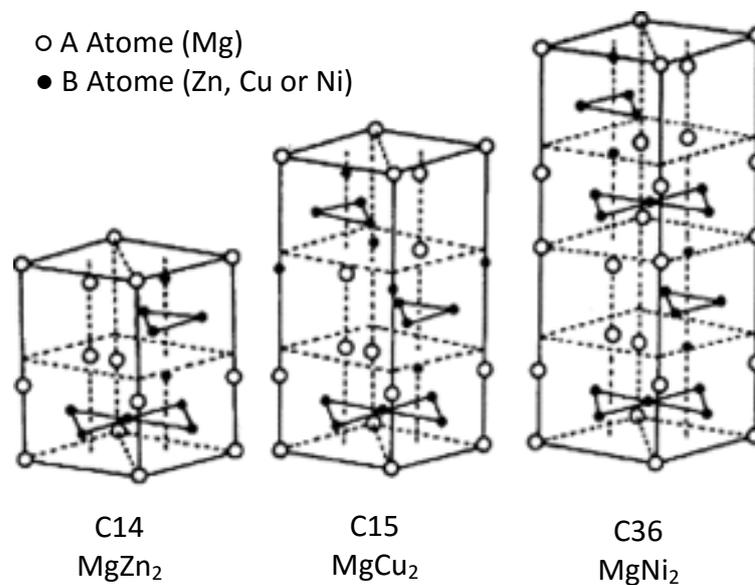


Abb. 4.1: Polytypen der Laves-Phasen als schematische Darstellung [14].

Bei der generellen Zusammensetzung AB_2 ist das A-Atom größer als das B-Atom. Die höchste Raumfüllung ergibt sich bei einem Atomradienverhältnis $r_A/r_B = (3/2)^{1/2} \approx 1.225$. Einfluss auf die Stabilität der Laves-Phase hat die Atomgröße, die Elektronegativität und die Valenzelektronenkonzentration. Aus dem gemischten Bindungscharakter (metallisch, kovalent und ionisch) ergeben sich folgende physikalischen Eigenschaften: Laves-Phasen sind hart, spröde und hochwarmfest und lassen sich bei RT kaum bis gar nicht verformen. Die elektrische Leitfähigkeit ist sehr gut, der Grund dafür liegt im metallischen Bindungscharakter [13].

4.1. Tantal

Tantal zählt zu den Elementen mit den höchsten Schmelzpunkten (2996 °C) und hat eine Dichte von 16.67 g/cm^3 . Reines Ta liegt in einem krz-Gitter vor, ist verhältnismäßig gut verformbar und besitzt im Vergleich zu Mo und W eine gute Kaltduktilität [15]. Die

Löslichkeit für interstitielle Elemente (H, O, N) ist sehr hoch, wobei reines Ta in H₂- und N₂-Atmosphären versprödet. Die Löslichkeit für Ta in der Fe-Al-Matrix ist stark vom Al-Gehalt abhängig [16]:

- < 25 at.% Al: 0.2 at.% – 1 at.% Ta löslich (zwischen 800 °C – 1150 °C)
- 25 – 33 at.% Al: 0.5 at.% – 5.9 at.% Ta löslich (zwischen 800 °C – 1150 °C)
- > 33 at.% Al: 4 at.% – 4.5 at.% Ta löslich (zwischen 800 °C – 1150 °C)

Im System Fe-Al-Ta lässt sich durch Variation des Al-Gehalts die Ordnung der Matrix einstellen (A2, B2, L2₁) und durch Variation des Ta-Gehalts der Volumenanteil der Laves-Phase. Ausschnitte aus dem ternären Zustandsdiagramm Fe-Al-Ta sind in **Abb. 4.2** für drei verschiedene Temperaturen dargestellt.

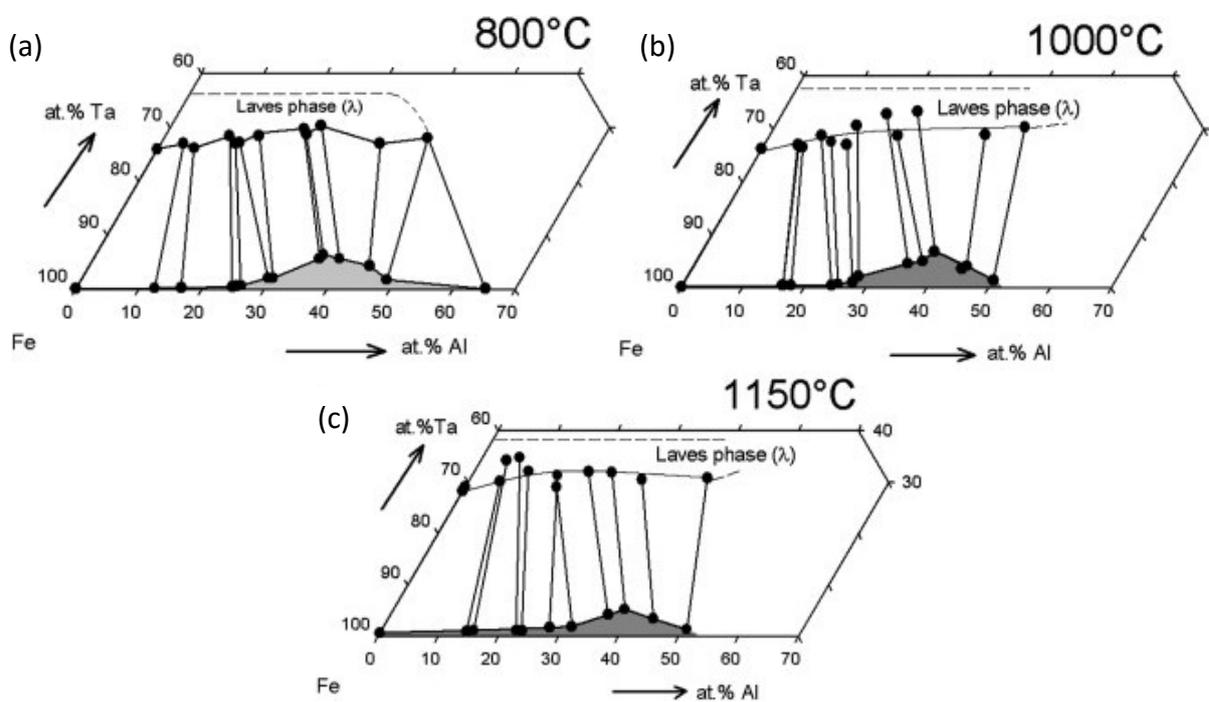


Abb. 4.2: Partielle Ausschnitte des ternären Systems Fe-Al-Ta für verschiedene Temperaturen (a) 800 °C, (b) 1000 °C und (c) 1150 °C [16].

In Studien von *Risanti et al.* [17] wurde die Festigkeitsoptimierung von Fe-Al durch Laves-Phasenverstärkung (mit Ta als Laves-Phasenbildner) intensiv erforscht. In **Tab. 4.1** ist eine Zusammenstellung einiger dieser untersuchten Legierungen gezeigt. Die auftretende Laves-Phase liegt dabei in der hexagonalen C14-Struktur vor. Ermittelt wurden die Fließspannungen unter Druckbelastung bei RT bzw. 1000 °C für verschiedene Al- und Ta-Gehalte. Die Belastungsgeschwindigkeit betrug 10^{-4} s^{-1} für den gesamten Temperaturbereich (RT bis 1000 °C). Daraus resultieren verschiedene Volumenanteile an Laves-Phase in den Legierungen. Auf der einen Seite nimmt die Löslichkeit der Matrix für Ta mit zunehmendem Al-Gehalt zu, auf der anderen Seite sinkt die Löslichkeit ab ca. 33 at.% Al.

Tab. 4.1: Fließspannung (unter Druckbelastung) für sechs Legierungen (Gusszustand) mit 2 at.% bzw. 6 at.% Ta bei RT und 1000 °C und unterschiedlichen Al-Gehalten (16 at.%, 25 at.% und 45 at.%) [17].

Legierung (at.% Al und at.% Ta)	Laves-Phase (vol.%)	Fließspannung (MPa) bei RT	Fließspannung (MPa) bei 1000 °C
16-2	0.9	1278	39
25-2	0.5	877	22
45-2	0.2	1158	28
16-3	10	- ^a	- ^a
25-3	4	- ^a	- ^a
16-6	25	948	28
25-6	25	871	37
45-6	10	1330	41
45-0	0	- ^a	- ^a

^a Kein Wert angegeben.

Der Einfluss der Volumenfraktion der Laves-Phase sowie der Einfluss des Al-Gehalts auf die Fließspannung (unter Druckbelastung) ist in **Abb. 4.3** dargestellt. Untersucht wurden die Legierungen jeweils im Gusszustand (as-cast) und nach einer Wärmebehandlung (HT) bei 1000 °C und 200 h. Abgekühlt wurde im Ofen um thermische Spannungen in den Proben zu vermeiden. Der Eintrag der binären Legierung Fe-Al (binary) ist aus einer Arbeit von *Risanti et al.* [18].

In **Abb. 4.3 (a)** zeigt die Legierung mit dem niedrigsten Laves-Phasenanteil im Gusszustand die höchsten Festigkeitswerte. Die Laves-Phase liegt feinst verteilt in den Körnern vor, mit zunehmendem Ta-Gehalt werden diese feinen Laves-Phasenausscheidungen größer und dies führt zu einer Abnahme der Festigkeit. Ab Temperaturen von ca. 400 °C fällt die Fließspannung für alle Proben signifikant ab. Der Grund dafür liegt in der Veränderung der Mikrostruktur. Vergrößerung und Einformungseffekte der ausgeschiedenen Laves-Phasenteilchen werden wirksam. Ausschlaggebend für die Festigkeit ist nur mehr der Volumenanteil der Laves-Phase, je höher dieser liegt umso höher ist die Festigkeit. Bei den wärmebehandelten Proben zeigt sich dieses Verhalten ebenso [17].

Bei Erhöhung des Al-Gehaltes (25 at.%) nimmt die Löslichkeit der Matrix für das Element Ta zu, siehe **Abb. 4.3 (b)**. Die Matrix bildet nun die Fe₃Al-Phase (geordnete DO₃-Struktur). Im

Gusszustand und bei einem Volumenanteil von 4 vol.% Laves-Phase (bei 3 at.% Ta) liegt der ermittelte Wert der Druckfließspannung am höchsten. Durch die Wärmebehandlung kommt es zu einer temperaturabhängigen Festigkeitsanomalie bei ca. 500 °C. Legierungssysteme aus Fe-Al-Nb [19] und Fe-Al-Mo (mit nicht zu hohen Mo-Gehalten) [6] zeigen ein ähnliches Verhalten. Bei einem Al-Gehalt von 45 at.% ist nur mehr der Volumenanteil der Laves-Phase für die Festigkeit verantwortlich, dies zeigt **Abb. 4.3 (c)** [17].

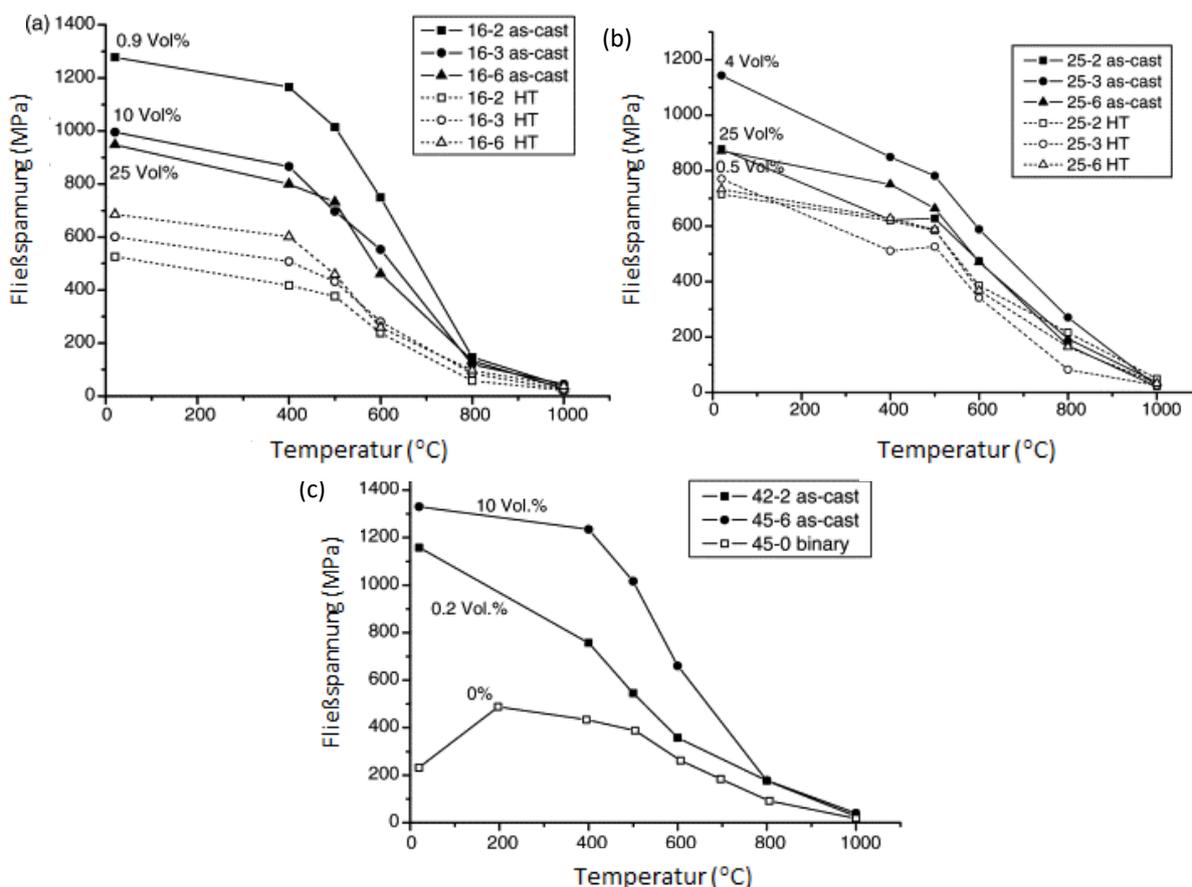


Abb. 4.3: Abhängigkeit der Druckfließspannung von der Temperatur für verschiedene Legierungen im Gusszustand (as-cast) und nach einer Wärmebehandlung (HT). In (a) sind 16 at.% Al, in (b) 25 at.% Al und in (c) 45 at.% Al sowie eine binäre Legierung im Vergleich [17]. Die Legierungszusammensetzung ist in **Tab. 4.1** angegeben.

Weitere Untersuchungen von *Risanti et al.* [16] zum Verhalten der Kriechfestigkeit sind in **Abb. 4.4** dargestellt. Die Kriechdaten wurden bei drei unterschiedlichen Temperaturen (650 °C, 700 °C und 750 °C) ermittelt, die dazu untersuchten Legierungen sind in **Tab. 4.2** zu finden. Die Belastung bei den Kriechversuchen wurde schrittweise erhöht, immer nachdem stationäres Kriechen bei gegebener Belastung erreicht wurde. Der Einfluss der Mikrostruktur zum jeweiligen Belastungszeitpunkt spielt eine entscheidende Rolle zum vorherrschenden Kriechmechanismus. Rückschlüsse über den wirksamen Kriechmechanismus lassen sich nicht über einfache Potenzansätze beschreiben [16].

Das Kriechverhalten selbst, also die Ermittlung des Spannungsexponenten, lässt sich mit dem *Norton Potenzansatz* ermitteln. In **Tab. 4.3** sind die errechneten Werte der Spannungsexponenten wiedergegeben, die meisten Legierungen zeigen einen sehr hohen Spannungsexponenten. Diese hohen n -Werte lassen den Schluss zu, dass feine sub-mikrometer große $L2_1$ -Ausscheidungen das Kriechverhalten günstig beeinflussen [16]. *Morris et al.* [20] konnte außerdem zeigen, dass niedrige n -Werte eine Mischkristallverfestigung und hohe n -Werte eine Verfestigung durch feinverteilte Ausscheidungen bedeuten.

Tab. 4.2: Zusammensetzung der untersuchten Legierungen und die Übergangstemperaturen zwischen geordneter und ungeordneter Struktur, ermittelt durch DTA-Messungen [16].

Legierungs- Bezeichnung	Al (at. %)	Ta (at. %)	Übergangstemp. (°C) $DO_3 \leftrightarrow B2$	Übergangstemp. (°C) $B2 \leftrightarrow A2$
Alloy 7	25	0.5	572	1012
Alloy 8	25	1	580	1023
Alloy 9	25	2	600	985
Alloy 10	25	3	585	- ^a
Alloy 14	28	2	- ^a	1188
Alloy 15	30	2	- ^a	1339

^a Keine ermittelbare Temperatur durch DTA.

Neben dem Gusszustand wurden auch wärmebehandelte bzw. geglühte Legierungen untersucht. Der Gusszustand ist mit der Kennung (C) versehen, die Wärmebehandlung (HT) erfolgte bei 1000 °C und 200 h, abgekühlt wurde im Ofen um thermische Spannungen zu vermeiden. Des Weiteren wurden Glühbehandlungen bei 600 °C für 48 h (A600) und bei 800 °C für 48 h (A800) durchgeführt, abgekühlt wurde wieder im Ofen. Für eine Vergleichbarkeit mit anderen Werkstoffen wurden in **Abb. 4.4** zusätzlich Daten von *Sundar et al.* [21] (binäre Fe-28Al) und von *Hanus et al.* [22] (Stahl mit der Bezeichnung P92 und der Zusammensetzung X10CrWMoVNb9-2) eingetragen.

Tab. 4.3: Spannungsexponenten n ermittelt aus der Steigung im doppellogarithmisch aufgetragenen *Norton Plot* für drei verschiedene Temperaturen (650 °C, 700 °C und 750 °C). ^a bezeichnet eine Wärmebehandlung bei 1000 °C für 200 h, ^b bezeichnet eine Glühung bei 600 °C für 48 h und ^c steht für eine Glühung bei 800 °C für 48 h. Abgekühlt wurden sämtliche Legierungen im Ofen [16].

Legierungs- Bezeichnung	650 °C	700 °C	750 °C
Alloy 7	8.6 (6.5) ^a	6.4	5.0
Alloy 8	11.9	6.8	5.0
Alloy 9	14.4 (14.4) ^a	7.9 (5.8) ^a	5.7 (5.9) ^a
Alloy 10	13.9	-	(6.5) ^a (5.8) ^b (6.3) ^c
Alloy 14	-	-	4.5
Alloy 15	-	-	3.7

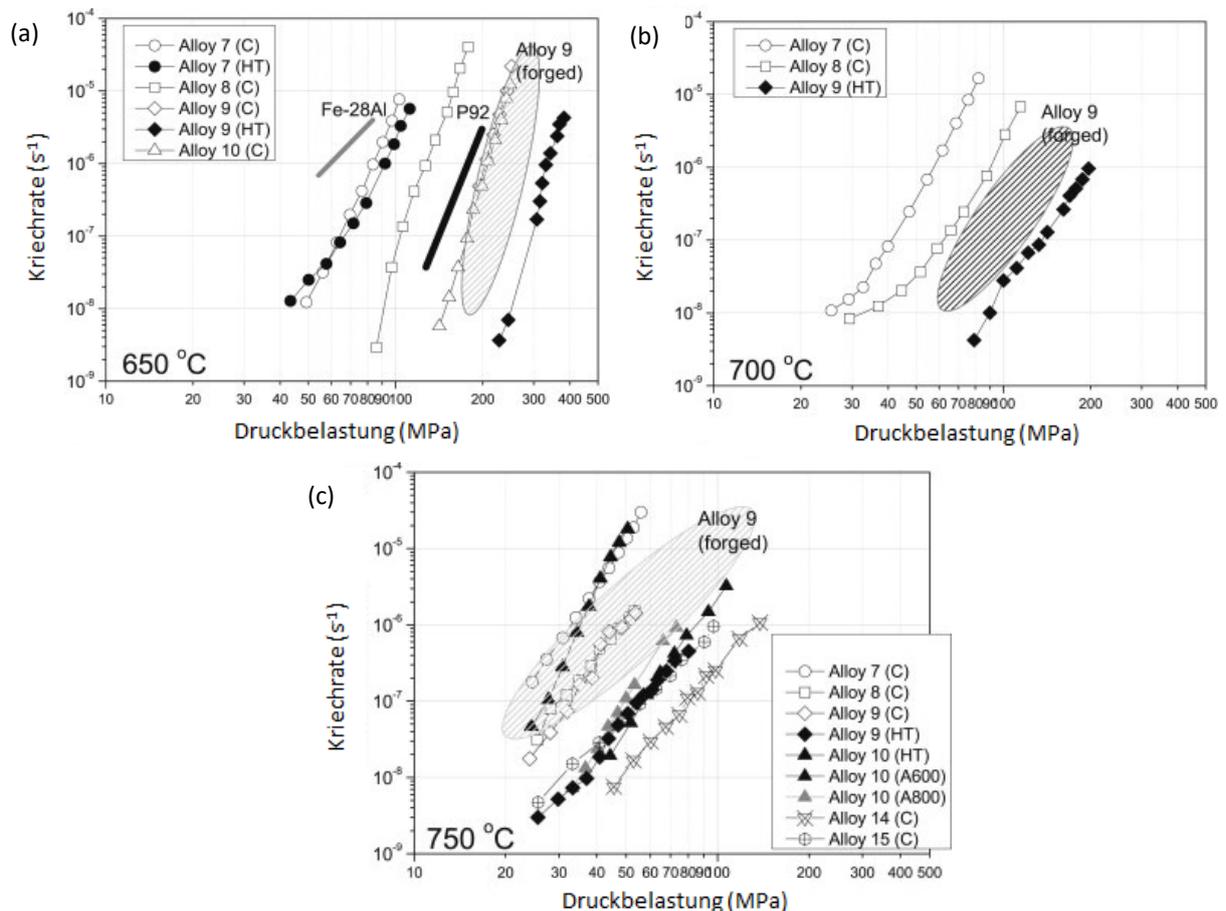


Abb. 4.4: Sekundärkriechraten bei verschiedenen Druckbelastungen und unterschiedlichen Temperaturen (a) 650 °C, (b) 700 °C und (c) 750 °C. Die Legierungszusammensetzung ist in **Tab. 4.3** angegeben.

4.2. Niob

Da Ta und Nb chemisch sehr ähnlich sind, wurde in manchen Legierungen das schwere Ta (16.67 g/cm^3) durch das erheblich leichtere Nb (8.58 g/cm^3 , [15]) ersetzt. Untersuchungen von *Palm* [23] zu diesem Thema zeigen wiederum die Ausbildung einer Laves-Phase mit C14-Struktur. Diese kann mehr als 30 at.% Al lösen, ohne die hexagonale Struktur der Laves-Phase zu ändern. Bei Temperaturen bis 1000 °C und Al-Gehalten unter 40 at.% liegt ein zweiphasiges Gefüge vor, bei noch höheren Temperaturen und höheren Al-Gehalten tritt, laut Literatur, eine dritte, bislang unbekannte, Phase auf [23].

4.3. Zirkon

Auch mit Zr als Legierungselement ist es möglich, im binären System Fe-Al Laves-Phasen zu bilden. Der Vorteil von Zr ist vor allem in der geringen Dichte (6.45 g/cm^3 , [15]) zu sehen. Die Löslichkeit von Zr in der Fe-Al-Matrix liegt unter 0.1 at.%, unabhängig vom Al-Gehalt und unabhängig von der Temperatur. Neben der Laves-Phase kann bei Al-Gehalten ab 25 at.% eine weitere Phase (τ_1 -Phase) mit der Zusammensetzung $\text{Zr}(\text{Fe,Al})_{12}$ auftreten [24]. In **Abb. 4.5** ist ein Ausschnitt des ternären Systems Fe-Al-Zr bei 800 °C gezeigt. Der grau hinterlegte Bereich zeigt den Existenzbereich der Laves-Phase bei dieser Temperatur.

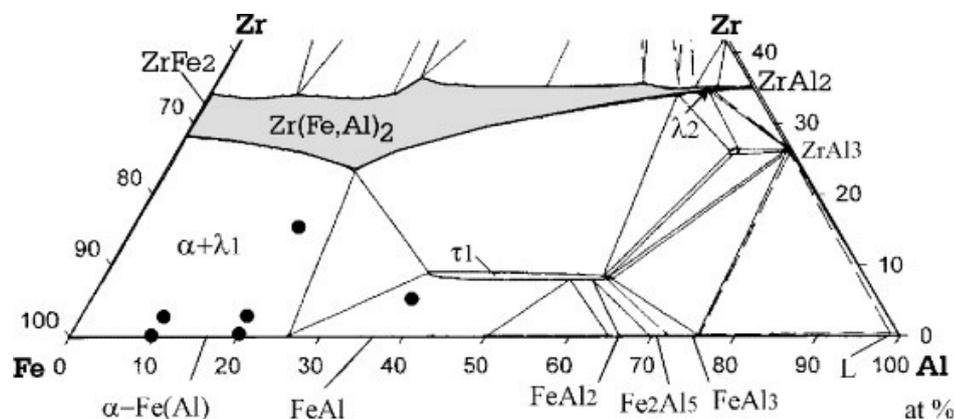


Abb. 4.5: Ternäres Fe-Al-Zr Zustandsdiagramm bei 800 °C [25].

Aus den Untersuchungen von *Stein et al.* [24] zeigt sich, dass schon geringe Mengen an Zr einen signifikanten negativen Einfluss auf das Oxidationsverhalten haben (siehe **Abb. 4.6**). Mit dieser Erkenntnis relativiert sich der positive Effekt der Bildung einer Laves-Phase. Schon geringe Mengen an Zr (ab 0.1 at.% Zr) nimmt die Oxidationsbeständigkeit ab. Die Massenzunahme durch Oxidbildung steigt stark mit steigendem Zr-Gehalt. Die Oxidationsbeständigkeit wurde thermogravimetrisch bei 900 °C in einem Langzeitversuch getestet.

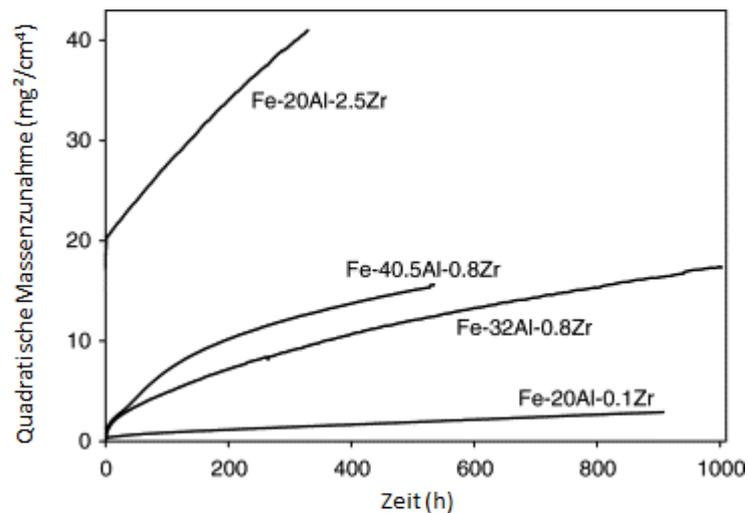


Abb. 4.6: Massenzunahme als Funktion der Zeit während isothermer Oxidation bei 900 °C in synthetischer Luftatmosphäre [24].

Der Verlauf der Massenzunahme zeigt einen annähernd linearen Verlauf, die daraus ermittelten Oxidationskonstanten k_p sind in **Tab. 4.4** zusammengefasst. Bei der Erhöhung des Zr-Gehalts von 0.1 at.% auf 2.5 at.% steigt der k_p -Wert um mehr als zwei Größenordnungen. Legierungen mit konstantem Zr-Gehalt (0.8 at.% Zr) und höheren Al-Gehalten (32 at.% Al und 40.5 at.% Al) liefern k_p -Werte, die zwischen jenen Legierungen mit konstant gehaltener Al-Konzentration (20 at.%) liegen.

Tab. 4.4: Oxidationskonstanten k_p verschiedener Fe-Al-Zr Legierungen bei 900 °C [24].

Legierung	Testzeit (h)	k_p ($\text{g}^2\text{cm}^4\text{s}^{-1}$)
Fe-20Al-0.1Zr	908	9×10^{14}
Fe-20Al-2.5Zr	329	2×10^{12}
Fe-32Al-0.8Zr	1003	4×10^{13}
Fe-40.5Al-0.8Zr	535	6×10^{13}

4.4. Laves-Phasen im Vergleich

In einer Arbeit von *Von Keitz et al.* [26] werden verschiedene Laves-Phasen und auch verschiedenen Keramiken miteinander verglichen. Die typische Laves-Phasen Struktur AB_2 schlüsselt verschiedene Elemente wie folgt auf:

- A=Zr, Nb, Ta
- B=Cr, Co, Fe, Al

In **Abb. 4.7** sind die Druckfließspannungen bei verschiedenen Temperaturen gegenübergestellt, wobei sich zeigt, dass die Laves-Phase TaFe_2 sehr gute Werte liefert.

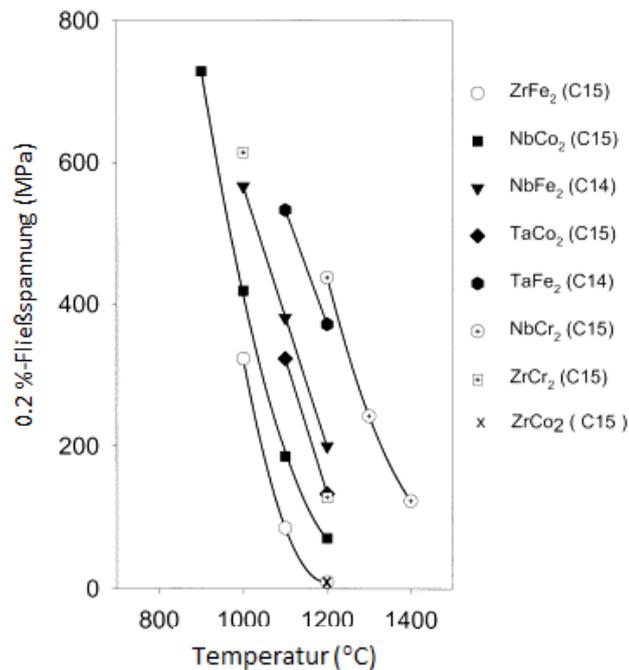


Abb. 4.7: 0.2 %-Fließspannung (unter Druckbelastung mit einer Dehnrage von 10^{-5} s^{-1} und bei mindestens 1 % plastischer Dehnung) als Funktion der Temperatur für verschiedene Laves-Phasen [26].

In **Abb. 4.8** werden die Kriechfestigkeitsdaten der verschiedenen Laves-Phasen miteinander verglichen, wobei TaFe_2 günstige Kriecheigenschaften aufweist. Die Kriechversuche wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt um Oxidationseffekte während der Versuche zu verringern [26].

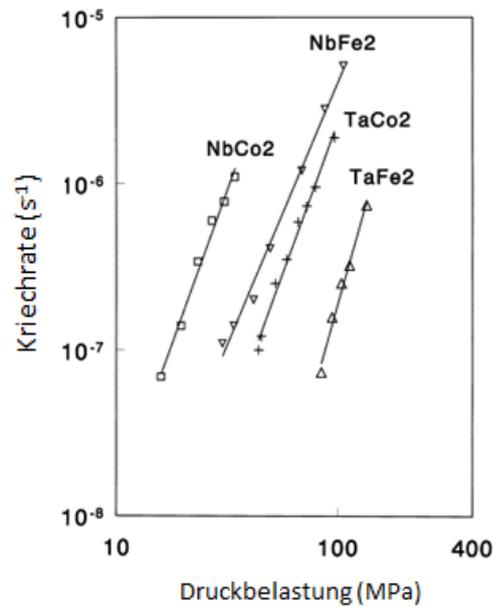


Abb. 4.8: Sekundäre Kriechrate unter Druckbelastung für vier verschiedene Laves-Phasen bei 1150 °C. Die Versuche wurden unter Schutzgas durchgeführt [26].

Trotz des vorhandenen metallischen Bindungsanteils von Laves-Phasen sind diese sehr spröde. In **Abb. 4.9** ist K_{IC} als Funktion der Härte aufgetragen. Keramische Werkstoffe sind mit (+), Laves-Phase in C14 Struktur mit (o) und Laves-Phase in C15 Struktur mit (Δ) gekennzeichnet. Die K_{IC} -Werte wurden aus der Vickers Härtemessung (Öffnungswinkel 136°, RT und 0.03058 N Belastung) über die Risslänge berechnet [26].

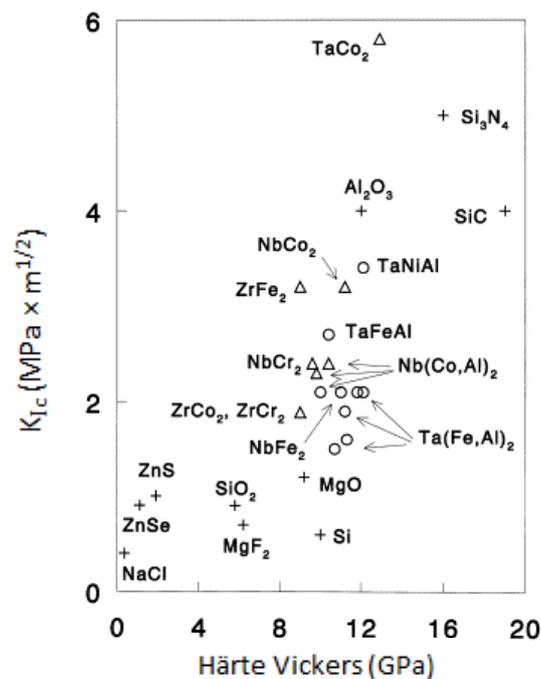


Abb. 4.9: K_{IC} über Vickershärte für verschiedene Laves-Phasen im Vergleich mit verschiedenen Keramiken [26].

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Ta als Laves-Phasenbildner die besten Werte bezüglich Festigkeit und Kriecheigenschaften (ca. 10^{-7} s^{-1} bei 1150 °C und 100 MPa Druckbelastung) liefern. Ebenso sprechen das gute Oxidationsverhalten, der hohe Schmelzpunkt (ca. 1880 °C) und die langsame *Ostwald-Reifung* klar für TaFe_2 als mögliche Verstärkungsphase für das System Fe-Al [1, 12, 13, 15, 25, 26].

5. Thermodynamische Berechnungen – Thermo-Calc®

Das Programm *Thermo-Calc*® ist ein Softwarepaket zur thermodynamischen Berechnung von Phasendiagrammen und Phasenanteilen. Binäre, ternäre und Legierungssysteme mit bis zu vierzig Elementen können nach dem Prinzip der Minimierung der *freien Gibb'schen Energie* berechnet werden. Die Basis zur Berechnung bilden Datenbanken für verschiedenste Elemente, welche thermodynamische Informationen und Berechnungsvorschriften beinhalten, sogenannte Assessments. Die Qualität dieser zugrunde liegenden Datenbanken schlagen sich unmittelbar in der Berechnungsgenauigkeit nieder [27, 28].

Die von der *MTU Aero Engines AG* bereitgestellten Legierungen bestehen aus den Legierungselementen Fe, Al, Cr und Ta. Eine Berechnung mit *Thermo-Calc*® wäre daher zum besseren Verständnis dieser Legierungen von Vorteil.

5.1. Berechnung des Systems Fe-Al

Die Basis bildet das binäre System Fe-Al, daher ist es unerlässlich dieses korrekt mit *Thermo-Calc*® beschreiben zu können. Als Datenbanken standen zur Verfügung:

- TCFE3; Datenbank für Stahl und Stahllegierungen; Version 3.0, Dezember 2002 [28]
- SSOL2; Datenbank zur Berechnung von Zweistoffsystemen; Version 2.1, 1999/2002/2003 [28].

Eine detaillierte Beschreibung zu den verwendeten Datenbanken finden sich in [28]. Die weiteren Randbedingungen für die Berechnung waren:

- Druck: 1.01325×10^5 Pa
- Normiert auf 1 Mol
- Temperaturbereich: 1700 °C (Startpunkt) bis 20 °C (Endpunkt)

Das Ergebnis der Berechnung mit der Stahldatenbank TCFE3 ist in **Abb. 5.1** zu sehen. Beim Vergleich mit **Abb. 2.1** ist sofort ersichtlich, dass keine intermetallischen Phasen vorausgesagt werden. Die TCFE3 Datenbank eignet sich daher nicht zur Simulation.

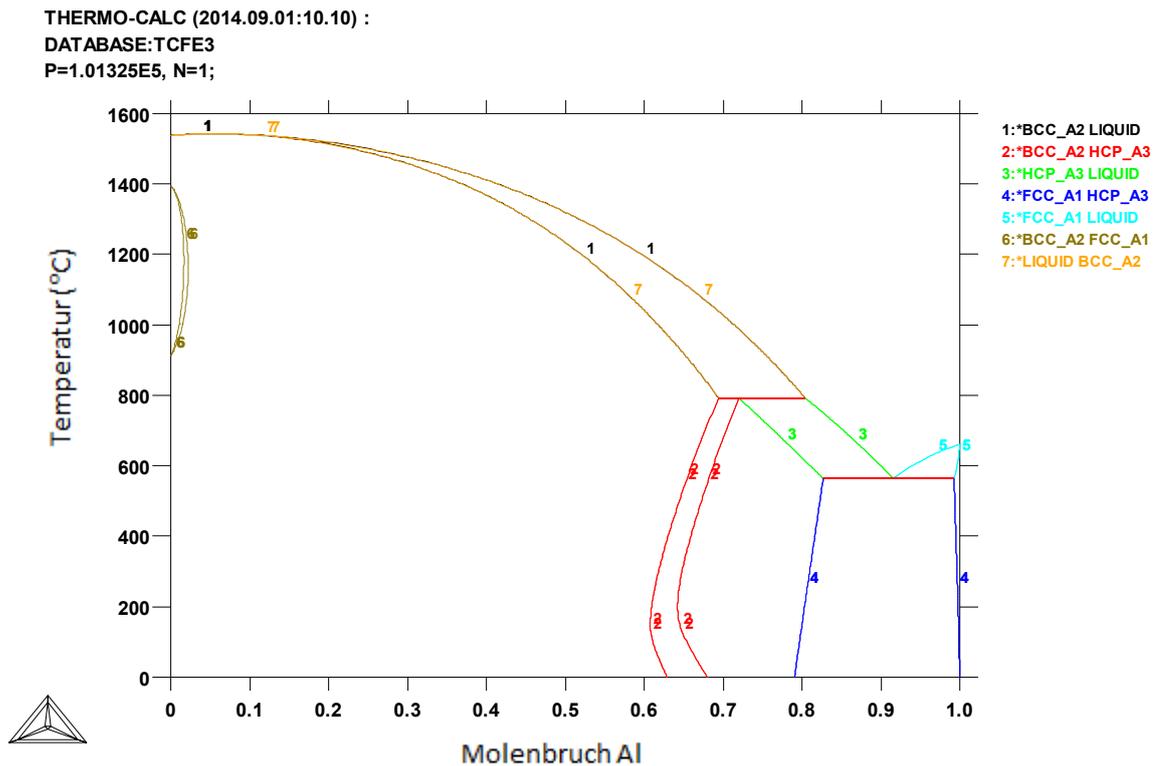


Abb. 5.1: *Thermo-Calc*®-Lösung des binären Phasendiagramms Fe-Al basierend auf der TCFE3 Datenbank zur Berechnung von Stahl und Stahlegierungen.

Die zweite Datenbank SSOL2 lieferte die besseren Ergebnisse. In **Abb. 5.2** ist die berechnete Lösung des Fe-Al-Systems wiedergegeben. Die intermetallischen Phasen bei hohen Al-Gehalten wurden gefunden, siehe **Abb. 2.1**. Allerdings wurde die Phasenfeldgrenze zwischen ungeordneten α -Mxx und geordneten α_2 -Mxx nicht gefunden. Das geordnete Fe_3Al -Phasenfeld konnte ebenso nicht berechnet werden. Es lagen auch keine Einträge zur magnetischen Transformation vor, daher konnte die Curie-Temperatur mit der SSOL2 Datenbank nicht beschrieben werden.

Da weder mit TCFE3 noch mit SSOL2 das System Fe-Al richtig berechnet werden konnte, sind *Thermo-Calc*® Simulationen auf Basis dieser Datenbanken immer mit großen Unsicherheiten verbunden. Tendenzen können zwar richtig sein, die Ergebnisse müssen allerdings kritisch betrachtet und interpretiert werden.

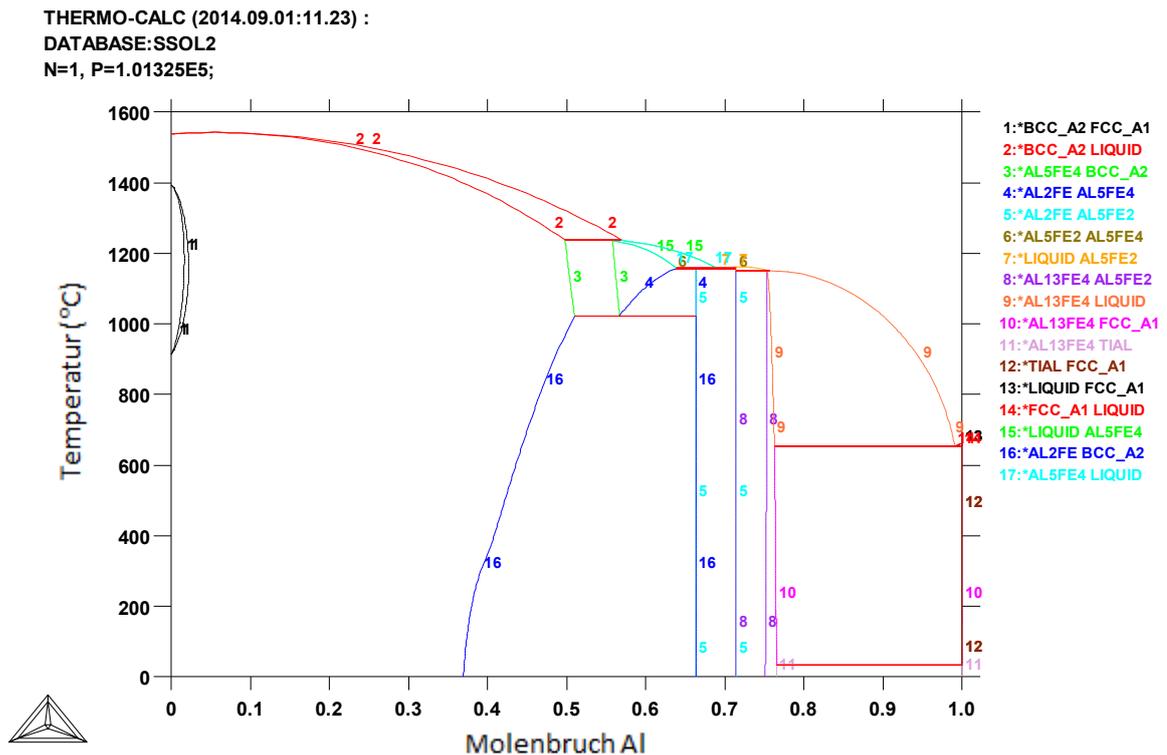


Abb. 5.2: Die berechnete *Thermo-Calc*®-Lösung für das binäre System Fe-Al mit der SSOL2 Datenbank.

5.2. Einfluss von Ta und Cr

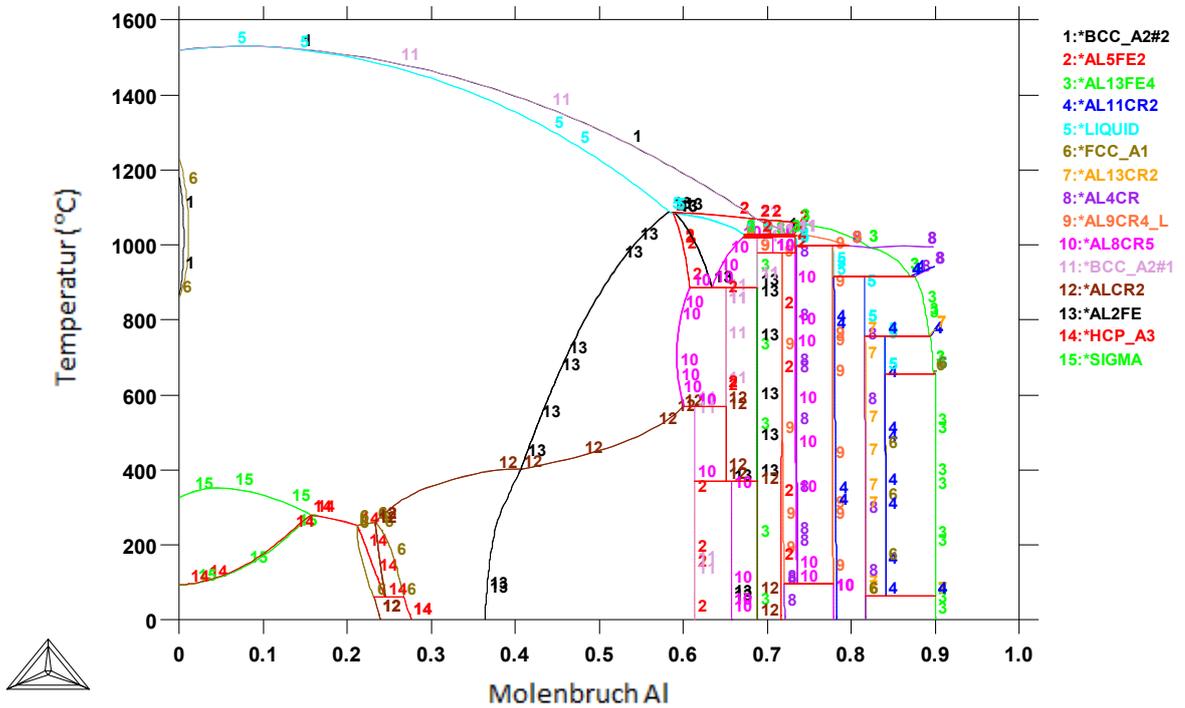
Das Element Ta stand in keiner der Datenbanken zur Verfügung. Daher war es auch nicht möglich, das ternäre Phasendiagramm von Fe-Al-Ta zu berechnen.

Das Element Cr ist zwar in der SSOL2 DB vorhanden, allerdings liegt kein Assessment für die Berechnung des ternären Systems Fe-Al-Cr vor. Es ist nur möglich, den Einfluss von Cr als quasibinären Schnitt durch das Fe-Al-Diagramm zu zeigen. Wie schon im **Abschnitt 3.1.1** erwähnt, sollte Cr die ferritische Matrix stabilisieren. Der kleine Bereich des kfz γ -Mxx und dem dazugehörigen Zweiphasengebiet sollten mit zunehmendem Cr-Gehalt kleiner werden und irgendwann zur Gänze verschwinden.

Der Einfluss des Cr-Gehaltes ist in der folgenden **Abb. 5.3** dargestellt. Bei 10 mol.% Cr (oben) ist das γ -Gebiet, sowie auch der zweiphasige Bereich, schon erheblich eingeschränkt. Ab Cr-Gehalten von 23 mol.% ist dieses Gebiet nicht mehr existent.

Die Interpretation der neu entstandenen Phasen ist allerdings schwierig, denn wie schon erwähnt liefert auch die SSOL2 Datenbank nicht völlig einwandfreie Ergebnisse. Zur weiteren Legierungsentwicklung sind diese Datenbanken daher nicht heranzuziehen.

(a) THERMO-CALC (2014.09.01:12.03) :
 DATABASE:SSOL2
 N=1., P=1.01325E5, X(CR)=0.1;



(b) THERMO-CALC (2014.09.01:11.56) :
 DATABASE:SSOL2
 N=1., P=1.01325E5, X(CR)=0.23;

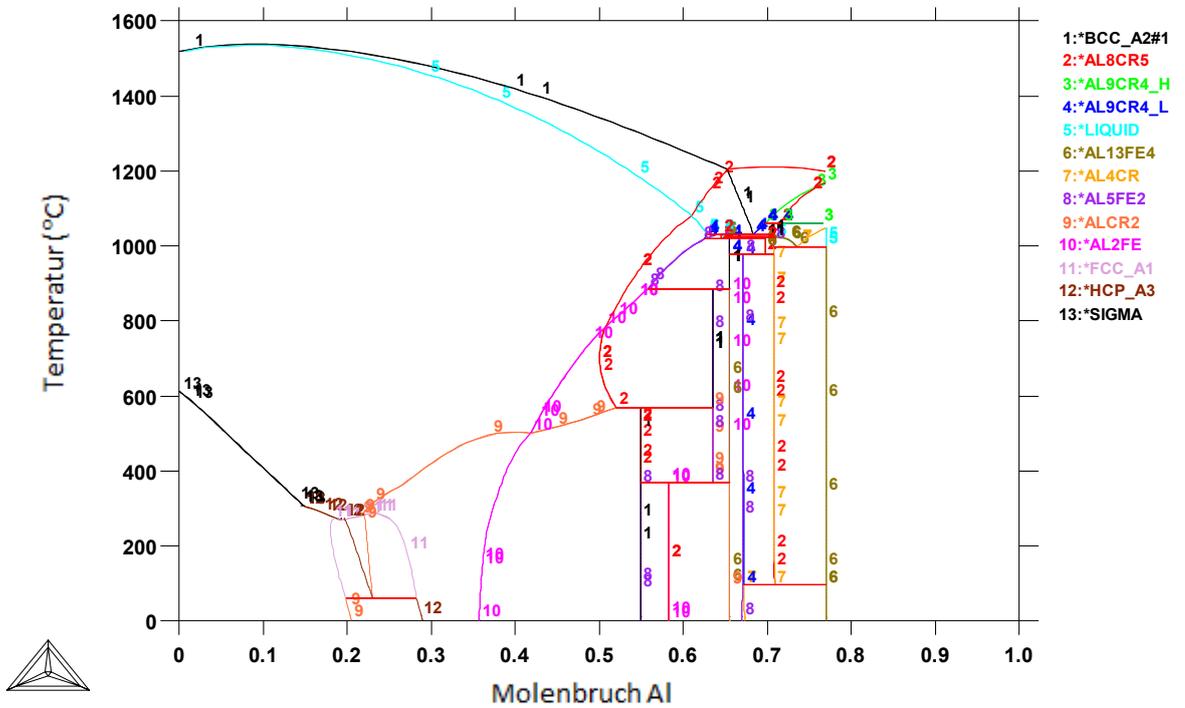


Abb. 5.3: Quasibinäre-Schnitte durch das binäre System Fe-Al; (a) mit 10 mol.% Cr und (b) mit 23 mol.% Cr.

6. Versuchslegierungen

Die *MTU Aero Engines AG* ließ bei der *Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg* am Lehrstuhl *Werkstoffkunde und Technologie für Metalle (WTM)* sechs Versuchslegierungen herstellen. Von jeder Legierungsvariante lagen für diese Arbeit zumindest zwei Proben aus unterschiedlichen Schmelzknöpfen vor. Die von der *MTU Aero Engines AG* mitgelieferte nominelle chemische Zusammensetzung ist in **Tab. 6.1** aufgelistet. Eine Information wie die Legierungselemente der Proben chemisch analysiert wurden, lag nicht vor.

Tab. 6.1: Zusammensetzung der sechs Versuchslegierungen in m.% und at.%.

Legierung	Fe	Cr	Al	Ta	Fe	Cr	Al	Ta
	(m.%)	(m.%)	(m.%)	(m.%)	(at.%)	(at.%)	(at.%)	(at.%)
Leg. 1	65	21	4	10	65	23	9	3
Leg. 2	51	18	3	28	60	23	7	10
Leg. 3	45	23	15	17	42	23	30	5
Leg. 4	37	20	12	30	40	23	27	10
Leg. 5	31	18	10	41	37	23	25	15
Leg. 6	27	16	8	49	35	23	22	20

Mit steigender Legierungsnummer steigt der Ta-Gehalt und der Fe-Gehalt sinkt. Ausnahmen von dieser Systematik stellen allerdings die Legierungen 2 und 3 dar. Hier wurde vor allem der Al-Gehalt signifikant variiert. Als generellen Trend lässt sich aufgrund der chemischen Zusammensetzung ableiten, dass bei höherem Anteil an Laves-Phase im Gefüge die Festigkeit sowie auch der zu erwartende Kriechwiderstand zunehmen. Die BDTT sollte mit steigender Legierungsnummer ebenfalls ansteigen. Der Cr-Gehalt wurde in sämtlichen Legierungssystemen konstant bei 23 at.% gehalten. Die genauen Herstellbedingungen der Versuchslegierungen (Schmelz- und Gießweise, Erstarrung und Abkühlbedingungen) sind nicht bekannt.

6.1. Metallographische Aufbereitung

Die Legierungen wurden in Form von Schmelzknöpfen abgegossen. In **Abb. 6.1** sind die verschiedenen Proben überblicksmäßig dargestellt. Die gelbe Linie dient als Trennvorgabe.

Diese Trennebene bildet die präparierte Schliffebene. Die Schmelzknopfproben wurden mit einer ATM Präzisionssäge (*Brilliant 221 Precision cutting*) durchgeschnitten.

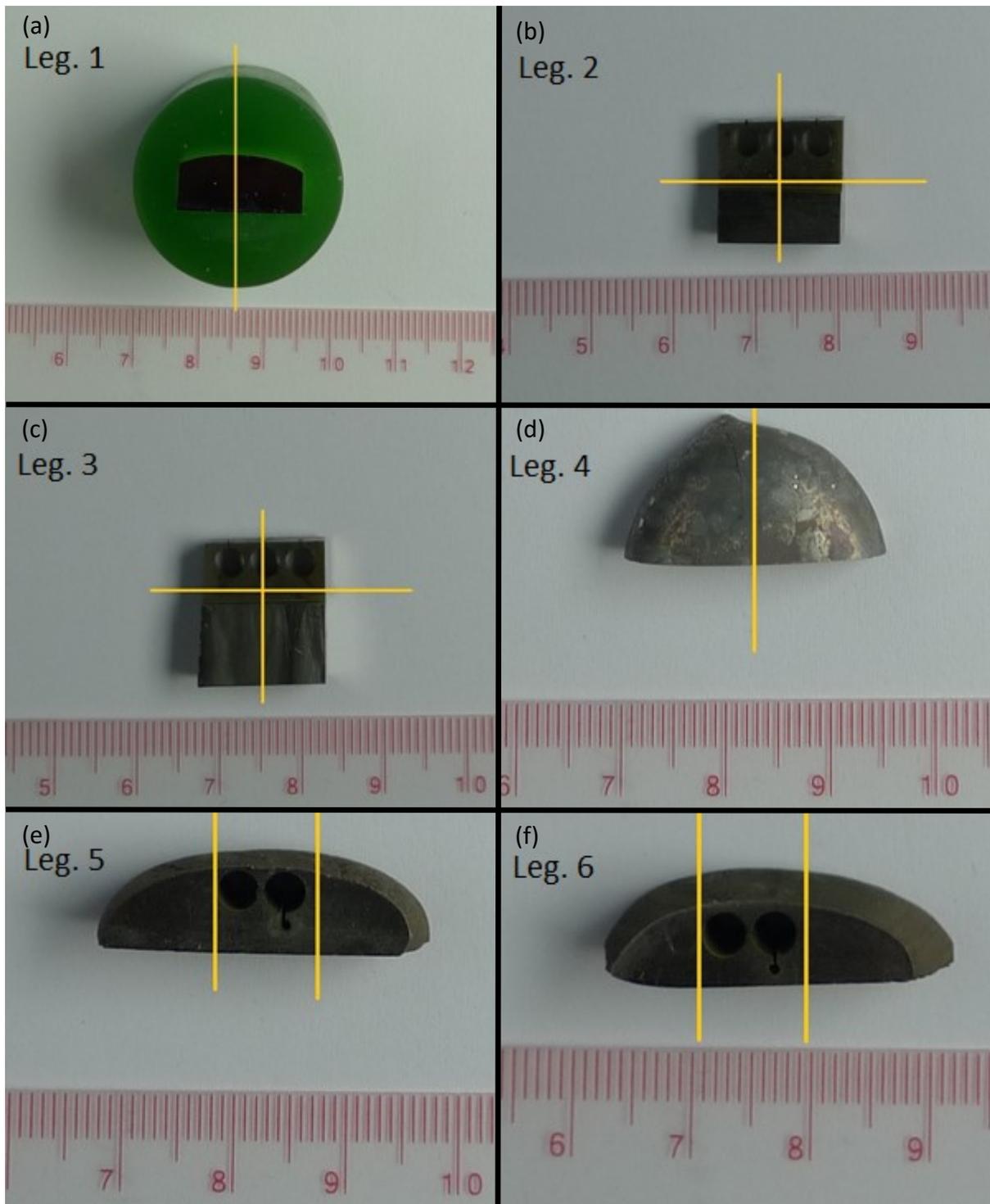


Abb. 6.1: Probenmaterial der sechs Legierungen (a) bis (f) im Überblick. Die Trennvorgabe ist als gelbe Markierung eingezeichnet. Die Trennebene ist die präparierte Schliffebene.

Aufgrund der Trennung der Proben ergaben sich zwei Probensätze, wobei einer leitend und der andere nichtleitend eingebettet wurden. Die Einbettung der Schiffe erfolgte mit einer *Struers CitoPress 20* in die Einbettmassen *PolyFast* (leitend) und *DuroFast* (nichtleitend) von *Struers*. Die metallographische Schliffpräparation wurde nach einer Standardprozedur für Cr-Stähle durchgeführt. Verwendet wurde der Apparat *Tegra Pol Schleif- und Poliersystem (2008)*. Geschliffen wurde auf SiC-Schleifpapieren mit den Körnungen 320, 500, 800, 1000 und 1200 bei einem Anpressdruck von 70 N. Am selben Automaten wurde mit Diamantsuspensionen der Körnung 6, 3 und 1 μm poliert. Die Anpresskraft bei der Politur betrug 60 N. Die Zwischen- und Endreinigung wurde mit Ethanol durchgeführt, um Verunreinigungen und Oxidation der Schliffoberfläche zu vermeiden.

6.2. REM und qualitative EDX Untersuchung

Der leitend eingebettete Probensatz wurde am Rasterelektronenmikroskop *Zeiss EVO 50* metallographisch untersucht. Als Kathode wurde eine LaB_6 -Elektronenquelle verwendet, die Beschleunigungsspannung betrug 15 kV. Im Zuge dieser Untersuchung wurde bei jeder Probe eine EDX-Analyse durchgeführt. Zur besseren Darstellung des Chemiekontrastes der Gefügebestandteile wurden die REM-Bilder im Rückstreuелеktronenkontrast (engl. back scattered electrons, BSE) aufgenommen. Dabei entsteht die Helligkeit der unterschiedlichen Phasen aufgrund der verschiedenen Ordnungszahlen. Je höher diese ist, desto heller ist die dargestellte Phase, denn die Elektronendichte nimmt mit schwerer werdenden Elementen zu. Dies bedeutet für die nachfolgenden Aufnahmen, dass die helleren Phasen Ta-reich sind und die ferritische Matrix im Vergleich dazu dunkel erscheint.

6.2.1. Legierung 1

Die **Abb. 6.2** zeigt REM-Aufnahmen im BSE-Kontrast der Legierung 1. Entsprechend der Zusammensetzung in **Tab. 6.1** bildet sich ein typisches Gussgefüge aus. Deutlich ist die dendritisch erstarrte Matrix sowie die an Ta angereicherte erstarrte Restschmelze zu erkennen. Diese Ta-reiche Phase ist lamellenförmig ausgebildet.

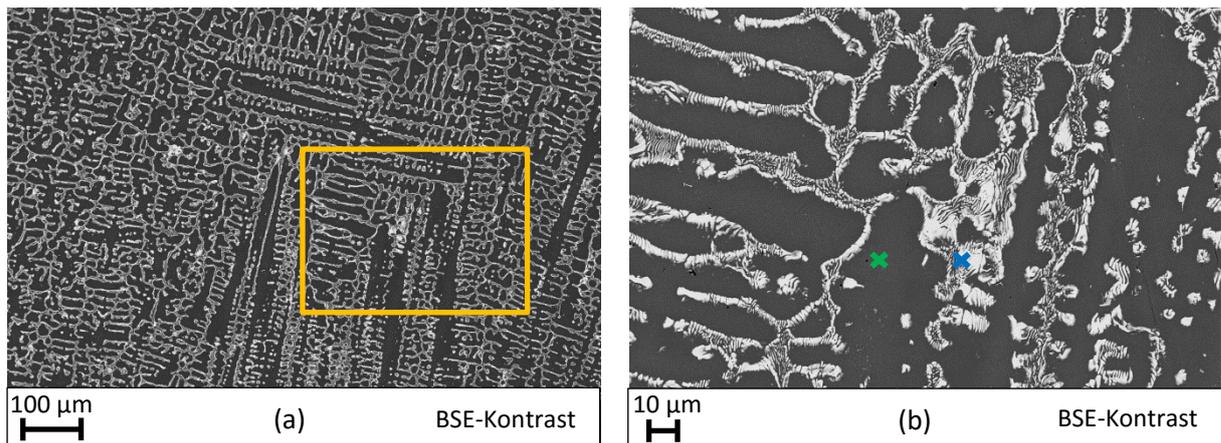


Abb. 6.2: (a): Übersichtsbild, das gelbe Rechteck zeigt den Bereich der Detailaufnahme. (b): Detailaufnahme der Legierung 1. Die Markierungen zeigen die Positionen der EDX-Messungen (Matrix (grün), Ta-reiches Eutektikum (blau)).

Sämtliche EDX-Analysen sind qualitative Aussagen. Eine quantitative chemische Auswertung der verschiedenen Phasen wurde nicht durchgeführt, da entsprechende Eichstandards nicht zur Verfügung standen. Das Spektrum zeigt die Fe-Matrix und die darin gelösten Legierungselemente Al und Cr (siehe **Abb. 6.3**). Die Löslichkeit des Ta in der ferritischen Matrix ist stark begrenzt (siehe **Abschnitt 4.1**). Entsprechend niedrig ist der Intensität des Ta-Peaks.

Die Auswertung der EDX Analyse der helleren Phase zeigt den deutlich höheren Ta-Gehalt (siehe **Abb. 6.4**). Bei dieser Phase sind typische Anzeichen für ein Eutektikum, wie z.B. die lamellenförmige Ausbildung der erstarrten Restschmelze, zu erkennen.

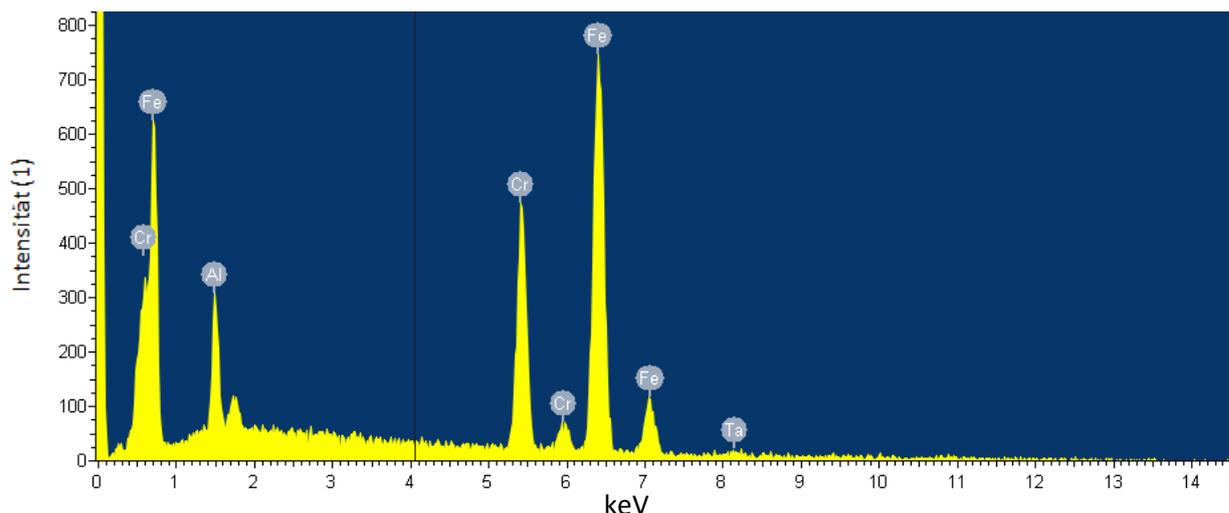


Abb. 6.3: Das EDX-Spektrum des ferritischen Grundwerkstoffs (Legierung 1).

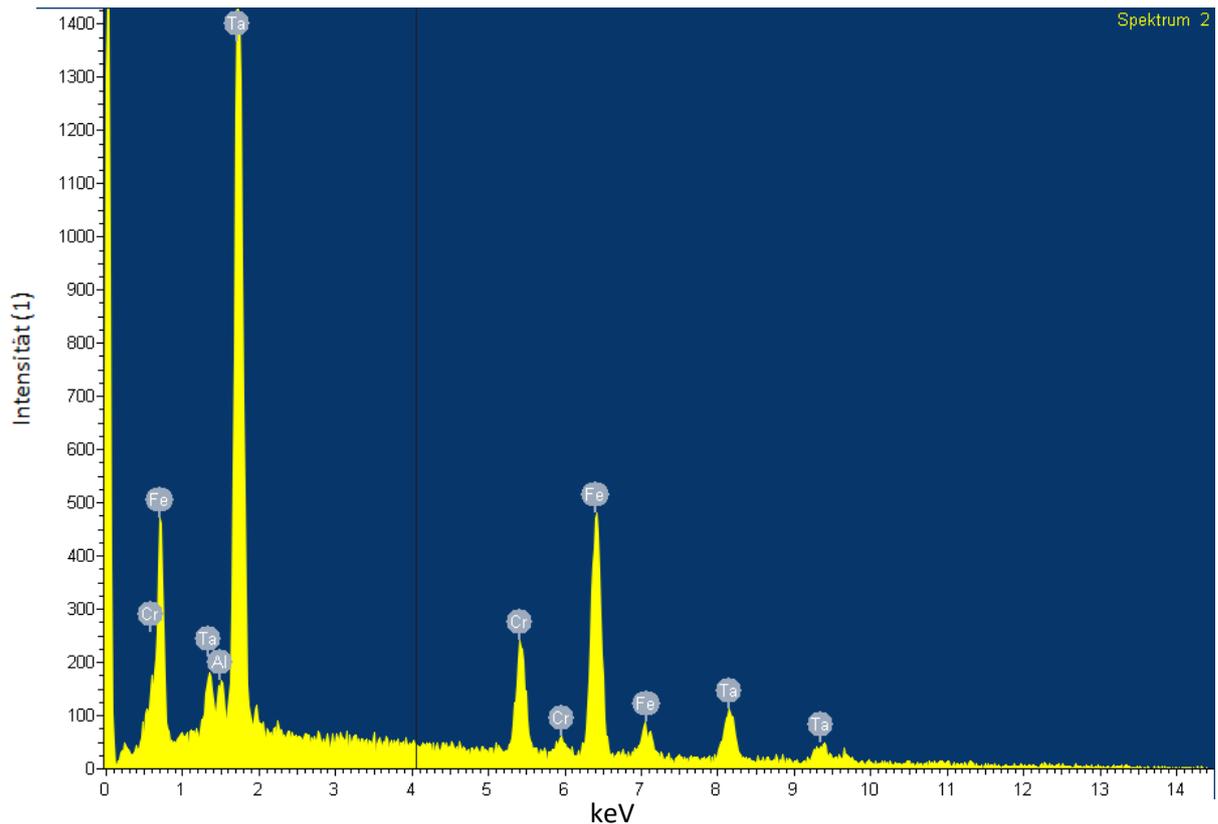


Abb. 6.4: Qualitatives EDX-Spektrum der hellen lamellenförmigen Phase, worin Ta angereichert ist (Legierung 1).

6.2.2. Legierung 2

Bei Legierung 2 stellt sich ein anderes Gussgefüge ein. Gemäß der Zusammensetzung wäre ein ähnliches Gefüge wie bei der ersten Legierung zu erwarten. Primär erstarrt hier die Ta-reiche Phase in dendritischer Form, dazwischen liegt nun die erstarrte Restschmelze. Diese besteht aus der ferritischen Matrix, dazwischen liegen feine globulare Teilchen der Ta-reichen Phase. Auffällig sind vor allem noch hellere polygonale Körner (siehe **Abb. 6.5**), wobei es sich um nicht aufgelöste Ta-Teilchen handeln könnte. Wie und in welcher Form das Legierungselement Ta (reines Ta oder Masterlegierung) bei der Herstellung eingebracht wurde ist nicht bekannt.

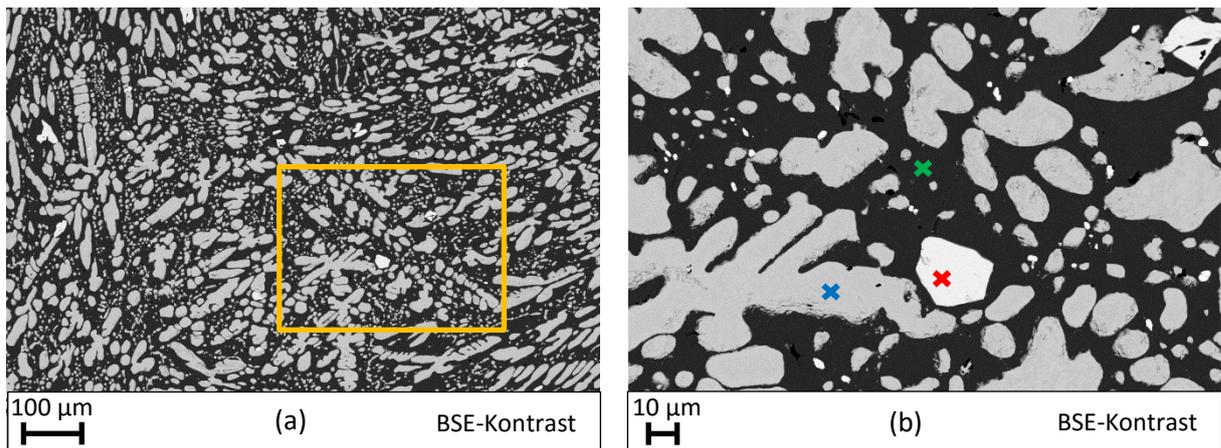


Abb. 6.5: (a): Übersichtsaufnahme der Legierung 2. Das gelbe Rechteck zeigt den Bereich der Detailaufnahme. (b): Die Detailaufnahme der zweiten Legierung. Die Markierungen zeigen die Positionen der EDX-Messungen (Matrix (grün), Ta-reiche Phase (blau), mögliches Ta-Teilchen (rot)).

Die EDX-Analyse des vermuteten Ta-Teilchens ist in **Abb. 6.6** dargestellt. Tantal wird noch stärker detektiert als bei den primären Dendriten. Diese Teilchen wurden beim Schmelzen möglicherweise nicht vollständig ausgelöst und liegen als Reste im Gefüge vor.

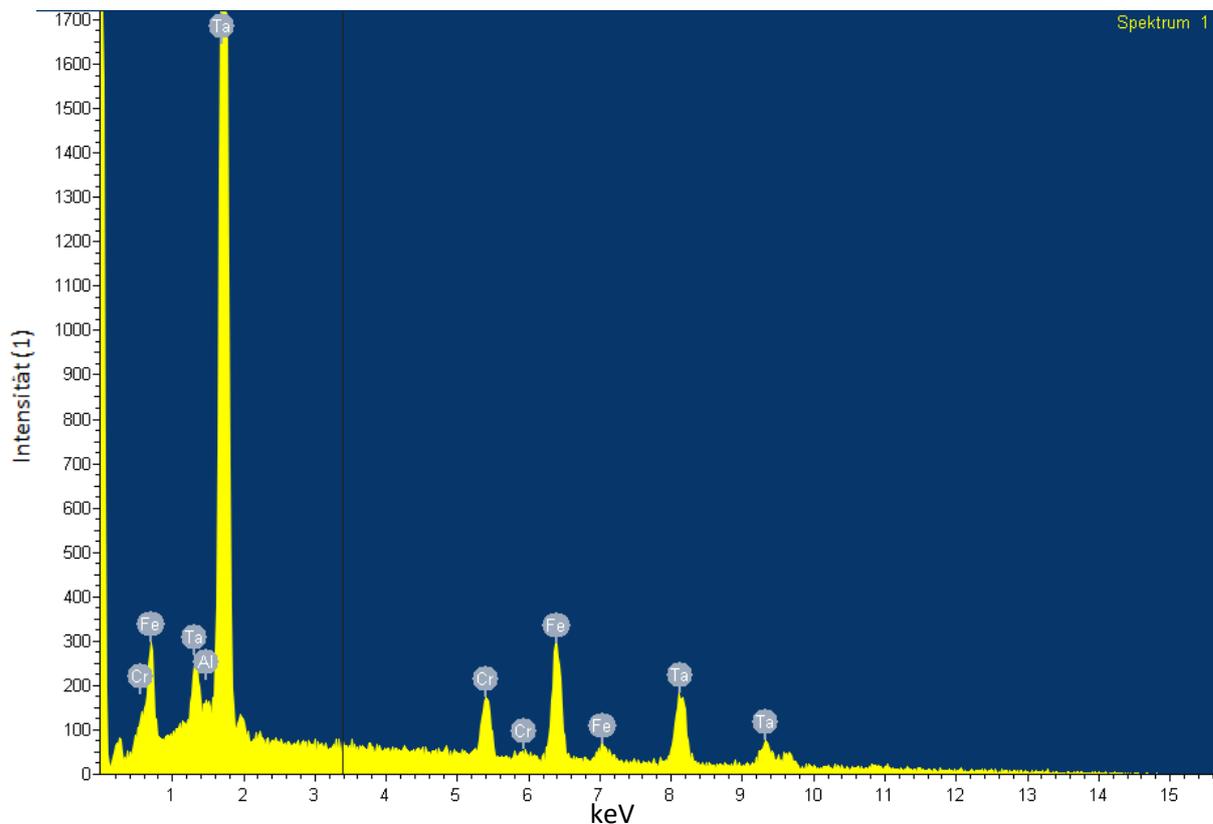


Abb. 6.6: EDX-Analyse des vermuteten Ta-Teilchens mit Spuren von anderen Elementen (Legierung 2).

Da sich die qualitativen EDX-Messungen des Matrixgefüges aller Legierungen, als auch jene der Ta-reichen Phase kaum unterscheiden, sind in dieser Arbeit die EDX-Spektren exemplarisch für die Legierung 1 und die Legierung 2 angeführt.

6.2.3. Legierung 3

Bei Legierung 3 zeigt sich ein wieder ein anderes Gussgefüge mit fein verteilten, sphärischen Ta-reichen Ausscheidungen in einer Fe-reichen Matrix. Zusätzlich weist das Gefüge größere Ta-reiche Phasenbestandteile, welche mit Verarmungszonen umgeben sind. Es finden sich wiederum mögliche nicht aufgelöste Ta-Teilchen. Die Ergebnisse der EDX-Messungen der Matrix (grüne Markierung), der Ta-reiche Phase (blaue Markierung) und der vermuteten Ta-Teilchen (rote Markierung) ähneln jenen Spektren der Legierung 1 und der Legierung 2. Die Positionen der EDX-Messungen sind in **Abb. 6.7** markiert.

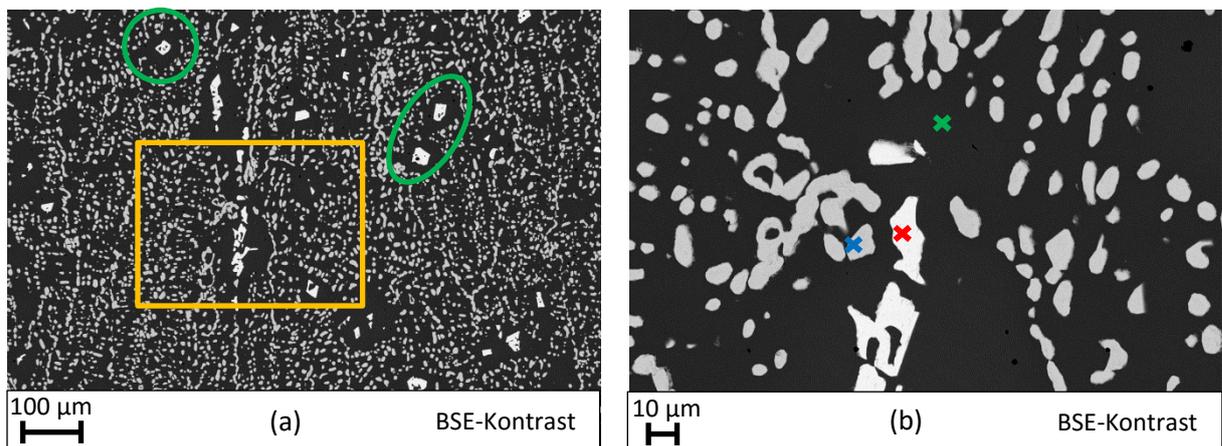


Abb. 6.7: (a): Legierung 3 als Überblicksaufnahme. Gelbe Markierung zeigt den Bereich der Detailaufnahme. Verarmungszonen sind durch die kreisförmigen Markierungen gekennzeichnet. (b): Detailaufnahme und die Messposition der EDX-Analyse.

In Legierung 3 sind die Verarmungszonen vor allem an und in der Nähe der nicht aufgelösten eckigen Ta-reichen Teilchen. In **Abb. 6.8** sind beispielhaft solche Verunreinigungen zu sehen. Die EDX-Analyse dieser Verunreinigungen zeigt, dass es sich dabei um Oxide handelt. Diese sind womöglich bei der Herstellung mit eingebracht worden.

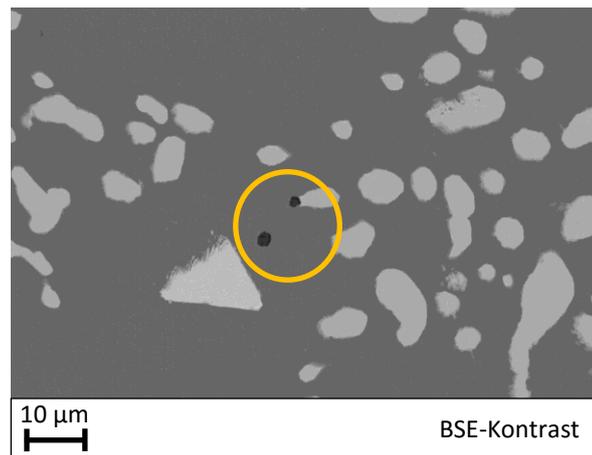


Abb. 6.8: Verunreinigungen an und in der Nähe von polygonalen Ta-reichen Teilchen (gelbe kreisförmige Markierung).

6.2.4. Legierung 4

Legierung 4 (siehe **Abb. 6.9**) zeigt ein Gefüge, welches ähnlich zu Legierung 1 ist (siehe **Abb. 6.2**) Es besteht aus einer dunklen, dendritisch erstarrten Matrix mit lamellenförmig ausgebildetem Eutektikum, was ein überraschender Befund war. Legierung 4 hat einen sehr hohen Ta- und Al-Gehalt (siehe **Tab. 6.1**), daher war kein Eutektikum zu erwarten. Möglicherweise wurde die Probe vom Hersteller verwechselt oder falsch gekennzeichnet

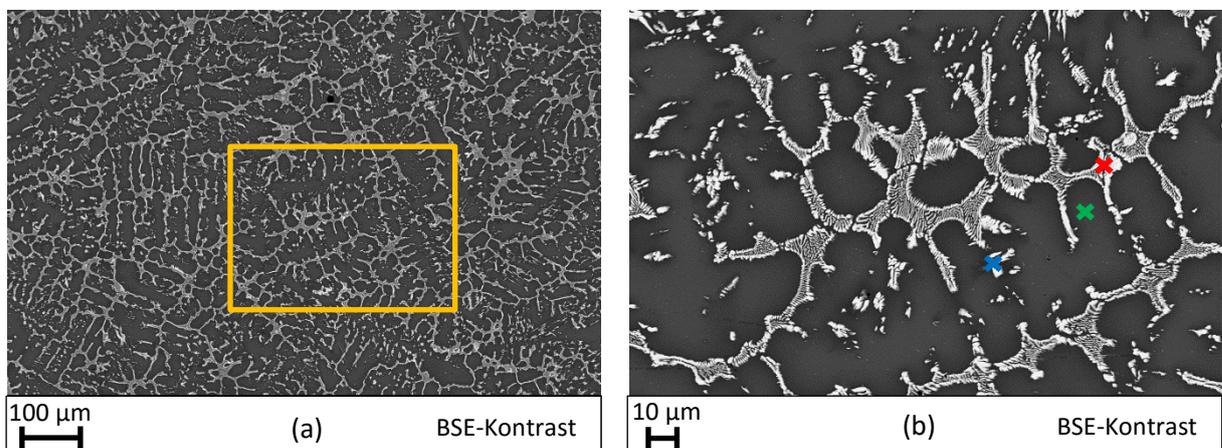


Abb. 6.9: (a): REM Aufnahmen der Legierung 4. (b): Die EDX-Messpositionen (grün (Matrix), blau (Ta-reiche Phase), rot (Eutektikum)).

Zur Absicherung des Ergebnisses wurde aus dem noch vorhandenen Probenmaterial der Legierung 4 (anderer Schmelzknopf) ein weiterer Schliff hergestellt. Die nominelle chemische Zusammensetzung ist dieselbe. Die nachfolgende **Abb. 6.10** spricht auch dafür, dass es bei Legierung 4 zu einer falschen Probenkennzeichnung oder Verwechslung gekommen ist. Das

Gefüge der Wiederholungsprobe von Legierungen 4 besteht, wie erwartet, aus einer ferritischen Matrix und einer hellen Ta-reiche Phase.

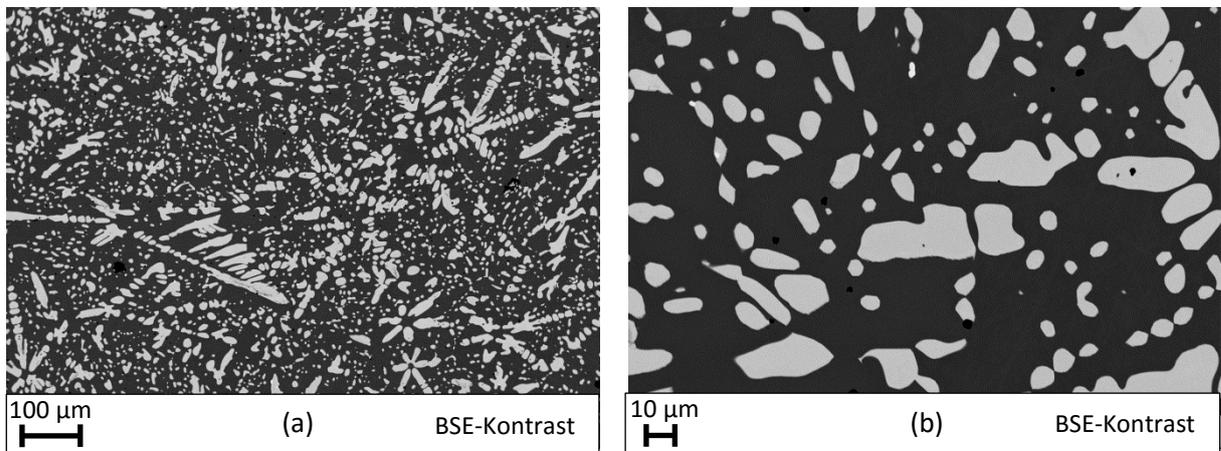


Abb. 6.10: (a): Zweitprobe der Legierung 4 im Überblick. Das gelbe Rechteck markiert den Bereich für die Detailaufnahme. (b): Höhere Vergrößerung der Zweitprobe.

6.2.5. Legierung 5 und Legierung 6

Mit steigender Legierungsnummer nimmt der Ta-Gehalt zu bzw. der Fe-Gehalt ab. Daher ist der Anteil der Ta-reichen Phasen deutlich höher als im Vergleich zu den Legierungen zuvor. Dies zeigt sich auch in den REM-Aufnahmen der Legierungen 5 und 6 (siehe **Abb. 6.11** und **Abb. 6.12**). Die Sprödigkeit nimmt ebenfalls zu, es zeigen sich zahlreiche Ausbrüche während der Probenpräparation.

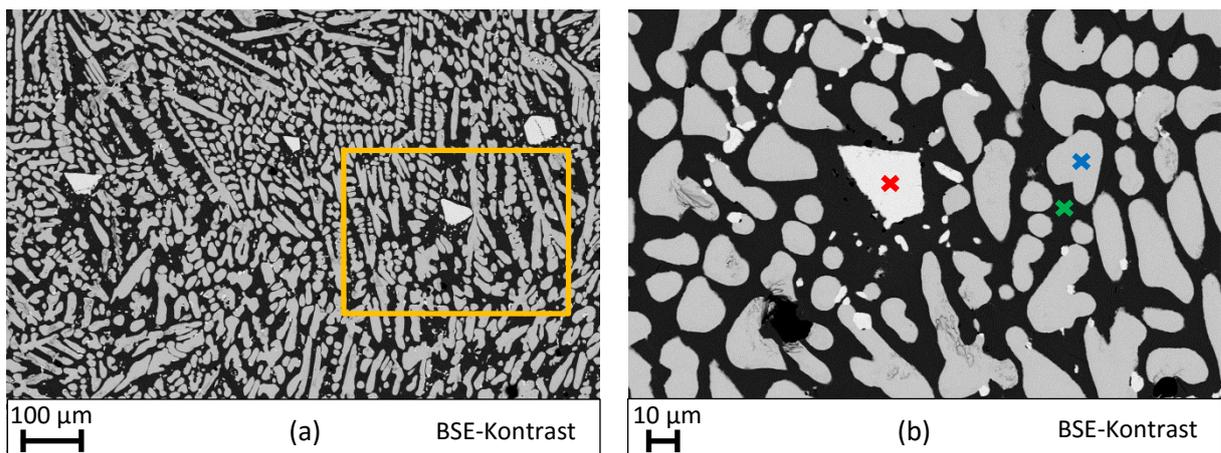


Abb. 6.11: (a): REM-Aufnahmen der Legierung 5 im Überblick. (b): Detaillierte Aufnahme und Position der EDX-Messungen.

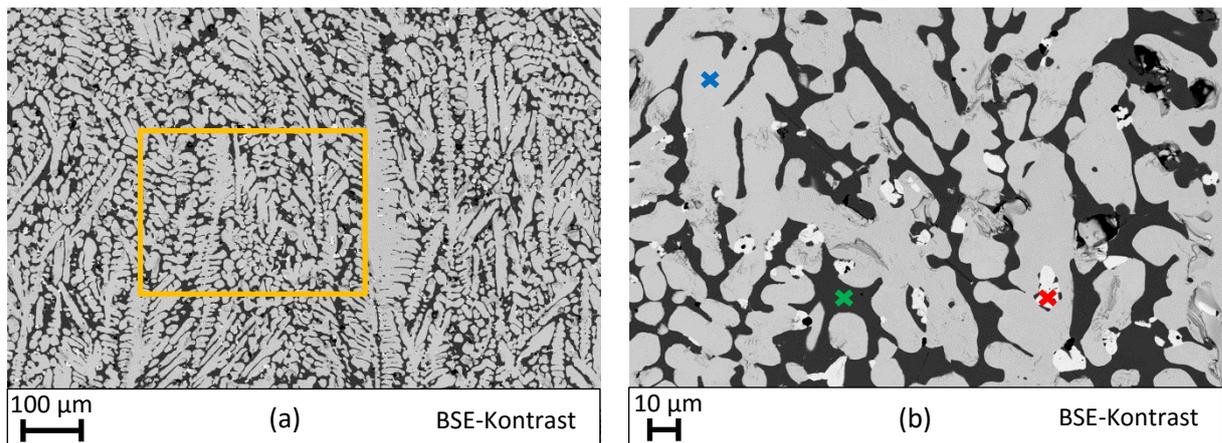


Abb. 6.12: (a): REM-Aufnahmen der Legierung 6 im Überblick. (b): Details der Legierung 6 und Lage der EDX-Messpunkte.

Bei der letzten Legierung wurden nicht nur Ausbrüche, sondern auch Oxideinschlüsse gefunden. Diese liegen, wie schon bei Legierung 3, in der Nähe der eckigen Ta-reichen Gefügebestandteile.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass mit steigendem Ta-Gehalt der Volumenanteil der Ta-reiche Phase und auch die Sprödigkeit zunehmen. Poren, Lunker und Risse nehmen ebenfalls zu, wobei Rissnetzwerke zum Teil schon makroskopisch erkennbar sind. Da die Matrix über eine stark begrenzte Löslichkeit für Ta verfügt, liegen Ta-reiche Phasen im Grundgefüge vor. In diesen sind auch andere Elemente in Spuren vorhanden. In der näheren Umgebung dieser Teilchen finden sich vermehrt Verunreinigungen. Bei welchem Schritt des Herstellungsprozesses diese eingebracht wurden, ist nicht bekannt. Neben dem Ta- und Fe-Gehalt wurde auch die Menge an Al in den Legierungen variiert. Damit kann keine Aussage über die Wirkungsweise eines einzelnen Elements, im Speziellen Ta, getroffen werden. Es ist daher zu empfehlen, auch den Gehalt von Al zu fixieren, um den Einfluss des Elements Ta auf das System Fe-Al genauer studieren zu können.

6.3. Härtemessung nach Vickers

Nach der REM-Untersuchung wurde an den sechs leitend eingebetteten Legierungen eine Gefügehärtemessung nach Vickers, mit 10 kg Belastung und 15 s Haltezeit, durchgeführt. Zum Einsatz kam eine *Zwick 3212 Härteprüfmaschine*. Der Mittelwert sowie die Standardabweichung wurden aus je 5 eingebrachten Härteeindrücken berechnet (siehe **Tab. 6.2**).

Tab. 6.2: Ergebnisse der Härtemessungen HV10 für alle Versuchslegierungen. Bei Legierung 4 wurde die Zweitprobe verwendet, diese wird mit der Bezeichnung Leg. 4_2 geführt.

Legierung	Mess. 1	Mess. 2	Mess. 3	Mess. 4	Mess. 5	Mittelwert	Standard- abweichung
Leg. 1	281	295	293	289	285	289	5
Leg. 2	350	340	330	343	347	342	7
Leg. 3	474	483	478	478	468	476	5
Leg. 4_2	512	479	495	479	500	493	13
Leg. 5	617	586	607	576	589	595	15
Leg. 6	617	640	648	611	625	628	14

Die Mittelwerte der Härtewerte zeigen, dass mit steigendem Laves-Phasenanteil die Härte zunimmt. In **Abb. 6.13** sind als Beispiel die Härteeindrücke der Legierung 2 und der Legierung 4 dargestellt. Die Aufnahmen wurden im SE-Modus und einer etwas geringeren Kathodenspannung (10 kV) erstellt. Die Abbildungen zeigen einen homogen erfassten Bereich der Gefüge, d.h. keine Phase wurde bevorzugt gemessen.

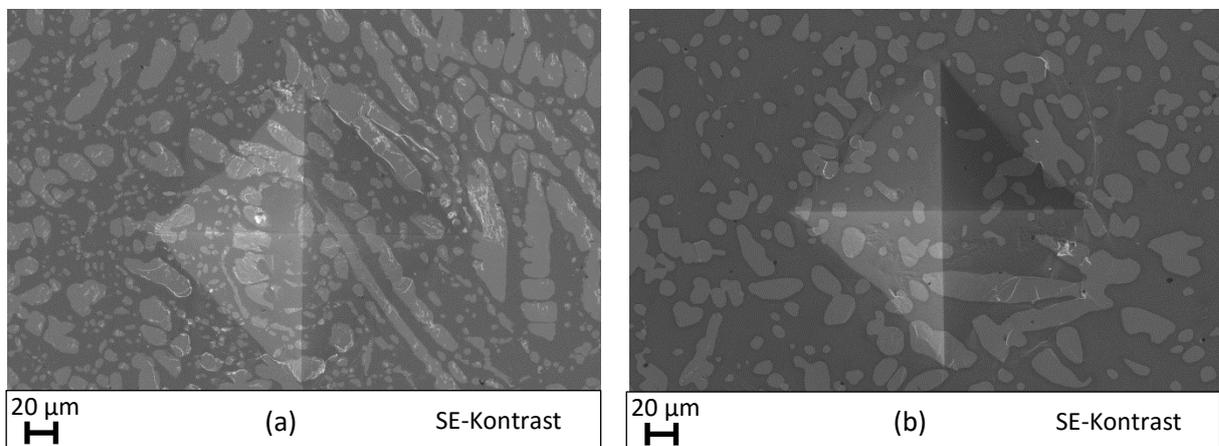


Abb. 6.13: (a): Härteeindruck der Legierung 2. (b): Härteeindruck der Legierung 4.

Da auch der Al-Gehalt stark variiert wurde, erkennt man in **Abb. 6.14** dass die Legierung 2 und die Legierung 3 von einem stetig ansteigenden Härteverlauf abweichen. Aufgetragen wurde die Härte über den Ta-Gehalt. Bei den Legierungen 2 und 3 unterscheiden sich die Al-Gehalte stark, wobei dieser bei der Probe 3 deutlich höher liegt (vergleiche **Tab. 6.1**). Da auch Al Laves-Phasen bildet (z.B. $TaAl_2$), muss der Laves-Phasenanteil im Vergleich zur Legierung 2 ansteigen, was auch die Härtemessung indirekt zeigt. Der Einfluss von Al zeigt

sich vor allem bei der Legierung 3. Diese hat den höchsten Al-Gehalt (30 at.%), aber einen sehr geringen Ta-Gehalt (5 at.%). Die Legierungen 2 und 4 beinhalten beide 10 at.% Ta, nur der Al-Gehalt unterscheidet sich signifikant. Legierung 4 hat den höheren Al-Gehalt und ist damit härter als Legierung 2. In **Abb. 6.14** ist der Einfluss von Al als Laves-Phasenbildners gut zu erkennen: je mehr Laves-Phase im Gefüge vorhanden ist, umso härter ist die Legierung. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass die Menge an Ta zur Bildung der Laves-Phase reduziert werden kann, wenn stattdessen Al verwendet wird. Der Vorteil liegt in der Ersparnis an Gewicht, da die Dichte von Al bei 2.7 g/cm^3 und die von Ta bei 16.67 g/cm^3 liegt. Allerdings ist zu beachten, dass ein höherer Al-Gehalt die Gefügestruktur von ungeordnet (A2) zu geordnet (B2 oder $\text{D0}_3/\text{L2}_1$) verschieben kann.

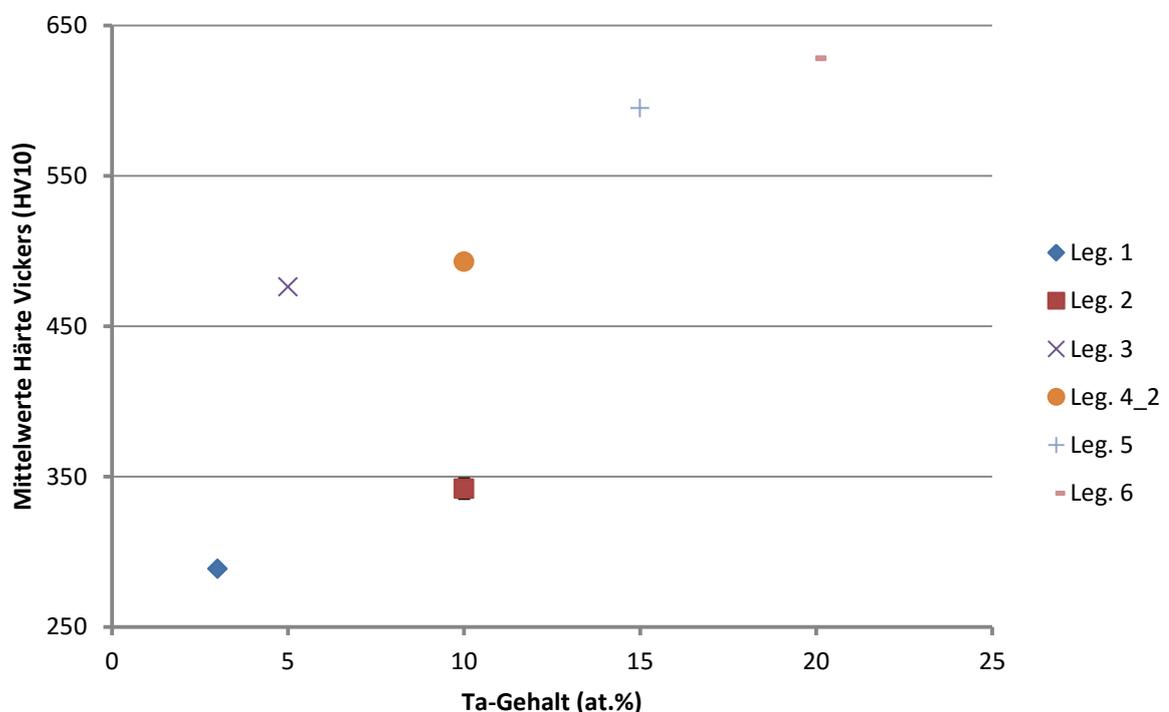


Abb. 6.14: Härteverlauf über dem Ta-Gehalt für die verschiedenen Versuchslegierungen.

6.4. XRD-Untersuchungen

Der zweite Probensatz (nichtleitend eingebettet) wurde ausgebettet und zur XRD-Untersuchung an einem *Bruker-AXS D8 Advance* Diffraktometer herangezogen. Für diese Messung wurde CuK_α -Strahlung verwendet. Quelle und Detektor standen in einer *Bragg-Brentano-Anordnung* gegenüber. Die Beschleunigungsspannung betrug 40 kV, der Kathodenstrom lag bei 40 mA. Es wurde über einen Winkelbereich von 5° bis 150° gemessen. Die Gefüge aller Proben lagen im Gusszustand vor, d.h. große Körner und eine Gusstextur

waren vorhanden. Qualitativ wurden die Versuchslegierungen mit dem XRD untersucht. Exemplarisch dazu ist in **Abb. 6.15** der Versuch einer *Rietveld-Analyse* anhand der Legierung 3 dargestellt. Da die dritte Versuchslegierung den höchsten Al-Gehalt aufweist, war eine mögliche Unterscheidung von geordneter und ungeordneter FeAl-Matrix von besonderem Interesse. Aufgetragen ist die Intensität über den 2θ -Winkel, ab einem Winkel von 120° waren keine weiteren Peaks beobachtbar und das Spektrum wurde an dieser Stelle abgeschnitten. Der Gesamtfit (rote Kurve) passt nicht sehr gut zur XRD-Messung (blaue Kurve). Damit war es nicht möglich, die Phasenanteile der Laves-Phase bzw. der Matrix im Gefüge quantitativ zu bestimmen. Eine geordnete Überstruktur konnte mit dieser XRD-Messung nicht bestätigt, aber auch nicht widerlegt werden.

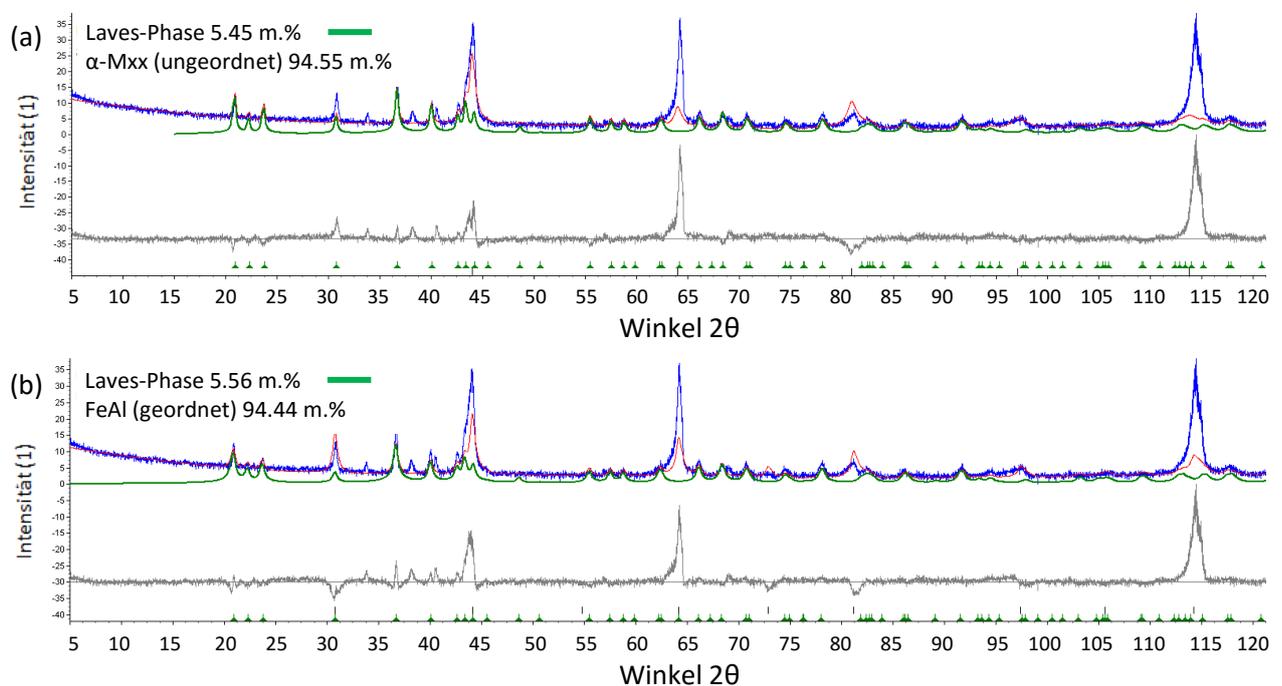


Abb. 6.15: *Rietveld-Analyse* der Legierung 3 zur Bestimmung der Phasenanteile. Die XRD-Messung ist die blaue Messkurve, der Gesamtfit ist rot und der Fit der Laves-Phase ist grün dargestellt. (a): Auswertung des ungeordneten α -Mxx und der Laves-Phase. (b): Auswertung der geordneten FeAl-Matrix und der Laves-Phase.

Es fanden sich in der Literatur kaum veröffentlichte Daten zu XRD-Messungen für diese Legierungssysteme. Daher ist eine ausgedehnte Grundlagenstudie an pulverförmigen Proben zu empfehlen. Probleme, welche mit dem Gussgefüge einhergehen (Textur und große Körner), können dabei vermieden werden.

Zur qualitativen Überprüfung welche Phasen tatsächlich im Gefüge vorliegen, wurde die Software *EVA* [30] verwendet. Diese greift auf verschiedene Onlinedatenbanken zurück, welche die Basis zur Identifizierung der gesuchten Reinelemente und deren Verbindungen

bildet. In **Abb. 6.16** sind die Diffraktogramme aller Legierungen zusammengefasst. Entlang der Ordinate ist qualitativ die Intensität, auf der Abszisse der Winkel 2θ aufgetragen. Der Hauptpeak liegt bei ca. 44° , die sternförmigen Markierungen zeigen die passenden Hauptpositionen der Strukturen A2, B2 und DO_3 . Die dreieckigen Markierungen zeigen passenden Positionen der Laves-Phasen ($TaFe_2$ und $TaAl_2$). Der Versuch einer genaueren Charakterisierung der Laves-Phasen ist in den **Abb. 6.17** und **Abb. 6.18** ersichtlich. Im Winkelbereich kleiner 10° bzw. größer 130° sind keine Peaks aufgetreten. Das Diffraktogramm wurde daher dort abgeschnitten.

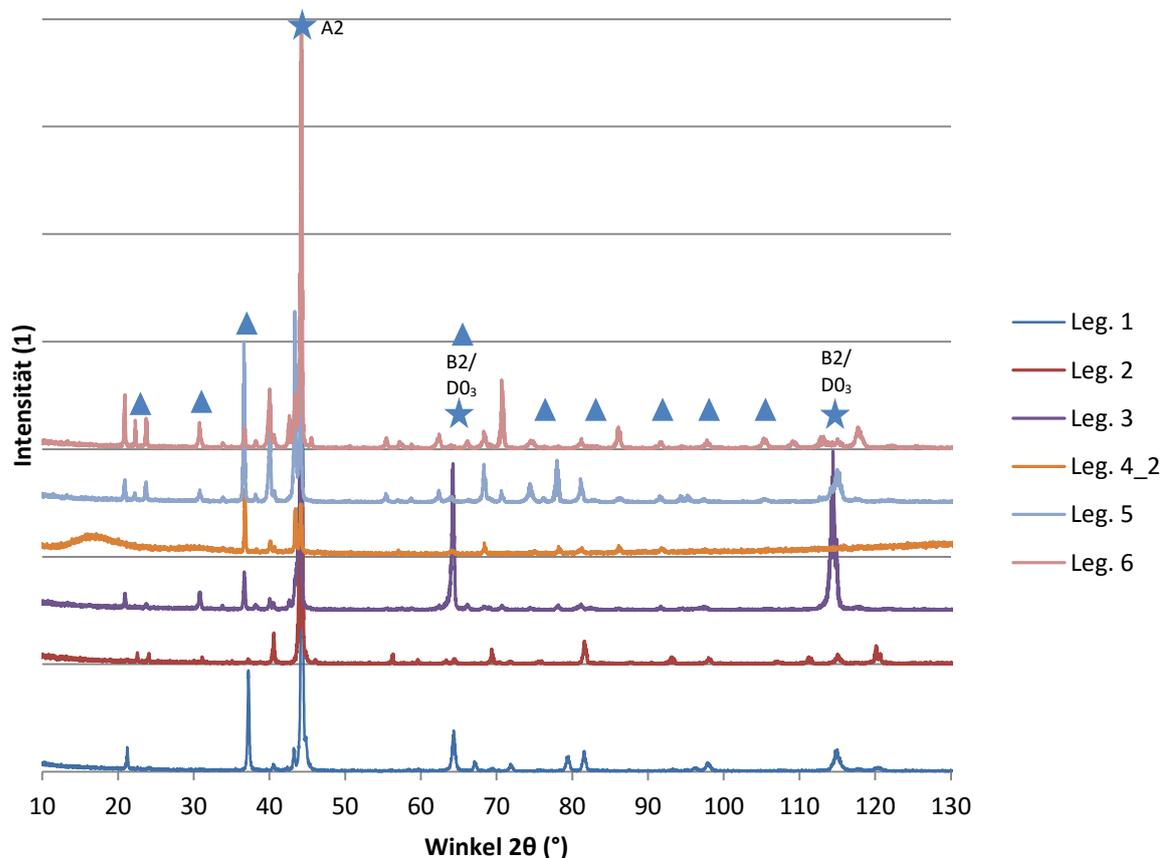


Abb. 6.16: Qualitative Darstellung der übereinandergelegten Diffraktogramme der 6 Versuchslegierungen. Die sternförmige Markierung zeigt die passenden Peaks zu den Strukturen A2, B2 bzw. DO_3 . Die dreieckigen Markierungen zeigen die passenden Positionen der Laves-Phasen $TaFe_2$ und $TaAl_2$.

Die XRD-Messergebnisse der Wiederholungsprobe von Legierung 4 lieferten keine auswertbaren Daten. Die Probe war sehr klein (wenige mm^2) und offenbar schlecht im Röntgenstrahl des XRD ausgerichtet. Erkennbar ist dies aufgrund des starken Rauschens des Hintergrunds (Probenhalterung) und der kleinen Peaks.

Die Zuordnungen der Peaks zur Laves-Phase ist exemplarisch für Legierung 1 in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf eine

Gesamtabbildung mit sämtlichen Reinelementen und Verbindungen verzichtet. Die **Abb. 6.17** zeigt den Versuch die Laves-Phase TaFe_2 zu charakterisieren, wobei eine große Anzahl an möglichen Peaks (rote Markierungen) vorhanden ist. Eine klare Zuordnung ist daher nicht möglich.

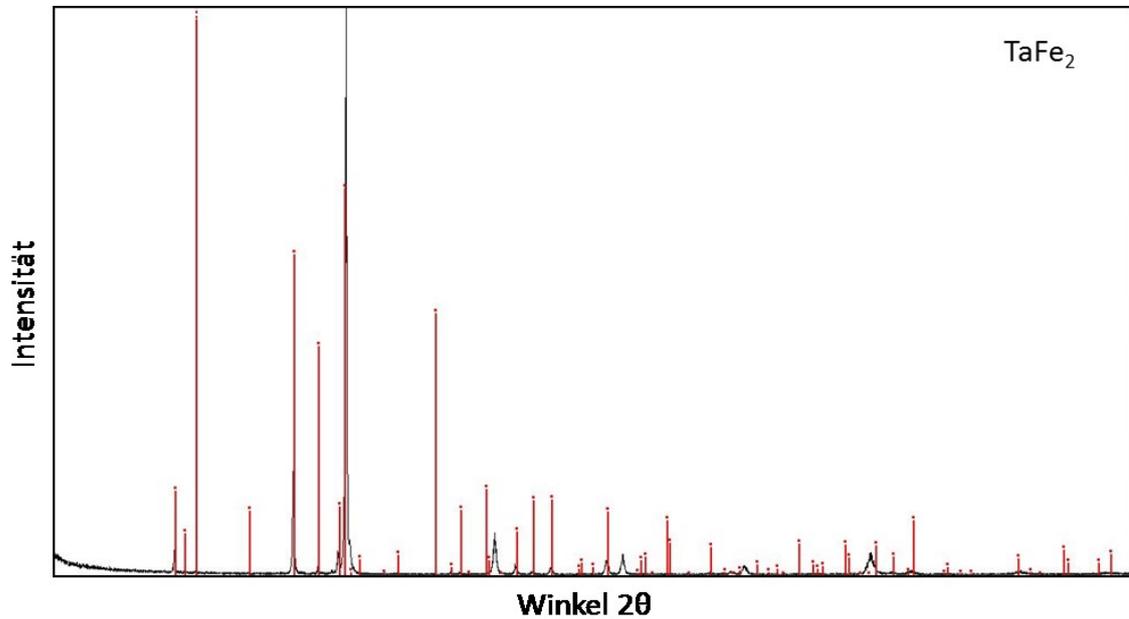


Abb. 6.17: Bekannte Peak-Positionen (rote Markierungen) für die Laves-Phase TaFe_2 , gezeigt an Legierung 1.

Da auch Al mit Ta eine Laves-Phase bildet (TaAl_2), wurde auch nach dieser Verbindung gesucht. Die möglichen Peak-Positionen dieser Laves-Phase sind in **Abb. 6.18** wiederum als rote strichförmige Markierung abgebildet. Die produzierten Daten waren für eine genaue Strukturanalyse und eine quantitative Erfassung der Phasenanteile unzureichend, da auch die Matrix der Legierung die Messung beeinflusst und den gemessenen Winkel 2θ verschiebt. Dennoch wird der Hauptpeak in **Abb. 6.17** besser erkannt und daher kann vermutet werden, dass die Laves-Phase TaFe_2 in dieser Versuchslegierung stabilisiert wurde.

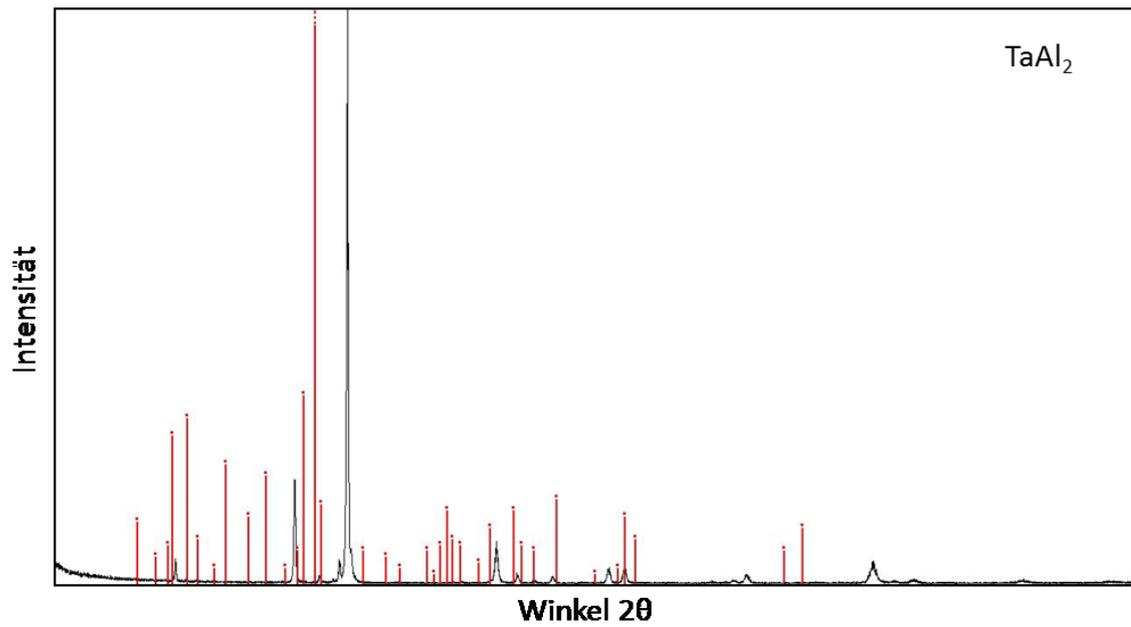


Abb. 6.18: Bekannte Peak-Positionen (rote Markierungen) für die Laves-Phase TaAl_2 , gezeigt an Legierung 1.

7. Schlussfolgerungen und Diskussion

Zur Steigerung der Festigkeit und Kriechbeständigkeit einer ferritischen Matrix bietet eine inkohärente Ausscheidungshärtung, im Speziellen die Bildung von Laves-Phase, einen möglichen Ansatz. Allerdings ist die Verfestigung der Matrix mit Laves-Phasen ab Temperaturen von ca. 600 °C unzureichend. Die thermische Stabilität ist hier nicht gegeben, denn die Festigkeit und die Kriechbeständigkeit sinken signifikant. Eine weitere Problematik ist der Anstieg der BDTT mit steigendem Laves-Phasenanteil. Einige Legierungssysteme erreichen ihre Hochlage erst ab Temperaturen von über 900 °C. Laves-Phasen sind sehr spröde, daher ist die Umformbarkeit mit Schwierigkeiten verbunden.

Die untersuchten Versuchslegierungen wurden mit steigendem Ta- bzw. Al-Gehalt härter, der Laves-Phasenanteil nahm zu. Das zeigen nicht nur die REM-Aufnahmen, sondern schon die Schliﬀpräparation, Ausbrüche traten vor allem bei hoch Ta-haltigen Proben auf. Eine systematische Untersuchung der Wirkungsweise eines einzelnen Laves-Phasen bildenden Elementes war nur bedingt möglich, da im Legierungssystem Fe-Al-Cr-Ta neben dem Ta-Gehalt auch der Al-Gehalt stark variiert wurde. Bei den Legierungen mit den höchsten Al-Gehalten zeigte sich der positive Einfluss des Elements Al. Dieses, im Vergleich zu Fe, sehr leichte Element steigert die Härte als Laves-Phase Verbindung ($TaAl_2$) ebenso stark wie im Vergleich dazu die Laves-Phase, welche durch Fe gebildet wird ($TaFe_2$). Dies konnte bei den Härtemessungen gezeigt werden. Die Härte nahm mit steigendem Laves-Phasenanteil zu.

Die metallographische Proben- und Schliﬀpräparation der Proben war mit einer Standard-Prozedur für Cr-haltige Stähle keine Schwierigkeit. Mit diesem gängigen metallographischen Verfahren wurden gute Resultate erzielt. Die Untersuchung mit dem REM lieferte Informationen über das Gefüge und die Struktur der Versuchslegierungen. Die REM-Aufnahmen zeigten den steigenden Anteil an Laves-Phase mit steigendem Ta- bzw. Al-Gehalt.

Die XRD-Messung der Proben war bei diesem wenig bekannten System (Fe-Al-Cr-Ta) nicht aussagekräftig. Die Bestimmung der Phasenanteil mittels *Rietveld-Analyse* war aufgrund des Gussgefüge (Textur und große Körner) und der aus diesem Grund schlechten Messergebnissen nicht möglich. Es ist daher zu empfehlen, XRD-Untersuchungen an pulverförmigen Proben durchzuführen und mit einer entsprechenden Menge an Probenmaterial die Ergebnisse statistisch abzusichern.

Der untersuchte Verfestigungsmechanismus, also die Verstärkung der ferritischen Matrix mit Laves-Phasen, bringt für die Anwendung im Hochtemperaturbereich noch ungelöste Herausforderungen mit sich.

7.1. Legierungskonzept

Nach einer Literaturstudie und der Untersuchung der zur Verfügung gestellten Proben zeigt sich, dass bei der Verfestigung der Matrix mit inkohärenten Laves-Phasen auch Herausforderungen auftreten. Der steigende Anteil an Laves-Phase bewirkt einen Anstieg der Sprödigkeit und auch die Erhöhung der BDTT in einen Temperaturbereich von bis zu 900 °C. Das Kriechverhalten kann daher nicht signifikant verbessert werden.

Weitere Verfestigungsmechanismen (siehe **Abschnitt 3**) bieten alternative Konzepte um für das System Fe-Al die gewünschten Hochtemperatureigenschaften zu erreichen. Interessant wäre vor allem eine durch Ti stabilisierte DO_3 ($L2_1$) Matrix, mit kohärenten NiAl-Ausscheidungen zur zusätzlichen Steigerung der Kriechbeständigkeit. Eine weitere Option wäre auch eine Kombination aus Laves-Phasen und kohärenter Ausscheidungen.

8. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, das Potential eines ferritischen Werkstoffs für Hochtemperaturanwendungen abzuschätzen und erste metallographische Untersuchungen an den von der *MTU Aero Engines AG* zur Verfügung gestellten Versuchslegierungen durchzuführen. Zu Beginn wurde eine umfangreiche Literaturstudie durchgeführt. Die Basis der Versuchslegierungen ist Fe-Al, ein bekannte und in den letzten Jahren immer intensiver beforschte Werkstoffklasse. Zu den großen Vorteilen zählen neben der guten Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit, vor allem bei höheren Temperaturen, auch die hervorragenden Eigenschaften in Bezug auf Wärmeleitfähigkeit und Wärmeausdehnung. Dem entgegen steht die offene Kristallstruktur des Ferrits. Kubisch-raumzentrierte Gitter zeigen typischerweise höhere Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu kfz Gittern, bei gleicher homologen Temperatur. Dies ist der Grund, weswegen diese Werkstoffklasse ab Temperaturen von ca. 400 °C kaum zum Einsatz kommt.

Die grundlegend möglichen Verfestigungsmechanismen wurden in der Literaturrecherche beleuchtet. Neben der bekannten Mischkristallverfestigung wurden auch die Verfestigung durch Ausscheidungen (kohärent und inkohärent) sowie auch die Bildung von Karbiden, intermetallischen Phasen und Ordnungsphasen betrachtet. Da im vorliegenden Versuchsmaterial zur Verstärkung der ferritischen Matrix die Bildung von Laves-Phasen gewählt wurde, bildete dies den Schwerpunkt der Literaturstudie. Diese intermetallische Klasse bildet mit mehr als 1400 bekannten Verbindungen einen der größten Vertreter intermetallischer Phasen. Sie weisen einen gemischten Bindungscharakter auf (metallisch, kovalent und ionisch) und zeigen sehr sprödes Verhalten. Die Umformbarkeit ist bei Raumtemperatur kaum bis gar nicht gegeben. Da Laves-Phasen eine sehr hohe Warmfestigkeit aufweisen, ist die Idee der Verstärkung einer ferritischen Matrix für Hochtemperaturanwendungen mit dieser Verbindung naheliegend.

Bei den Versuchslegierungen wurde das System Fe-Al-Cr-Ta herangezogen, wobei Cr als zusätzlicher Oxidationsschutz dienen sollte und Ta zur Bildung der Laves-Phase zulegiert wurde. Bei der Literaturstudie zeigte der Vergleich verschiedener Laves-Phasen miteinander vor allem, dass TaFe₂ die besten Eigenschaften in Bezug auf Festigkeit und die damit erwartete Kriechbeständigkeit hat. Des Weiteren hat TaFe₂ auch den höchsten Schmelzpunkt aller miteinander verglichenen Laves-Phasen.

Chrom weist ein kfz Gitter auf, welches die ferritische Struktur stabilisieren sollte. Mit thermodynamischen Berechnungen, unter Zuhilfenahme der Software *Thermo-Calc*[®], sollte dies bestätigt werden. Für das System Fe-Al-Ta-Cr standen keine speziell ausgewiesenen Datenbanken zur Verfügung. Es traten schon bei der Simulation des binären Systems Fe-Al erhebliche Schwierigkeiten auf. Die SSOL2 Datenbank lieferte zwar verwertbare Resultate für

geringe Al-Gehalte, allerdings konnte die Existenzgrenze zwischen geordneten und ungeordneten Strukturen sowie auch die magnetische Transformation nicht berechnet werden. Die Wirkungsweise von Cr auf dieses System wurde ebenfalls simuliert, die Ergebnisse sind allerdings nicht eindeutig.

Eine qualitative EDX-Analyse bei der REM-Untersuchung gab Aufschluss über die chemischen Elemente der verschiedenen Phasen im Gefüge. Neben der Matrix und möglicher Laves-Phase bzw. Ta-reicher Phase wurden auch immer wieder nichtmetallische Einschlüsse und auch nicht aufgelöste Ta-reiche Teilchen gefunden. Da über die Herstellbedingungen der Proben nichts bekannt war, kann ein Einbringen dieser Verunreinigungen beim Abguss oder Erschmelzen der Proben nicht ausgeschlossen werden. In welcher Form das Ta in die Legierungen eingebracht wurde, ist nicht bekannt. Bei der Auswertung der Gefügeuntersuchung konnte eine falsche Probenkennzeichnung aufgezeigt werden, eine Wiederholungsprobe lieferte Abhilfe.

Härtmessungen nach Vickers zeigten das erwartete Verhalten der Legierungen. Je höher der Anteil der Laves-Phase ist, desto härter ist der Werkstoff. Im Zuge dieser Messungen wurde auch der starke Einfluss des Al gezeigt. Neben dem Ta-Gehalt (gegenläufig zum Fe-Gehalt) wurde auch der Al-Gehalt variiert. Bei gleichem Ta-Gehalt (10 at.%) in den Legierungen 2 und 4 war Legierung 4 aufgrund des höheren Al-Gehalts (27 at. %) viel härter als Legierung 2 mit nur 7 at.% Al.

Den Abschluss der experimentellen Tätigkeit bildete eine XRD-Messung. Neben einer qualitativen Analyse der vorliegenden Phasen wurde auch eine Phasenanalyse nach *Rietveld* gemacht. Die vorhandene Gusstextur aufgrund der Herstellung und eine schlechte Statistik wegen der geringen Anzahl an Proben ließen keine quantifizierbare Auswertung mit *Rietveld-Analyse* zu. Qualitativ konnten Laves-Phasen nachgewiesen werden, wobei vermutet werden kann, dass die Laves-Phase $TaFe_2$ in den Versuchslegierungen vorzugsweise vorlag. Eine Unterscheidung zwischen der geordneten (B2, DO_3 bzw. $L2_1$) und ungeordneten (A2) Struktur war aber nicht möglich.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Palm, "Concepts derived from phase diagram studies for the strengthening of Fe-Al-based alloys," *Intermetallics*, vol. 13, pp. 1286–1295, 2005.
- [2] G. Pasche, "Interaction between liquid aluminium and solid iron. Al-rich intermetallics formation PAR," vol. 6044, 2013.
- [3] "Crystal Structure." [Online]. Available: http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/Structure.html.
- [4] J. Herrmann, G. Inden, and G. Sauthoff, "Deformation behaviour of iron-rich iron-aluminium alloys at high temperatures," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 11, pp. 3233–3242, 2003.
- [5] F. Stein, A. Schneider, and G. Frommeyer, "Flow stress anomaly and order-disorder transitions in Fe₃Al-based Fe-Al-Ti-X alloys with X=V, Cr, Nb, or Mo," *Intermetallics*, vol. 11, no. 1, pp. 71–82, 2003.
- [6] M. Eumann, M. Palm, and G. Sauthoff, "Alloys based on Fe₃Al or FeAl with strengthening Mo₃Al precipitates," *Intermetallics*, vol. 12, no. 6, pp. 625–633, 2004.
- [7] M. Palm and G. Inden, "Experimental determination of phase equilibria in the Fe-Al-C system," *Intermetallics*, vol. 3, no. 6, pp. 443–454, 1995.
- [8] C. Stallybrass, A. Schneider, and G. Sauthoff, "The strengthening effect of (Ni,Fe)Al precipitates on the mechanical properties at high temperatures of ferritic Fe-Al-Ni-Cr alloys," *Intermetallics*, vol. 13, pp. 1263–1268, 2005.
- [9] I. Chumak, K. W. Richter, and H. Ipser, "Isothermal sections in the (Fe, Ni)-rich part of the Fe-Ni-Al phase diagram," *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 29, no. 4, pp. 300–304, 2008.
- [10] C. Stallybrass and G. Sauthoff, "Ferritic Fe-Al-Ni-Cr alloys with coherent precipitates for high-temperature applications," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 387–389, pp. 985–990, 2004.
- [11] L. Anthony and B. Fultz, "Effects of early transition metal solutes on the D0₃-B2 critical temperature of Fe₃Al," *Acta Metall. Mater.*, vol. 43, no. 10, pp. 3885–3891, 1995.
- [12] M. Palm and G. Sauthoff, "Deformation behaviour and oxidation resistance of single-phase and two-phase L2₁-ordered Fe-Al-Ti alloys," *Intermetallics*, vol. 12, pp. 1345–1359, 2004.

- [13] F. Stein, M. Palm, and G. Sauthoff, "Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability," *Intermetallics*, vol. 12, pp. 713–720, 2004.
- [14] Y. Kitano, M. Takata, and Y. Komura, "High resolution electron microscopy of partial dislocations in the Laves phase structure," *J. Microscopy*, vol. 142, no. 2, p. 181, 186AD.
- [15] H. Czichos and M. Hennecke, *Hütte - Das Ingenieurwissen*, 33. Auflag. Springer Berlin Heidelberg New York, 2008.
- [16] D. D. Risanti and G. Sauthoff, "Microstructures and mechanical properties of Fe-Al-Ta alloys with strengthening Laves phase," *Intermetallics*, vol. 19, no. 11, pp. 1727–1736, 2011.
- [17] D. D. Risanti and G. Sauthoff, "Strengthening of iron aluminide alloys by atomic ordering and Laves phase precipitation for high-temperature applications," *Intermetallics*, vol. 13, pp. 1313–1321, 2005.
- [18] D. Risanti, J. Deges, L. Falat, S. Kobayashi, J. Konrad, M. Palm, B. Pöter, a. Schneider, C. Stallybrass, and F. Stein, "Dependence of the brittle-to-ductile transition temperature (BDTT) on the Al content of Fe-Al alloys," *Intermetallics*, vol. 13, no. 12, pp. 1337–1342, 2005.
- [19] D. G. Morris, M. A. Muñoz-Morris, and C. Baudin, "The high-temperature strength of some Fe₃Al alloys," *Acta Mater.*, vol. 52, no. 9, pp. 2827–2836, 2004.
- [20] D. G. Morris and M. A. Muñoz-Morris, "Development of creep-resistant iron aluminides," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 462, no. 1–2, pp. 45–52, 2007.
- [21] R. Sundar, T. Kutty, and D. Sastry, "Hot hardness and creep of Fe₃Al-based alloys," *Intermetallics*, vol. 8, pp. 427–437, 2000.
- [22] P. Hanus, E. Bartsch, M. Palm, R. Krein, K. Bauer-Partenheimer, and P. Janschek, "Mechanical properties of a forged Fe-25Al-2Ta steam turbine blade," *Intermetallics*, vol. 18, no. 7, pp. 1379–1384, 2010.
- [23] M. Palm, "Phase equilibria in the Fe corner of the Fe-Al-Nb system between 800 and 1150 °C," *J. Alloys Compd.*, vol. 475, no. 1–2, pp. 173–177, 2009.
- [24] F. Stein, M. Palm, and G. Sauthoff, "Mechanical properties and oxidation behaviour of two-phase iron aluminium alloys with Zr(Fe,Al)₂ Laves phase or Zr(Fe,Al)₁₂ τ₁ phase," *Intermetallics*, vol. 13, pp. 1275–1285, 2005.
- [25] A. Wasilkowska, M. Bartsch, F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff, and U. Messerschmidt, "Plastic deformation of Fe-Al polycrystals strengthened with Zr-containing Laves phases Part I. Mechanical properties," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 381, pp. 1–15, 2004.

-
- [26] A. Von Keitz and G. Sauthoff, "Laves phases for high temperatures—Part II: Stability and mechanical properties," *Intermetallics*, vol. 10, no. 5, pp. 497–510, 2002.
- [27] G. Sauthoff, "Multiphase intermetallic alloys for structural applications," *Intermetallics*, vol. 8, pp. 1101–1109, 2000.
- [28] T. S. Ab, S. T. Park, and Thermo-calc, "Thermo-Calc," *Thermo-calc*, 2006.
- [29] "Thermo-Calc." [Online]. Available: <http://www.thermocalc.com/products-services/software/thermo-calc/>. [Accessed: 01-Sep-2015].
- [30] Bruker, "The next era in phase analysis Phase analysis workflow." .